

氟化石墨嵌锂和嵌钠行为的第一性原理研究

饶凤雅¹, 王志强¹, 徐波¹, 陈立泉², 欧阳楚英^{1*}

摘要: 通过第一性原理计算研究了嵌入锂/钠后氟化石墨结构的演化过程。计算考虑了单层氟化石墨上和体相氟化石墨中的锂/钠嵌入。与锂的嵌入相比, 将钠嵌入氟化石墨(CF)正极中所表现的循环性能更好, 这是因为锂-氟间相互作用和钠-氟间相互作用的强度和特点不同。锂和氟之间的相互作用与钠和氟之间的相互作用相比更强且更集中。这种锂-氟之间强烈的库仑吸引作用破坏了F-C, 并将氟原子拔出, 从而导致在锂嵌入过程中形成单层石墨烯。

关键词: 第一性原理, 锂/钠可充电电池, 氟化石墨

1 引言

氟化石墨(CF_x)材料的理论能量密度可达2189 W·h·kg⁻¹, 渡边(Watanabe)等首次将其作为正极材料用于锂一次电池[1, 2]。几年后, 日本的松下电器产业公司首次将能量密度高达560 W·h·kg⁻¹的Li/CF_x电池投入商业生产[3]。这种电池较高的能量密度主要归因于锂嵌入反应的吉布斯自由能变化大, 反应方程可以写成:(CF)_n+nLi→(C)_n+nLiF[4]。此外, 氟化石墨用作电极材料还有其他优点, 如在锂一次电池使用时平均工作电压较高、使用寿命较长, 能稳定运行和高效率工作[1, 2]。这些优点使它成为锂一次电池中优良的正极材料。

最近研究人员多次尝试将CF_x应用延伸到锂二次电池(LSB)中。但正如一次Li/CF_x电池所示, 锂易与氟化物发生反应并生成热力学非常稳定的氟化锂化合物, 因

此这一电化学反应是不可逆的[5]。而锂二次电池由于能可逆地嵌入和脱出锂离子, 所以很难将氟化石墨用作锂二次电池的电极材料[6]。最近, Liu等报道称能够从CF_x化合物中可逆地嵌入和脱出钠, 且Na-CF_x电池在室温下的循环更佳[7]。笔者指出电化学反应中NaF的形成和分解是可逆的, 这表明嵌入钠时氟化石墨的结构不会被破坏或者说结构变化是可逆的。

因钠和锂属于元素周期表中同一主族, 研究钠可逆地嵌入/脱出氟化石墨的原因应该非常有趣。锂和钠的哪些不同特征导致它们嵌入CF_x化合物时的性能不同? 在本文的研究中, 我们通过第一性原理计算分析了钠/锂嵌入后氟化石墨的结构演化行为。

2 方法和计算细节

所有计算采用维也纳从头计算模拟软件包(VASP)[8]以投影缀加平面波(PAW)方法[9]进行, 其中PAW方法被用来描述离子和电子间相互作用。基态电子结构是基于密度泛函理论(DFT)采用交换关联泛函PW91的广义梯度近似(GGA)[10]进行描述的。同时, 我们对其他泛函也进行了测试, 并未发现有明显的差异。波动函数展开的截段能量为550 eV。利用Monkhorst-Pack[11]方案k点采样法整合第一布里渊区, 同时研究采用了6×6×1的k空间网格。原子位置充分弛豫, 一直到每个原子的受力小于0.02 eV·Å⁻¹。我们采用3×3×1氟化石墨超晶胞(包括36个碳原子和36个氟原子)来模拟AB堆叠的

¹ Department of Physics, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China; ² Laboratory for Solid State Ionics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

* Correspondence author. E-mail: cyouyang@jxnu.edu.cn

Received 8 May 2015; received in revised form 17 June 2015; accepted 20 June 2015

© The Author(s) 2015. Published by Engineering Sciences Press. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

英文原文: Engineering 2015, 1(2): 243–246

引用本文: Fengya Rao, Zhiqiang Wang, Bo Xu, Liqun Chen, Chuying Ouyang. First-Principles Study of Lithium and Sodium Atoms Intercalation in Fluorinated Graphite. Engineering, DOI 10.15302/J-ENG-2015039

的体相扶手椅型构型(最低能量构型)。本文对 AA 堆叠的体相氟化石墨也进行了测试,结果显示,AA 堆叠的总能量高于 AB 堆叠的总能量,因此本研究中的结果以 AB 堆叠模型为依据。单层氟化石墨模型从体相模型中得到,并利用 15 Å 厚的真空层隔开氟化石墨层,以确保层与层之间的相互作用小到可忽略的程度。

