However, one should note that, in spite of the fairly high absolute increase in the strength of the alloy (compared to the as-cast state), not a single one of the conditions of TCT met the requirement of GOST 2685-75, viz., $\sigma_{\rm u} \ge 160 \text{ N/mm}^2$. Correcting $\sigma_{\rm u}$ by Eq. (6), we obtained an estimate for the value of the ultimate tensile strength considering bending, i. e., σ_u^{bend} . It was determined (Table 1) that, after TCT of the alloy by the scheme $500 \leftrightarrow$ 20 °C σ_u^{bend} bend was greater than σ_u by 30,0–36,8 %, i. e., $\beta = 1.33$ in Eq. (6) and $\sigma_{n}^{\text{bend}} = 160-194 \text{ N/mm}^2$. Upon TCT by the scheme 550 \leftrightarrow 20 °C, σ_{u}^{bend} turned out to be greater than σ_u by 24,7–31,8 % (β = 1,296) and was equal to 139-186 N/mm 2. Thus, at lower T_u, the calculated values of σ_n^{bend} do meet the requirements of GOST 2685–75 ($\sigma_u \ge 160$ N/mm2). The legitimacy of the correction to σ_{μ} by considering the bending moment is supported by the results of investigation of the mechanical properties of standard cylindrical samples 12 mm in diameter cast from the AK12 alloy of the same composition in a vertical mold. Such samples after TCT by the scheme 500 \leftrightarrow 20 °C followed by water quenching had $\sigma_u = 210$ N/mm^2 .

Conclusions. The mechanical properties of samples of the AK12 alloy sectioned out of blades of helical boat propellers after TCT are higher in value than those for the as-cast samples. The highest values of σ_u were reached after TCT by the cheme 500 \leftrightarrow 20 °C (n = 3) followed by water quenching.

References

1. А. с. СССР 603695 Способ термической обработки алюминиевых сплавов / В. К. Федюкин, Б. Н. Подзоров, В. Н. Платонов, Б. М. Лапина. БИ. 1978. № 15.

2. Термоциклическая обработка металлических изделий. Л. : Наука, 1982.

3. Biront V. S., Anikina V. I. and Kovaleva A. A. Dilatometer analysis of structural transformations in the aluminium-silicon alloys during the thermo-cyclic processing // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. 2009. Vol. 2. № 4. P. 384–393.

4. Крушенко Г. Г., Балашов Б. А., Василенко З. А. Новая кокильная краска для отливок из алюминиевых сплавов// Литейное производство. 1995. № 6. С. 26.

5. Крушенко Г. Г., Торишлова С. И., Сычевник Н. Н. Зависимость свойств силумина от чистоты шихты // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1972. № 5. С. 124–125.

6. Колобнев И. Ф. Жаропрочность литейных алюминиевых сплавов. М. : Металлургия, 1973.

7. *Тихонов А. С.* Термоциклическая обработка сталей, сплавов и композиционных материалов. М. : Havka, 1984.

8. Горелик С. С., Биронт В. С., Заиграйкина Б. С. Влияние термоциклической обработки на структуру и свойства силуминов // Металловедение и термическая обработка металлов, 1983. № 5. С. 48–50.

9. Белавин А. Д., Подзоров Б. Н., Смагоринский М. Е. Высокотемпературная термоциклическая обработка порошкового силумина // Цветные металлы, 1984. № 7. С. 74–76.

10. Монин В. Н., Подзоров Б. Н., Казакевич Г. С. Структурные напряжения в алюминиево-кремниевых сплавах при термоциклической обработке // Цветные металлы, 1981. № 3. С. 79–80.

© Krushenko G. G., 2013

УДК 544.18, 538.91

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ АТОМОВ ЛИТИЯ НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУРАХ*

А. А. Кузубов, Н. С. Елисеева, А. С. Федоров, Д. А. Федоров, Л. В. Тихонова

Сибирский государственный аэрокосмический университет имени академика М. Ф. Решетнева Россия, 660014, г. Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31. E-mail: alex_xx@rambler.ru

Представлено теоретическое исследование различных углеродных наноструктур (фуллерены, buckygym, дефекты углеродных плоскостей) как потенциального материала для изготовления анодов в литий-ионных батареях. Рассмотрены процессы сорбции атомов и кластеров лития в объем и на поверхности данных материалов.

