

УДК 538.971 + 539.2:661.666

ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДсорбЦИИ ЛИТИЯ НА ВНЕШНЕЙ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКИ (7,7)

С.А. Созыкин, В.П. Бескачко

Изучаются закономерности структурообразования в комплексах $\text{Li}@УНТ$, возникающих при внешней адсорбции лития на поверхности углеродных нанотрубок - перспективного материала для электродов литиевых аккумуляторов нового поколения. Методом компьютерного моделирования из первых принципов рассматриваются процесс последовательного (атом за атомом) заселения поверхности УНТ (7,7) атомами лития и возникающие на каждом шаге этого процесса равновесные конфигурации комплексов. Моделировался фрагмент нанотрубки, содержащий 112 атомов углерода и до 50 атомов лития. Оказалось, что процесс заселения происходит в два этапа. При малых концентрациях ($c_{\text{Li}} \leq 8-9$ ат %) каждый атом Li переносит на трубку заряд порядка заряда электрона, и образовавшиеся ионы лития распределяются по поверхности трубки на возможно больших расстояниях друг от друга вследствие кулоновского отталкивания. При $9 \leq c_{\text{Li}} \leq 30$ ат % существенным становится химическое взаимодействие между атомами Li , ведущее к образованию структур, подобных свободным тримерам и тетрамерам лития.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, адсорбция, литий, компьютерное моделирование, литий-ионные батареи.

Введение

Появление в начале 90-х годов литий-ионных перезаряжаемых источников тока (аккумуляторов), обладающих малым весом, размерами и высокой плотностью запасенной энергии, послужило мощным стимулом для развития мобильных электронных устройств: телефонов, ноутбуков, плееров и т.п. В настоящее время интенсивно исследуются возможности создания мощных литий-ионных аккумуляторов, перспективных для использования в силовых установках на транспорте, а также в электрических сетях для оптимизации режимов генераторов при суточных колебаниях потребления энергии. Достижение требуемых для этого параметров аккумуляторов упирается в создание для них электродных материалов, способных накапливать большой электрический заряд, выдерживать множество циклов зарядки и разрядки большими токами. По ряду параметров (плотность запасенной энергии, вес и размеры) наилучшим материалом для анода был бы металлический литий, если бы не проблемы с безопасностью таких источников – угрозой внутреннего короткого замыкания и взрыва батареи вследствие роста дендритов лития в процессах циклической зарядки. Этой

опасности удалось избежать, используя вместо лития матрицы на основе углерода. Такие материалы обладают способностью обратимо адсорбировать и десорбировать ионы лития при низких значениях электрохимических потенциалов и помимо безопасности имеют преимущество в виде большого числа циклов перезарядки до потери работоспособности. Наиболее доступный, хорошо исследованный и широко используемый теперь материал такого рода – графит. За эти достоинства графита, однако, пришлось расплачиваться относительно невысокой предельной удельной емкостью батареи, 372 мА/г, соответствующей образованию на аноде интеркалированного соединения LiC_6 . В обзоре [1] суммированы результаты исследований интеркаляции лития в различные (натуральные и искусственные) углеродные материалы, полученные к началу 2000-х годов.

Новая область для поиска перспективных анодных материалов возникла после открытия новой низкоразмерной формы углерода – углеродных нанотрубок (УНТ). Интерес к ним как электродным материалам обусловлен комплексом их выдающихся свойств: высокой электропроводностью, механической прочностью, предельно развитой поверхностью, которые позволяют надеяться на повышение электрической емкости, плотности запасенной энергии, силы разрядного тока и времени жизни литий-ионных батарей. Известны опытные и теоретические данные, указывающие, что использование УНТ вместо графита может повысить литиевую емкость анода почти в три раза – от состава, отвечающего соединению LiC_6 , до состава Li_3C_6 [2,3]. В последнее время сделаны новые попытки повысить служебные свойства анодов батарей за счет использования углеродных нанотрубок: использовать комплексы УНТ+кусочки графена, полученные в процессе отшелушивания многостенной трубки [4], создать пленочные аноды для гибких пленочных батарей [5]. В материалах для катодов предлагается использовать композиты из УНТ в матрице на основе литий-кобальт фосфата [6] или серы [7] с повышенной электропроводностью, прочностью и барьером для растворения полисульфидов.