3 结果与讨论

3.1 单层氟化石墨上的锂/钠吸附

为了确定 Li/Na 和 CF 层之间的相互作用,对吸附了一个锂/钠原子的单层氟化石墨进行了计算。通过对不同吸附位点的测试,得出单层锂/钠原子的稳定吸附位点是空位。优化后的构型如图 1 所示。Li 和 Na 到最近 F 原子(图 1 中编号为“1”的氟原子,记为 F¹)的距离分别是 1.859 Å 和 2.207 Å。因为锂离子和钠离子都是一价阳离子,且 Li/Na 和 F 之间的库仑相互作用主要取决于距离,所以氟化石墨层中 Li-F 的相互作用强于 Na-F 的相互作用。

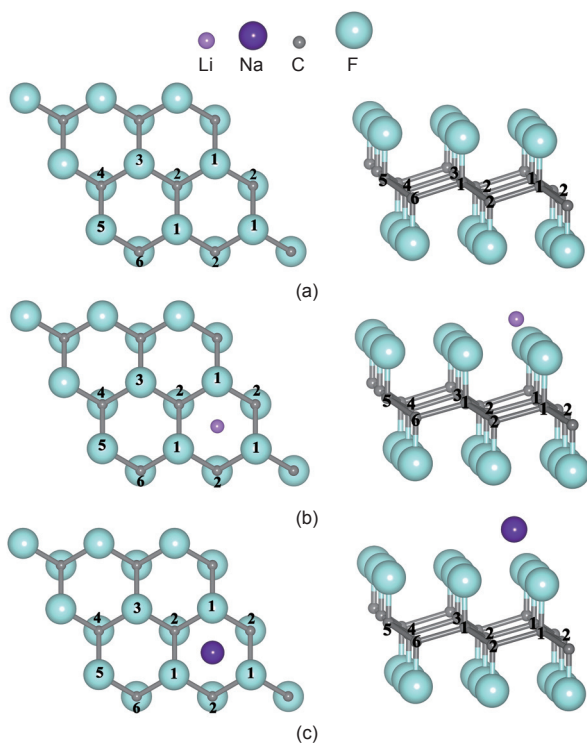


图 1. 单层氟化石墨上吸附有一个锂/钠原子的最优结构。编号 1 至 6 代表吸附物附近不同的氟原子。(a) C₁₈F₁₈; (b) LiC₁₈F₁₈; (c) NaC₁₈F₁₈。

之后,我们进一步分析了吸附 Li/Na 原子后 C—F 键长的变化。数据如表 1 所示,我们发现吸附 Li/Na 后 C—F 大幅伸长。因为图 1 显示 F¹ 原子距锂/钠原子最近,受到的库仑吸引力最强,所以对应的 C—F 键长最大。另一

方面,锂吸附情况下的 C—F 键长 (1.493 Å) 明显大于钠吸附下的 C—F 键长 (1.458 Å),这表明 Li 原子和 F¹ 原子之间的相互作用比 Na 原子和 F¹ 原子之间的相互作用强得多。造成这一现象的一个重要因素是 Li-F 距离和 Na-F 距离,但它不是唯一因素。我们的 Bader 电荷 [12] 分析同样证明,吸附在氟化石墨层上时,锂的电离程度比钠的电离程度高,锂原子和钠原子对应的 Bader 电荷分别为 0.103e 和 0.152e。也就是说,从 Li 到 F 的电荷转移多于从 Na 到 F。因此,与 Na-F 吸引相比,更强的 Li-F 吸引力还归因于它们拥有更多电荷(锂带正电荷,而氟带负电荷)。

表 1. C—F 键长(单位: Å)

F site	C ₁₈ F ₁₈	LiC ₁₈ F ₁₈	NaC ₁₈ F ₁₈
"1"	1.383	1.493	1.458
"2"	1.383	1.408	1.404
"3"	1.383	1.405	1.410
"4"	1.383	1.389	1.392
"5"	1.383	1.400	1.404
"6"	1.383	1.394	1.395