Ключевые слова: литий-ионные батареи, сорбция лития, углеродные наноструктуры, фуллерены, теория функционала плотности (DFT).

^{*} Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 2012-1.2.1-12-000-2004-2205.

THEORETICAL RESEARCH OF SORPTION OF ATOMS OF LITHIUM ON CARBON NANOSTRUCTURES

A. A. Kuzubov, N. S. Eliseeva, A. S. Fedorov, D. A. Fedorov, L. V. Tikhonova

Siberian State Aerospace University named after academician M. F. Reshetnev 31 "Krasnoyarskiy Rabochiy" prospect, Krasnoyarsk, 660014, Russia. E-mail: alex_xx@rambler.ru

In the work the authors present theoretical research of various carbon nanostructures (fullerenes, defects of the carbon planes) as potential material for production of anodes in lithium – ion batteries. Processes of sorption of atoms and lithium clusters in the volume and on the surfaces of these materials are considered as well.

Keywords: lithium-ion batteries, lithium sorption, carbon nanostructures, fullerenes, density functional theory (DFT).

Литий-ионные аккумуляторы в настоящее время являются самым перспективным источником энергии для портативной техники. Это связано с высоким уровнем удельных энергетических и мощностных характеристик, сохраняемостью и надежностью. В последнее время прилагаются большие усилия для улучшения их качеств: увеличения емкости и срока службы. В настоящее время анодным материалом для литий-ионных аккумуляторов является графит. Это связано с достаточно большим циклом жизни, изобилием и относительно низкой стоимостью материала. Тем не менее графитовый анод имеет недостатки, связанные с низкой плотностью энергии (375 мА·ч⁻¹) и безопасностью. Таким образом, наблюдается заинтересованность в развитии альтернативных анодных материалов с низкой стоимостью, повышенной безопасностью, высокой плотностью энергии и большим сроком службы [1-9].

В качестве материалов анода рассматривались и другие соединения углерода. Теоретическое исследование идеального Li-биграфена Li_xC_{64} (x = 1 ÷ 6) с укладками АαА и АαВ показало, что укладка АαА более стабильна. Общая энергия структуры уменьшается при увеличении х. По мере увеличения числа ионов лития биграфен с укладкой АаВ превращается в биграфен с укладкой АαА. Однако при этом было показано благоприятное действие вакансий углерода в биграфене АαА. Расположение лития вблизи вакансий энергетически выгоднее, чем на идеальной поверхности [10]. При этом структуры графена с атомами Li, расположенными над центром шестиугольников, по-прежнему стабильнее, чем с атомами Li над атомами углерода или над связями С-С [11]. Наблюдается благоприятное действие и других дефектов на адсорбцию лития. В работе [12] были проведены DFT-расчеты идеальной гексагональной поверхности и поверхностей с дефектами (дефект Стоуна-Вэльса, моновакансии, дивакансии). Энергия адсорбции для данных структур составляет 1,69 эВ, 1,94 эВ, 3,12 эВ и 2,36 эВ соответственно. Таким образом, искривление идеально плоской углеродной структуры приводит к увеличению стабильности адсорбционного комплекса с литием и, как следствие, его концентрации в анодном материале.

Поскольку фуллерен представляет собой искривленную поверхность содержащую 12 пятиугольников и 20 шестиугольников, он может стать альтернативой графиту. Взаимодействие лития с фуллереном достаточно активно моделировалось квантово-химическими методами [13-15]. В работе [13] атом лития помещался строго над одним из шестичленных колец в фуллерене. В расчетах в результате частичного переноса заряда от атомов Li к C₆₀ формировался фуллерид-анион. Энергия взаимодействия между фуллереном и литием, рассчитанная методом B3LYP, достаточно велика (1,52 эВ). Величина энергии показывает, что образование связи лития с фуллереном значительно выгоднее, чем образование кластеров лития вокруг C₆₀. При этом расстояние от Li до C₆₀ составляет ~2,3 Å, что сопоставимо с расстояниями между молекулами фуллерена в фуллерите (10 Å) и с размерами тетраэдрических и октаэдрических полостей (2,210 Å и 4,210 Å соответственно) и позволяет надеяться на возможность образования фуллеридов лития.