В то же время закономерности сорбции лития углеродными нанотрубками сейчас изучены недостаточно для того, чтобы сознательно проектировать источники тока обсуждаемого вида. Относительно хорошо изучен случай внутренней адсорбции, для которого выявлены принципы структурообразования и оценены энергетические параметры эндоэдральных комплексов УНТ, возникающих при последовательном заполнении литием внутренней полости нанотрубок [8]. Закономерности внешней адсорбции изучены плохо: известны результаты только при малом (~ 1 ат. %) [9, 10] или умеренном (~4 ат. %) содержании лития и в конфигурациях, согласованных с симметрией трубки [11]. Последнее относится и к работе [Zhao], где сразу был рассмотрен случай предельно больших концентраций лития. Исключением, пожалуй, является работа [12], где рассматривались экзоэд-

ральные комплексы УНТ@Li с содержанием лития от минимального до предельного, отвечающего составу LiC_2 . Однако, ее результаты не вполне надежны ввиду того, что: 1) использовалась слишком малая модель УНТ (12 атомов углерода), 2) не принималась во внимание релаксация каркаса трубки при последовательном заселении ее поверхности атомами лития, 3) рассматривалась трубка (3,3) имеющая предельно большую кривизну поверхности, еще совместимую с устойчивостью такой структуры. Последнее обстоятельство делает сомнительной также полезность полученных результатов в смысле возможности их экстраполяции на случаи, представляющие практический интерес.

В настоящей работе с помощью *ab initio* методов компьютерного моделирования делается попытка получить более надежные и полезные для приложений данные о внешней адсорбции лития на поверхности УНТ в процессе ее последовательного, атом за атомом, заполнения.

Модель и методика расчетов

Для *ab initio* расчетов электронной структуры и строения комплексов УНТ@Li использовались средства, реализованные в пакете SIESTA [13]: метод функционала электронной плотности и метод псевдопотенциала, базирующийся на линейных комбинациях атомоподобных орбиталей (ЛКАО). Обменно-корреляционный функционал выбирался в форме Каперлея-Алдера (приближение локальной плотности), а в качестве базиса использовался поляризационный базисный набор DZP. Все расчеты проводились на кластере Торнадо Южно-Уральского государственного университета [14].

Моделируемый фрагмент УНТ (7,7) содержал 112 атомов углерода и имел длину 0,98 нм. На внешней его поверхности последовательно размещались $n=1 \div 13, 38, 39, 42, 45, 48$ или 51 атомов лития. Для каждого n выполнялась оптимизация геометрии комплекса по методу сопряженных градиентов и определялись механически равновесные конфигурации системы. При тех же параметрах расчета (размерах расчетной области, критериях сходимости, базисе и пр.) вычислялись также полные энергии фрагмента чистой трубки и изолированного атома лития, необходимые для оценки энергии образования комплексов.

Для аттестации выбранного метода и параметров моделирования мы рассмотрели хорошо изученный случай адсорбции на внешней поверхности УНТ одного атома лития. Геометрия таких комплексов обсуждалась в ряде работ, например, в [9, 10, 12, 15]. Все авторы согласны в том, что энергетически наиболее выгодным является расположение атома лития над центром шестиугольника углеродного каркаса нанотрубки. В то же время расстояние от этого атома до стенки нанотрубки колеблется в интервале от 0,16 нм до 0,21 нм: 0,17 нм [15] (УНТ (12,0)), 0,16 нм [9] (УНТ (5,5)), 0,18 нм [10] (УНТ (4,4)), 0,18 нм [12] (УНТ (3,3)), 0,21 нм [16] (УНТ (5,5)).

По нашим расчетам для УНТ (7,7) эта величина составляет 0,20 нм. Возможно, эта величина зависит от радиуса кривизны нанотрубки, но деталей этой зависимости на основе анализа имеющихся работ установить не удастся.