有趣的是,尽管 F² 位于吸附物的相反侧,但在吸附锂原子和钠原子后,C—F² 键长也轻微被拉长。造成这一现象的原因也与 Li/Na 原子到 F 原子的电荷转移有关。在氟化石墨层中,C 原子的电子构型为 sp² 杂化,p_z 电子被转移到 F 原子。因此,碳六元环发生扭曲,并且结构出现褶皱。Li/Na 吸附后,电荷从 Li/Na 原子转移到 F 原子,反过来从 C 原子转移到 F 原子的电荷量变小,导致 C—F 结合变弱。因此,如表 1 所示,所有 C—F 键长增长。由此可以看出,C—F 键长容易受吸附物和 F 原子之间距离的影响。此外,这一效果在锂附近表现得更加明显,这表明锂吸附后的电荷分布(Li-F 相互作用)比钠吸附后的电荷分布更集中。

为了定量描述吸附物和氟原子之间的相互作用,我们计算了结合能,定义如下:

$$E_{\text{LiF}} = E(\text{Li}) + E(\text{F}) - E(\text{LiF})$$

$$E_{\text{LiC}_{18}\text{F}_{18}} = E(\text{Li}) + E(\text{C}_{18}\text{F}_{18}) - E(\text{LiC}_{18}\text{F}_{18})$$

式中, E_{LiF} 和 $E_{\text{LiC}_{18}\text{F}_{18}}$ 分别为 Li-F 分子和 Li 吸附在 CF 层上的结合能; $E(\text{LiF})$ 为真空中氟化锂分子的总能量; $E(\text{LiC}_{18}\text{F}_{18})$ 和 $E(\text{C}_{18}\text{F}_{18})$ 分别为吸附锂原子和不吸附锂原子在单层氟化石墨上的总能量; $E(\text{Li})$ 和 $E(\text{F})$ 为真空中对应原子的总能量。钠吸附的定义与锂吸附的定义相同。结果如表 2 所示,可以看出 LiF 晶体的结合能要比 NaF 晶体的大,这表明在离子晶体中 Li-F 间的作用强于 Na-F

间的作用。类似地, Li 吸附在 $C_{18}F_{18}$ 上的结合能大于 Na。 $LiC_{18}F_{18}$ 和 $NaC_{18}F_{18}$ 的结合能只差 0.72 eV, 这一数据进一步证明了 Li 和 F 的相互作用强于 Na 和 F 的相互作用。

表 2. 结合能 (单位: eV)

LiF	$LiC_{18}F_{18}$	NaF	$NaC_{18}F_{18}$
6.94	2.29	4.37	1.57

之后, 我们考虑了单层氟化石墨上不同 Li/Na 吸附浓度的情况。优化后结构如图 2 所示, 包括单面吸附三个 Li/Na 原子和九个 Li/Na 原子、双面吸附两个 Li/Na 原子和六个 Li/Na 原子。它表明 Li 原子和 Na 原子与 F 原子之间的相互作用都很强, 导致 C—F 被 Li 原子和 Na 原子破坏并将 F 原子拔出。氟化石墨层上吸附的 Li/Na 原子越多, 则 C—F 被破坏得越多。这很合理, 因为 Li 越多, 对 F 原子贡献的电荷越多, 导致 F 从 C 原子获得的电荷越少, 这反过来就会减弱 C—F 的结合强度。另一方面, 与 Na 吸附相比, Li 吸附后这一效果更加明显。