Большой интерес к исследованию фуллерена C_{60} и его интеркалированных соединений связан с возможностью этой молекулы полимеризоваться [16–20]. Полимерные формы C_{60} привлекают разнообразием кристаллических структур, интересными электронными, магнитными, оптическими и механическими свойствами. Фуллерены имеют высокое значение сродства к электрону (2,65 эВ). Свободные зоны проводимости, сформированные t_{1u} - и t_{1g} -орбиталями, могут принимать по 6 электронов [21]. Это дает фуллерену возможность принимать электроны лития.

Для фуллеридов лития Li_xC₆₀ возможен большой диапазон допирования (x = 1 \div 30). Li_xC₆₀ c x = 1 \div 28 были экспериментально получены в работах [22; 23] при высоком давлении и температуре. В образцах с x = 1, 4, 16 были обнаружены три фазы: тригональный (3R) 2D-полимер, тетрагональный (T) 2D-полимер и ГЦК-мономер. Электрическая проводимость при комнатной температуре для (LiC₆₀)_{НР} 3R 2D-полимера, (Li₄C₆₀)_{НР} Т 2D-полимера и (Li₁₆C₆₀)_{НР} ГЦК мономера составляет 1,8·10⁻⁴, 1,2·10⁻¹ и 6,4·10⁻¹ См/см соответственно [23]. Наиболее изученной является 2-D моноклинная фаза Li₄C₆₀ [16; 17]. Эта структура является первым примером полимеров фуллеренов со смешанным типом связей: с простыми С-С связями и с межфуллереновыми связями, образованными по типу [2+2] циклоприсоединения. Длины мостиковых С-С связей принимают значения 1,75 и 1,59 Å, которые являются несколько больше, чем типичные ковалентные. Изучение структурных свойств Li_4C_{60} методом рентгеновской дифракции показало, что она действительно имеет вид слоистой полимерной структуры с сильно выраженными анизотропными свойствами [16; 18; 20]. Однако при нагревании выше 460 К полимерная структура разрушается [19; 20].

Полимер Li₄C₆₀ имеет чрезвычайно высокую ионную проводимость (10⁻² См/см при комнатной температуре), при этом наблюдается частичный перенос заряда от Li к C₆₀ [19]. Высокая ионная проводимость обусловлена низкой энергией активации диффузии ионов Li⁺, которая составляет 0,2 эВ. При этом ширина запрещенной зоны для данного соединения велика (0,77 эВ), а наблюдаемая экспериментально остаточная проводимость не является внутренней электронной проводимостью и возникает, вероятно, из-за дефектов в структуре [24]. Таким образом, именно высокое сопротивление делает материалы на основе чистых фуллеренов малоперспективными. Однако при этом возможно использование комплексных электродов, которые представляют собой смесь фуллеренов с углеродными плоскостями или нанолентами.

Взаимодействие лития с кресловидными нанолентами и двумерным графеном гораздо ниже (1,70 и 1,55 эВ соответственно в LSDA-расчете и 1,04 и 1,20 эВ в РВЕ-расчете), чем с зигзагообразными нанолентами (энергия связи по краям нанотрубки составляет 2,27 – LSDA и 1,70 эВ – РВЕ). При смещении положения адсорбции от краев к центру зигзагообразной наноленты энергия связи уменьшается. Предполагается, что узкие графеновые наноленты будут идеальным вариантом для достижения адсорбции большой концентрации ионов лития [25].

Все вышеизложенное указывает на возможность создание композитных материалов на основе фуллеренов и углеродных плоскостей с существенно большей емкостью по литию, чем в существующих анодах.

Методы исследования. В настоящей работе исследования осуществлялись с помощью квантовохимического моделирования в лицензионном программном пакете VASP 5.3 (Vienna Ab-initio Simulation Package) [26-28] в рамках метода функционала плотности (DFT) [29; 30] с использованием базиса плоских волн и РАШ формализма [31; 32]. Вычисления проводились в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA) обменнокорреляционого функционала PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) с коррекцией Grimme, учитывающей ванндер-ваальсово взаимодействие [33]. Энергия обрезания плоских волн в расчетах равнялась 287 эВ. При моделировании всех исследуемых структур проводилась оптимизация геометрии до значения максимальных сил, действующих на атомы, равных 0,01 эB/Å.