Результаты и их обсуждение

Расчеты показывают, что для каждой концентрации лития существует несколько равновесных конфигураций атомов Li, отличающихся энергией. Можно заметить, что если из этих конфигураций выбрать энергетически наиболее выгодную, тогда оказывается, что в ней атомы лития стремятся расположиться подалеже друг от друга. Причиной для этого является, по-видимому, кулоновское отталкивание, поскольку адсорбция атома лития сопровождается переносом на трубку электрического заряда, почти равного заряду электрона, если концентрация лития не слишком велика. Прочие механически равновесные конфигурации, включающие малые расстояния Li-Li, обладают намного большей энергией. По мере роста содержания лития перенос заряда с каждого его атома уменьшается, но уменьшается также и среднее расстояние Li-Li. В результате в области больших концентраций ($n \approx 40$) вокруг трубки возникает тригональная «оболочка» из атомов лития. Среди последовательно рассмотренных нами комплексов случай $n = 45$ был последним, когда энергетически выгодным было образование однослойной цилиндрической оболочки из атомов лития. Для комплексов, содержащих 48 и 51 атом лития, за ее пределами оказывались 1 и 2 атома лития, соответственно. На рис. 1 показано строение экзоэдральных комплексов с 4 и 42 атомами лития.

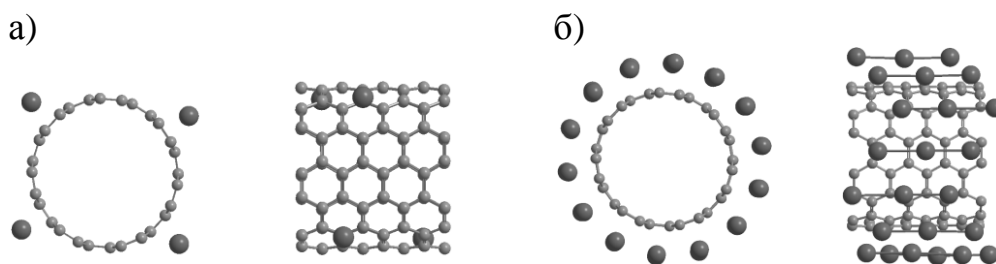


Рис. 1. Атомная структура комплексов углеродной нанотрубки с а) 4 и б) 42 атомами лития

Для того чтобы охарактеризовать полученные комплексы, мы рассчитали кратчайшие расстояния от атомов лития до атомов углерода и усреднили полученные значения при каждой концентрации лития. Результаты приведены на рис. 2. Видно, что при адсорбции от 1 до 8 атомов лития их расстояние до атомов С с ростом концентрации в среднем слегка уменьшается, а разброс этих расстояний – увеличивается. Последнее, видимо, свидетельствует об увеличении взаимного влияния этих атомов друг на друга.

В целом можно сказать, что расстояние Li-C слабо зависит от концентрации и можно считать, что атомы лития заполняют цилиндрическую поверхность, концентричную с осью трубки. Это совпадает с поведением лития во внутренней полости нанотрубки [8], где атомы лития также заполняют цилиндрическую поверхность, причем расстояния от атомов лития до стенки нанотрубки в процессе заполнения остается примерно равным таковому для одиночного адсорбированного атома.

Объемная фаза лития в интервале температур от $-193\text{ }^{\circ}\text{C}$ до точки плавления ($180,5\text{ }^{\circ}\text{C}$) имеет объемно-центрированную кубическую решетку с параметром элементарной ячейки $a = 0,349\text{ нм}$ и кратчайшим расстоянием между атомами $r_{\text{cr}}=0,152\text{ нм}$. В свободных димерах Li_2 расстояние между атомами составляет $r_{\text{d}}=0,26\text{ нм}$ [17]. Теоретические оценки [18] кратчайших расстояний в тримерах Li_3 и тетрамерах Li_4 показывают, что в зависимости от конфигурации (и метода расчета) они находятся в интервале $0,26\div 0,31\text{ нм}$. На рис. 3 показано, как в исследуемых комплексах изменяется кратчайшее расстояние R между атомами лития, усредненное по всем атомам в энергетически наиболее выгодной конфигурации, с ростом содержания лития, n . Начиная от $n = 2$ и до $n \approx 12$ зависимость $R(n)$ приближенно следует закону $R \sim 1/\sqrt{n}$, справедливому для среднего расстояния между n точками, статистически равномерно распределенными по поверхности фиксированной площади. Вплоть до $n = 9$ величина R превосходит любое из упомянутых выше расстояний, свойственных литию в молекулярном или конденсированном состояниях. Такие расстояния появляются, начиная с $n = 10$, а при $n > 12$ величина R достигает значения около $0,31\text{ нм}$ и дальше практически не изменяется до конца исследованного интервала n . Это значение примерно соответствует ряду теоретических предсказаний кратчайшего расстояния Li-Li в молекулах Li_3 и Li_4 [18]. Часто такие расстояния ожидаются для тримеров в виде правильных треугольников.