Результаты и обсуждение. На первом этапе работы проводилось моделирование взаимодействия одиночного атома лития углеродными кластерами различного типа (рис. 1). Это было сделано для выявления эффекта влияния искажения углеродной плоскости на величину энергии сорбции. Искривление поверхности получалось при наличии в кластере одного семи- или пятиугольника. Для сравнения проводилось моделирование сорбции на плоском кластере, построенном только из шестиугольных колец. Для уменьшения граничного эффекта кластера центральный многоугольник (пяти-, семи- или шестиугольник) по периметру был окружен поясом двойных шестигранников, при этом атомы, расположенные на границах кластера, были связаны с атомами водорода для устранения влияния оборванных связей. Для случаев углеродных структур с пяти- и семиугольниками проводилось моделирование комплексов с координацией атома лития с различных сторон центрального многоугольника (рис. 1, $a, 6, e, \infty$).

Для исключения взаимодействия образов кластеров, находящихся в соседних ячейках в данных расчетах с периодическими условиями задавался вакуумный промежуток 15 Å вдоль каждого из направлений прямоугольной ячейки. Обратное пространство в данном случае содержало в себе только одну точку (г).

Энергия образования комплекса атома лития с углеродным кластером рассчитывалась по следующей формуле:

$$E = \frac{E_{\kappa nacrep-Li} - E_{\kappa nacrep} - nE_{Li}}{n},$$

где Е_{кластер-Li}, Е_{кластер}, Е_{Li} – соответственно полные энергии комплекса углеродной структуры с атомами лития, без атома лития и одного атома лития в элементарной ячейке его монокристалла наиболее стабильной фазы, n – число атомов лития в комплексе.

Согласно результатам расчетов (табл. 1) энергия образования комплекса с неискривленным кластером положительна, что говорит о невозможности его существования. В то же время экспериментальный факт образования карбида лития LiC6 объясняется, скорее всего, тем, что в подобных соединениях атомы лития взаимодействуют с двумя углеродными плоскостями, что должно уменьшать энергию образования связи. Наличие в кластере геометрических искажений за счет семи- или пятиугольников приводит к существенному понижению энергии образования комплекса. Наиболее энергетически выгодными являются соединения одиночного атома лития с углеродными структурами, включающими в себя пятиугольники. Таким образом, структурные искажения плоских наноструктур должно приводить к увеличению их сорбционной емкости по литию.

Таблица 1

Рассчитанные энергии образования комплекса
одиночного атома лития с углеродными кластерами

	Энергия образования комплекса, эВ		
	Внутренняя	Внешняя	
	сторона	сторона	
Пятиугольник	-1,202	-0,980	
Шестиугольник	0,456	-	
Семиугольник	-0,265	-0,260	

Еще одним типом дефектов, которые встречаются в sp²-гибридизованных модификациях углерода, является дефект Стоуна–Вэльса. Его сущность заключается в одновременном замещении четырех соседних шестиугольников на два пяти- и два семиугольника (рис. 2). Подобная замена не вызывает искажения плоскости, однако также может привести к изменению сорбционной активности углеродной структуры.



Рис. 1. Комплексы лития с углеродными кластерами; *a* – атом лития расположен с внешней стороны пятиугольника; *δ* – фронтальный вид комплекса, содержащего пятичленный цикл; *e* – атом лития расположен с внутренней стороны пятиугольника; *c* – атом лития координирован над шестиугольником; *d* – фронтальный вид комплекса, содержащего семичленный цикл; *e* – атом лития расположен с внешней стороны пятиугольника; *ж* – атом лития расположен с внутренней стороны пятиугольника; *м* – атом лития расположен с внутренней стороны пятиугольника; *м* – атом лития расположен с внутренней стороны пятиугольника

Моделирование взаимодействия одиночного атома лития с дефектом Стоуна–Вэльса проводилось двумя способами. В первом использовалась кластерная модель, включающая в себя два пяти- и два семиугольника, а также пояс из десяти шестиугольников расположенных вокруг дефекта (рис. 2, δ). В этом случае параметры расчетов целиком совпадали с кластерными расчетами, представленными выше. Во втором варианте проводился расчет 2D-периодической плоскости, представленной в виде суперячейки, построенной из 11×11 элементарных ячеек графена (рис. 2, a). Подобная структура содержала в себе один дефект Стоуна–Вэльса, что исключало взаимодействие де-

фектов в соседних периодически повторяющихся образах ячеек. Для отделения плоскостей, находящихся в соседних ячейках, в расчетах с периодическими условиями задавался вдоль нормали к плоскости вакуумный промежуток 15 Å, величина которого подбиралась исходя из предположения, что на данном расстоянии соседние плоскости не будут взаимодействовать друг с другом. Обратное пространство в первой зоне Брюллюэна автоматически разбивалось на сетку по схеме Монхорста-Пака, количество k-точек вдоль каждого из направлений составляло 2×2×1. Расчеты проводились для различных расположений атома лития над многоугольниками дефекта (пяти- и семиугольниками), а также и над ближайшими неэквивалентными шестиугольниками (рис. 2, положения 1, 2, 3). В случае периодической структуры дополнительно моделировалось положение лития над шестиугольником, находящимся во второй координационной сфере окружения относительно дефекта (рис. 2 А, положение 4). Для каждого комплекса вычислялась энергия образования по формуле (1). Результаты расчетов представлены в табл. 2. Анализируя зависимость стабильности комплекса от места локализации одиночного атома лития можно сделать вывод, что наиболее выгодными местами его координации будут дефекты. Несмотря на то, что дефект Стоуна-Вэльса не приводит к искажению углеродной плоскости, расположение лития над пятиугольником будет в подобных структурах предпочтительным. Наличие в наноструктуре подобного дефекта будет приводить и к стабилизации комплексов, в которых атом Li координируется над шестиугольниками. Однако эффект влияния семии пятиугольников является локальным, поскольку в структуре, в которой литий располагается над шестиугольником второй сферы окружения (положение 4), энергия образования опять становится положительной, как и для случая обычной углеродной плоскости, построенной из шестиугольников. Таким образом, существенное влияние семи- или пятиугольников на сорбционные способности углеродных sp^2 гибридизованных структур может проявляться только в случае их существенной концентрации. Подобными объектами могут оказаться углеродные материалы, содержащие молекулы фуллеренов или структуры, включающие в себя большое количество искаженных плоскостей - модифицированный графит, теоретической моделью которого может являться buckygym, предложенная в работе [34].

На следующем этапе работы изучалась сорбционная емкость фуллеренов. Первоначально проводились расчеты по определению наиболее выгодного места координации одиночного атома лития возле молекулы фуллерена. Параметры моделирования в данном случае были аналогичны параметрам для кластерных моделей.

Энергия образования комплекса лития с отдельной молекулой фуллерена, в случае когда атом лития располагается над шестиугольником, -0,2203 эВ. Положение одиночного атома лития над пятиугольником фуллерена менее выгодно -0,1478 эВ.

Таблица 2 Рассчитанные энергии образования комплекса одиночного атома лития с углеродными структурами, содержащие в себе дефект Стоуна–Вэльса

	Энергия образования комплекса, эВ	
	Кластерная	Периодическая
	модель	модель
Семиугольник	-0,281	-0,253
Пятиугольник	-0,156	-0,450
Шестиугольник, положение 1	0,048	-0,226
Шестиугольник, положение 2	-0,111	-0,382
Шестиугольник, положение 3	0,058	-0,019
Шестиугольник, положение 4		0,049



Рис. 2. Комплексы лития с углеродными кластерами, содержащими дефект Стоуна–Вэльса: *a* – периодическая модель; *б* – кластерная модель

Далее оценивалась потенциальная емкость фуллерита, который представляет собой молекулярный кристалл, в узлах решетки которого находятся молекулы фуллерена. При нормальных условиях молекулы фуллерена образуют гранецентрированную кубическую кристаллическую решётку. Поскольку в фуллерите молекулы связаны между собой Ван-дер-Ваальсовыми силами, в кристалле существуют достаточно большие полости, в которых могут координироваться атомы или кластеры примесей. При моделировании фуллерита и композитного материала с литием на его основе помимо оптимизации геометрии соединения дополнительно проводилась процедура оптимизации объема элементарной ячейки. Ее сущность заключалась в варьировании векторов трансляции ячейки с целью нахождения объема, соответствующего минимуму энергии системы. В ходе применения подобной методики для фуллерита был получен период ГЦК-решетки, равный 14,4 Å, что хорошо согласуется с экспериментальным значением (~14,2 Å). Поскольку при моделировании фуллерита и его композитов с литием проводился расчет периодических структур, применялось разбиение обратного пространства в первой зоне Брюллюэна на сетку по схеме Монхорста-Пака 2×2×2. Расчет энергии образования композита проводился по формуле, аналогичной формуле (1). Увеличение числа атомов лития в композите проводилось последовательно путем их добавления в оптимизированную структуру с предыдущим значением концентрации. Кроме того, рассчитывалось несколько возможных мест координации лития, после чего для последующего анализа выбиралось соединение с минимальной энергией. Результаты моделирования представлены в табл. 3.