Если посмотреть на зависимость от n полного электрического заряда $Q_{\text{tr}}(n)$, перенесенного на трубку от адсорбированных атомов (рис. 4), можно заметить наличие особенностей в тех же местах, что и на зависимости $R(n)$. В конфигурациях с наименьшей энергией переносимый заряд линейно растет с увеличением n от $Q_{\text{tr}}(1)=0,955e$ до $Q_{\text{tr}}(8)=7,17e$ (см. рис. 4). Если величину $Q_{\text{tr}}(8)$ отнести к одному атому Li, $q_{\text{tr}}= Q_{\text{tr}}(8)/8$, тогда получим, что $q_{\text{tr}}=0,90e \approx Q_{\text{tr}}(1)$. То есть, при $n \leq 8$ каждый адсорбированный атом Li переносит на трубку примерно одинаковую величину заряда, почти равную заряду электрона. При $n = 9$ эта закономерность нарушается, а начиная с $n=10$ зависимость $Q_{\text{tr}}(n)$ вновь становится линейной, только теперь от каждого атома лития на трубку добавляется гораздо меньший заряд $q_{\text{tr}} = 0,3e$. При $n > 40$ перенесенный заряд $Q_{\text{tr}}(n)$, по-видимому, перестает зависеть от n , достигнув величины $15\text{--}16\text{ e}$.

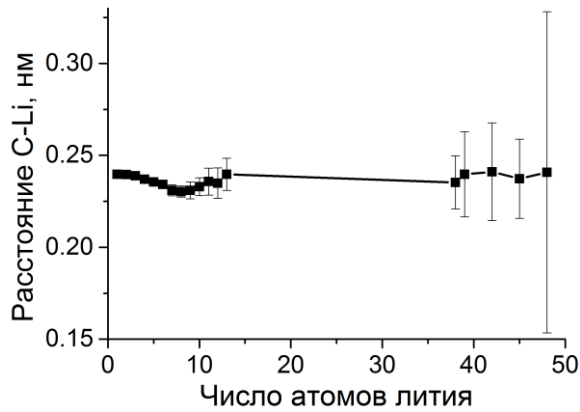


Рис. 2. Минимальное расстояние Li-C: среднее значение для каждой концентрации лития

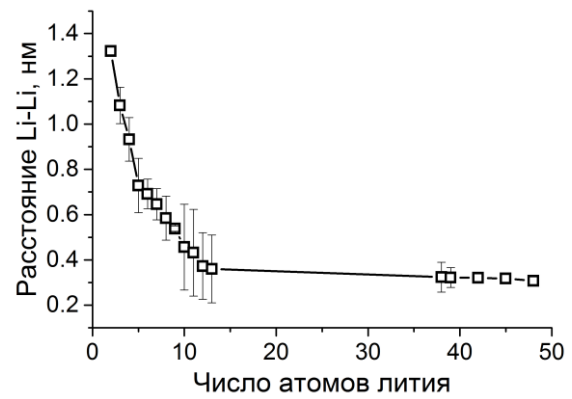


Рис. 3. Минимальное расстояние Li-Li: среднее значение для каждой концентрации лития

Для комплексов, отвечающих наименьшей энергии, были рассчитаны энергии их образования ($\Delta E(n)$). Под энергией образования здесь понимается разность полной энергии системы ($E_{nLi-(7,7)}$) и суммы полных энергий индивидуальной нанотрубки ($E_{(7,7)}$) и энергии n изолированных атомов лития (E_{Li}): $\Delta E(n) = E_{nLi-(7,7)} - (E_{(7,7)} + nE_{Li})$.