Согласно полученным данным энергия образования композита литий/фуллерит остается отрицательной в достаточно широком интервале концентраций. При этом по мере увеличения количества сорбируемых атомов в элементарной ячейки фуллерита происходит последовательное увеличение энергии образования. Это связано с тем, что в процессе взаимодействия лития с фуллереном происходит переход электрона с атома щелочного металла на углеродную структуру [13]. Поэтому увеличение энергии связано с электростатическим отталкиванием положительно заряженных литиев. Помимо увеличения энергии одновременно происходит и увеличение размеров элементарной ячейки. При увеличении числа атомов лития до 40 объем моделируемой системы увеличился на 80 %, что, скорее всего, должно приводить к необратимой деградации материала анода батареи. Таким образом, наибольшая массовая доля лития в композите может, согласно нашим расчетам достигать 0,28, что существенно выше, чем содержание лития в карбиде LiC₆, который является основой современных анодов литий-ионных батарей.

Таблица 3

Энергии образования соединения, массовая доля лития и изменение объема элементарной ячейки для композита литий/фуллерит с различным количеством атомов лития в системе

Число ато-	Массовая	Энергия	Относи-
мов лития в	доля лития	образования	тельное
системе	в композите	комплекса,	изменение
		эВ	объема
4	0,037	-1,508	0,038
12	0,104	-0,987	0,017
16	0,135	-0,771	0,073
24	0,189	-0,534	0,251
28	0,214	-0,452	0,309
30	0,226	-0,424	0,341
32	0,237	-0,390	0,349
34	0,248	-0,356	0,388
36	0,259	-0,338	0,447
40	0,280	-0,297	0,852

Далее в работе проводилось исследование сорбционной емкости по литию углеродной структуры buckygym, которая является моделью вспененного графита (рис. 3). Она представляет собой аналог фуллерена C_{60} с отрицательно искривленной поверхностью, что достигается посредством замены углеродных пятиугольников на семиугольники. Вискудут – периодическая структура с гранецентрированной кубической решеткой, элементарная ячейка которой содержит в себе 168 атомов и соответствует пространственной группе симметрии Fd3. При моделировании buckygym и его композитов с литием прово-

Таблица 4

дился расчет с разбиением обратного пространства в первой зоне Брюллюэна на сетку по схеме Монхорста-Пака 2×2×2. Энергия образования композита вычислялась по формуле, аналогичной формуле (1). Как и в случае фуллерита, для структуры buckygym и его соединений с литием проводилась процедура оптимизации объема ячейки.



Рис. 3. Суперячейка buckygym, состоящая из 3×3×3 элементарных ячеек: *а* – вид со стороны поверхности (100); *б* – вид со стороны поверхности (001)

Полученная в ходе расчетов энергия образования композита (табл. 4) указывает на возможность получения подобного соединения. При этом согласно результатам моделирования объем элементарной ячейки, в отличие от фуллерита, меняется незначительно (для представленных концентраций менее 4 %). Это объясняется строением исходной углеродной структуры, которая имеет достаточно большую, к тому же искривленную поверхность, с высоким содержанием семичленных колец. Кроме того, геометрия структуры предполагает наличие в ней объемных полостей. Все эти факторы позволяют говорить о возможности образования композитного материала литий/ buckyдут, с высоким содержанием лития (~20 %). Это говорит о возможности использования модифицированного графита в качестве эффективного материала для анодов в литий-ионных батареях.

В ходе работы с помощью DFT-расчетов проведена оценка перспективности применения композитов литий/фуллерит и литий/buckygym как анодных материалов при изготовлении литий-ионных аккумуляторов. Было показано, что наличие в углеродных структурах пяти- или семиугольников приводит к увеличению ее сорбционной емкости. Предельным случаем подобных модифицированных углеродных объектов являются фуллерит и buckygym, в которых при образовании композита массовая доля лития может составить более 20 %.

Энергия образования соединения, массовая доля лития
и изменение объема элементарной ячейки
для композита литий/buckygym с различным
количеством атомов лития в системе

Число	Массовая	Энергия	Относительное
атомов	доля лития в	образования	изменение объе-
лития в	композите	комплекса,	ма
системе		эВ	
36	0,111	-0,286	-0,013
40	0,122	-0,317	0,007
46	0,138	-0,331	0,007
50	0,148	-0,328	0,007
56	0,163	-0,333	0,028
60	0,172	-0,351	0,007
66	0,186	-0,334	0,012
70	0,196	-0,324	0,017
76	0,209	-0,325	0,035

Авторы выражают благодарность Институту компьютерного моделирования СО РАН (Красноярск), Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН (Москва), компьютерному центру СФУ, а также НИВЦ МГУ Лаборатории параллельных информационных технологий (система СКИФ МГУ «Чебышев») за предоставление возможности использования вычислительных кластеров, на которых были проведены все расчеты.

Библиографические ссылки

1. *Scrosati B*. Recent advances in lithium ion battery materials // Electrochimica Acta. 2000. Vol. 45. P. 2461–2466.

2. *Yazami R*. From Rome to Como: 20 years of active research on carbon-based electrodes for lithium batteries at INP-Grenoble // Journal of Power Sources. 2001. Vol. 97. P. 33–38.

3. Львов А. Л. Литиевые химические источники тока // Соросовский образовательный журнал. 2001. Т. 7. № 3. С. 45–51.

4. Кулова Т. Л., Никольская Н. Ф., Скундин А. М. Необратимые процессы при интеркаляции лития в графит: образование пассивной пленки // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 5. С. 602–608.

5. *Scrosati B., Garche J.* Lithium batteries: Status, prospects and future // Journal of Power Sources. 2010. Vol. 195. P. 2419–2430.

6. *Wei-Jun Zhang*. A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries // Journal of Power Sources. 2011. Vol. 196. P. 13–24.

7. Reality and Future of Rechargeable Lithium Batteries / *H. Tao, Z. Feng, H. Liu, X. Kan, P. Chen* // The Open Materials Science Journal. 2011. Vol. 5. P. 204– 214.

8. *Charles de las Casas, Wenzhi Li.* A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material // Journal of Power Sources. 2012. Vol. 208. P. 74–85.

9. Prem Kumar T., Sri Devi Kumari T., Manuel Stephan A. Carbonaceous anode materials for lithium-ion

batteries – the road ahead // Journal of the Indian Institute of Science. 2009. Vol. 89:41. P. 393–424.

10. ZHOU Jing Jing, ZHOU WeiWei, GUAN Chun Mei, SHEN JingQin, OUYANG Chu Ying, LEI Min Sheng, SHI SiQi1, TANG Wei Hua. First-principles study of lithium intercalated bilayer graphene // Science China – Physics, Mechanics & Astronomy. 2012. Vol. 55. № 8. P. 1376–1382.

11. Kubota Y., Ozawa N., Nakanishi H., Kasai H. Quantum States and Diffusion of Lithium Atom Motion on a Graphene // Journal of the Physical Society of Japan. 2010. Vol. 79. № 1. 6 p.

12. Yao F., Günes F., Huy Quang Ta, Seung Mi Lee, Seung Jin Chae, Kyeu Yoon Sheem, Costel Sorin Cojocaru, Si Shen Xie, Young Hee Lee. Diffusion Mechanism of Lithium Ion through Basal Plane of Layered Graphene // Journal of the American Chemical Society. 2012. Vol. 134. P. 8646–8654.

13. *Chandrakumar K. R. S., Ghosh Swapan K.* Alkali-Metal-Induced Enhancement of Hydrogen Adsorption in C60 Fullerene: An ab Initio Study // Nano Letters. 2008. Vol. 8. № 1. P. 13–19.