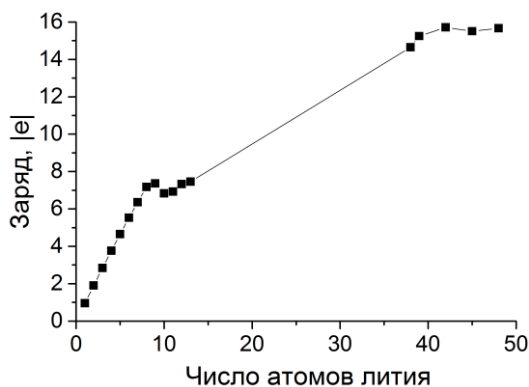


Рис. 4. Зависимость перенесенного на нанотрубку заряда от концентрации лития (атомов/элементарная ячейка)

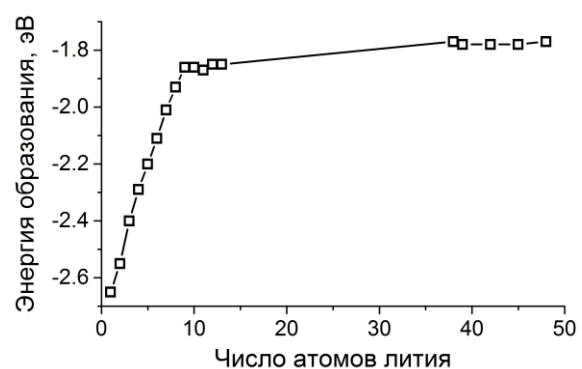


Рис. 5. Энергия образования комплексов CNT+nLi

Расчеты показывают, что при всех исследованных значениях n энергия $\Delta E(n) < 0$ и, следовательно, образование комплексов $nLi-(7,7)$ энергетически выгодно по сравнению с существованием системы независимых частиц «нанотрубка + n атомов лития». Зависимость от n удельной энергии образования комплекса, $\Delta E_0(n) = \Delta E(n)/n$, показана на рис. 5. Как видно, эта зависимость имеет те же особенности, что и показанные на предыдущем рисунке. В окрестности $n \approx 8-9$ резко уменьшается наклон линейной зависимости $\Delta E_0(n)$, а при $n > 40$ она, похоже, перестает зависеть от n вовсе.

Энергии образования комплексов с одним атомом лития на внешней поверхности, полученные по результатам *ab initio* расчетов, неоднократно сообщались в литературе: -2,05 [9], -0,51 [12], -1,20 [10], -0,87 [19]. Видно, что разброс значений в 3 раза превышает наиболее точный (по использованному методу расчета, но не методике) результат (-0,51 [12]). Наши результаты охватывают больший диапазон концентраций и, следовательно, позволяют лучше понять особенности процесса последовательной адсорбции лития на УНТ.

Результаты выполненных нами расчетов показывают, что адсорбция лития на внешней поверхности углеродной нанотрубки происходит в несколько этапов. На первом из них, когда содержание лития невелико, не превышает 6–7 ат. % ($n=8-9$), от каждого адсорбированного атома лития на трубку переносится заряд, почти равный заряду электрона. Образовавшиеся ионы лития распределяются по поверхности трубки как можно дальше друг от друга, стремясь минимизировать энергию кулоновского отталкивания между ними. Удельная энергия образования комплекса при этом линейно возрастает в зависимости от количества адсорбированных атомов и достигает значения -1,8–1,9 эВ/атом при $n=8-9$.

Второй этап заселения поверхности трубки литием начинается, когда содержание лития превысит 7–8 ат. % ($n > 9-10$). На этом этапе резко сокращается вклад каждого атома в переносимый на трубку заряд и энергию образования комплекса; между атомами лития появляются расстояния, ожидаемые для свободных тримеров и тетрамеров лития. Это свидетельствует о том, что при таких концентрациях в игру вступают химические взаимодействия атомов лития друг с другом.

При n в интервале от 40 до 50, по-видимому, исчерпывается возможность адсорбции лития на поверхности трубки в один слой и начинается процесс образования второго слоя или объемной фазы лития в виде пространственных кластеров. Вплоть до этого момента атомы лития заселяют цилиндрическую поверхность коаксиальную с трубкой. Ее радиус практически не зависит от содержания лития на трубке. Вблизи предельного заполнения первого слоя атомы адсорбированного лития образуют на упомянутой поверхности правильную тригональную решетку.