14. Электронная и атомная структура изомеров эндо- и экзоэдральных комплексов фуллеренов с двумя атомами лития / А. А. Кузубов, П. В. Аврамов, С. Г. Овчинников и др. // Физика твердого тела. Вып. 9. Т. 43. 2001. С. 1721–1726.

15. Теоретическое исследование тороидальных форм углерода и их эндоэдральных комплексов с литием / А. А. Кузубов, П. В. Аврамов, С. Г. Овчинников и др. // Физика твердого тела. Вып. 10. Т. 43. 2001. С. 1904–1910.

16. Li4C60: A Polymeric Fulleride with a Two-Dimensional Architecture and Mixed Interfullerene Bonding Motifs / S. *Margadonna*, *D. Pontiroli*, *M. Belli*, *T. Shiroka*, *M. Ricco*, *M. Brunelli* // J. Am. Chem. Soc. 2004. Vol. 126. № 46. P. 15032–15033.

17. New Polymeric Phase in Low-Doped Lithium Intercalated Fullerides / D. Pontiroli, M. Riccò, T. Shiroka, M. Belli, G. Ruani, D. Palles, S. Margadonna // Fullerene, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2006. Vol. 14. P. 391–400.

18. Clustering and polymerisation of Li15C60 / *T. Shiroka, M. Ricco, F. Barbieri, E. Zannoni, M. Tomaselli* // Физика твердого тела. 2002. Вып. 3. T. 44. C. 498–501.

19. Laser-induced transformation of Li4C60 and Na4C60 polymers into metallic monomeric fulleride phases / *M. Yao, V. Pischedda, T. Wagberg, B. Sundqvist, Sylvie Le Floch, Alfonso San Miguel //* Chemical Physics Letters. 2010. Vol. 489. P. 64–68.

20. *Adams G. B., Page J. B.* Theoretical Studies of Raman Spectra for Planar Polymerized C60 // Phys. Stat. Sol. (b). 2001. 226 (1). P. 95–106.

21. Белов О. И., Стародубцев Н. Ф., Нижниковский Е. А. Исследование перспектив применения фуллеренов в электродах литий-ионных аккумуляторах // Журнал научно-производственного предприятия «Квант». 2010. Вып. 27. С. 28–32.

22. Structural and Physical Properties of Lithium Fullerides $\text{Li}_x \text{C}_{70}$ / *H. Kumada, M. Kobayashi, Y. Akahama, H. Kawamura* // Conference Proceedings. 2001. P. 389–392.

23. Yasukawa M., Yamanaka S. Synthesis of Li_xC_{60} (x = 1-28) fullerides under high-pressure and high-temperature conditions and their electrical properties // Chemical Physics Letter. 2001. Vol. 341. P. 467–475.

24. Superionic Conductivity in the Li4C60 Fulleride Polymer / *M. Ricco, M. Belli, M. Mazzani, D. Pontiroli* // Physical review letters. 2009. Vol. 102.

25. *Uthaisar Ch., Barone V., Peralta J. E.* Lithium adsorption on zigzag graphene nanoribbons // Journal of Applied Physics. 2009. Vol. 106.

26. *Kresse G., Hafner J.* Ab initio molecular dynamics for liquid metals// Phys. Rev. 1993. Vol. B47.

27. *Kresse G., Hafner J.* Ab initio moleculardynamics simulation of the liquid-metal-amorphoussemiconductor transition in germanium // Phys. Rev. 1994. Vol. B49. P. 14251.

28. *Kresse G., Furthműller J.* Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Phys. Rev. 1996. Vol. B54. P. 11169.

29. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // Phys. Rev. 1964. Vol. 136. P. 864.

30. *Kohn W., Sham L. J.* Self-consistent equations including exchange and correlation effects // Phys. Rev. 1965. Vol. 140. P. 1133.

31. *Blöchl P. E.* Projector augmented-wave method // Phys. Rev. B 1994. Vol. 50. P. 17953.

32. *Kresse G., Joubert J.* From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented wave metho// Phys. Rev. B 1999. Vol. 59. P. 1758.

33. *Grimme S.* Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction // J. Comp. Chem. 2006. Vol. 27. P. 1787.

34. *Vanderbilt D*. Negative-Curvature Fullerene Analog of C60 // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 68. P. 511–513.

© Кузубов А. А., Елисеева Н. С., Федоров А. С., Федоров Д. А., Тихонова Л. В., 2013