Библиографический список

1. Duclaux, L. Review of the doping of carbon nanotubes (multiwalled and single-walled) / L. Duclaux // Carbon. – 2002. – V. 40. – Pp. 1751–1764.
2. Gao, B. Electrochemical intercalation of single-walled carbon nanotubes with lithium / B. Gao, A. Kleinhammes, X.P. Tang, C. Bower, L. Fleming, Y. Wu, O. Zhou // Chemical Physics Letters. – 1999. – V. 307. – Pp. 153–157.
3. Zhao, J. First-Principles Study of Li-Intercalated Carbon Nanotube Ropes / J. Zhao, A. Buldum, J. Han, J. P. Lu // Phys. Rev. Lett. – 2000. – V. 85. – P. 170609.

4. Ye, M. Graphene-winged carbon nanotubes as high-performance lithium-ion batteries anode with super-long cycle life / M. Ye, C. Hu, L. Lv, L. Qu // *Journal of Power Sources*. – 2016. – V. 305. – Pp. 106–114.
5. Yoon, S. Carbon nanotube film anodes for flexible lithium ion batteries / S. Yoon, S. Lee, S. Kim, K.-W. Park, D. Cho, Y. Jeong // *Journal of Power Sources*. – 2015. – V. 279. – Pp. 495–501.
6. Kim, T.K. Multi-wall carbon nanotube-embedded lithium cobalt phosphate composites with reduced resistance for high-voltage lithium-ion batteries / T. K. Kim, C. S. Rustomji, H.-M. Cho, D. Chun, J.-Y. Jung, E. Caldwell, S. Jin // *Electronic Materials Letters*. – 2016. – V. 12. – Pp. 147–155.
7. Kong, W. Binder-free polymer encapsulated sulfur-carbon nanotube composite cathodes for high performance lithium batteries / W. Kong, L. Sun, Y. Wu, K. Jiang, Q. Li, J. Wang, S. Fan // *Carbon*. – 2016. – V. 96. – Pp. 1053–1059.
8. Zhao, M., Xia, Y., & Mei, L. (2005). Diffusion and condensation of lithium atoms in single-walled carbon nanotubes / M. Zhao, Y. Xia, L. Mei // *Phys Rev B*. – 2005. – V. 71. – P. 165413.
9. Khantha M. Interaction and concerted diffusion of lithium in a (5, 5) carbon nanotube / M. Khantha, N. A. Cordero, J. A. Alonso, M. Cawkwell, L. A. Girifalco // *Phys. Rev. B*. – 2008. – V. 78. – P. 115430.
10. Mpourmpakis, G. Theoretical study of alkaline metal cations in carbon nanotubes / G. Mpourmpakis, E. Tylianakis, D. Papanikolaou, G. Froudakis // *Reviews on Advanced Materials Science*. – 2006. – V. 11. – Pp. 92–97.
11. Liu, Y. (2004). First-principles study on lithium absorption in carbon nanotubes / Y. Liu, H. Yukawa, M. Morinaga // *Computational Materials Science*. – 2004. – V. 30. – Pp. 50–56.
12. Viridi, K.S. First-principle Investigation of Lithium Intercalation Behavior of a (3; 3) / K.S. Viridi, K. C. H. Kumar // *Materials Science Forum*. – 2013. – V. 736. – Pp. 27–31.
13. URL: <http://departments.icmab.es/leem/siesta/>.
14. URL: <http://supercomputer.susu.ru/>.
15. Senami, M. Theoretical study of adsorption of lithium atom on carbon nanotube / M. Senami, Y. Ikeda, A. Fukushima, A. Tachibana // *AIP ADVANCES*. – 2011. – V. 1. – P. 042106.
16. Meunier V. Ab Initio Investigations of Lithium Diffusion in Carbon Nanotube Systems / V. Meunier, J. Kephart, C. Roland, J. Bernholc // *Phys. Rev. Lett*. – 2002. – V. 88. – P. 075506.
17. Smirnov, B.M. Properties of dimers / B.M. Smirnov, A.S. Yatsenko // *Physics-Uspokhi*. – 1996. – V. 39. – Pp. 211–230.
18. Companion, A.L. A new diatomics-in-molecules study of Li₃ and Li₄ // *Chemical Physics Letters*. – 1978. – V. 56. – Pp. 500–502.
19. Liu, Y. Local electronic structure of lithium absorbed in carbon nanotubes / Y. Liu, H. Yukawa, M. Morinaga // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. – 2002. – V. 387. – Pp. 323–329.

[К содержанию](#)