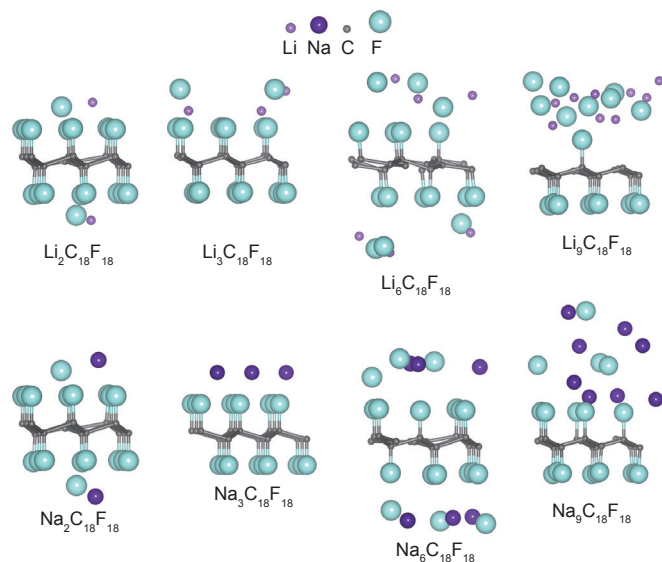


图 2. 单层氟化石墨上锂 / 钠吸附浓度不同时的最优结构。

3.2 将锂 / 钠嵌入体相氟化石墨

最后, 为了模拟将氟化石墨用作锂电池和钠电池中的正极材料, 我们分析了将 Li/Na 嵌入体相氟化石墨中的情况。将 18 个 Li/Na 原子嵌入到双层氟化石墨中, 并将初始晶格常数 (c) (垂直于层平面) 设为 12 \AA , 即氟化石墨的晶格常数。图 3 显示了最优结构。在图 3(a) 所示的锂嵌入中, 很有趣的是, 其中一层氟化石墨层上的所有 F 原子被拔出, 形成了一层石墨烯。同时, 该层碳上的价电子未贡献给 F 原子, 碳层从原始 sp^3 杂化变成 sp^2 杂化, 从而由 CF 的结构变为扁平石墨烯结构。另一方

面, 剩余的氟化石墨层仍保持原来的结构。然而, 钠的嵌入却表现不同, 如图 3(b) 所示, 损坏的 C—F 数量少于锂嵌入时损坏的 C—F 数量。

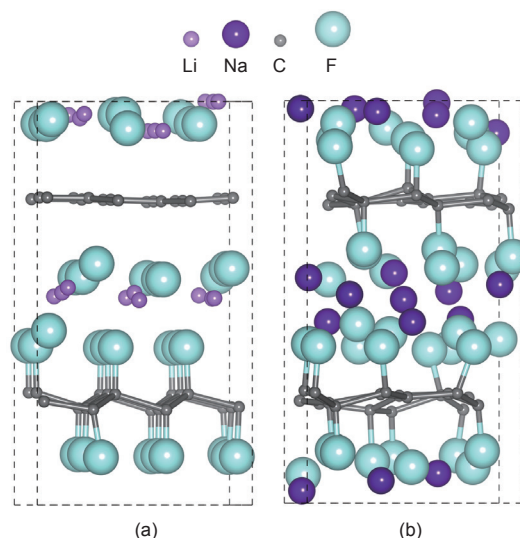


图 3. 采用 AB 堆叠的椅型构象中 (a) $Li_{18}C_{36}F_{36}$ 和 (b) $Na_{18}C_{36}F_{36}$ 的最优结构。

为了研究锂和氟原子之间的初始距离对结构演化是否有重要影响, 我们将初始晶格常数 (c) 增大到 13 \AA 、 14 \AA 和 15 \AA 。得出的结果显示相同事情发生了: 锂嵌入后形成了一层石墨烯; 另一方面, 钠嵌入后并未形成石墨片层。这一结果证实了锂和氟之间的相互作用与钠和氟之间的相互作用相比更局部化。因为氟化石墨中 Li 和 F 原子之间的相互作用更强且更集中, F—C 可能会更轻易地在局部位置被锂破坏, 并且在氟化石墨上形成 F 空位。这将加快对层结构的破坏: 形成 F 空位后, 从碳层转移到氟层的电荷更少, 因此碳层和氟层之间的库仑吸引变弱, 这进一步加快了 C—F 的破坏。形成的 F 空位越多, 则 C—F 结合越弱。因此, Li 的局部强烈引力导致氟化石墨层中的一个 F 原子逃逸出来, 氟化石墨层的其他 F—C 更容易被破坏, 最终所有氟原子都可能从氟化石墨层逸出。这就是我们在锂嵌入时观察到石墨片层的原因。

为了提高 CF_x 作为正极材料的循环性能, 一个方案是增强 C 原子和 F 原子间的作用力。用电负性小的元素掺杂或替换 C 原子是一个好的选择。例如, 当掺杂物带正电荷且对 F 原子的库伦作用强于 C 原子时, Li/Na 嵌入后的氟化石墨层将会更稳定。

4 结论

总的来说, 我们已经根据第一性原理计算对锂嵌入和钠嵌入情况进行了研究。在单层氟化石墨上吸附锂原

子和钠原子后得出的结果揭示了以下事实：与钠原子相比，锂原子转移到氟化石墨层的电荷更多；在平衡状态中，锂和氟之间的距离比钠和氟之间的距离短。这些结果证明锂和氟之间的相互作用比钠和氟之间的相互作用强得多。另一方面，锂和氟之间的相互作用比钠和氟之间的相互作用更局部化。因此，与钠吸附和嵌入相比，锂的吸附和嵌入更容易破坏 C—F。锂嵌入后，会随机破坏一个 C—F，并在一层氟化石墨中形成 F 空位。然而，F 空位会加快同一层中 C—F 的破裂过程，可能会形成更多 F 空位，并反过来减弱 C—F 结合。因此，当 18 个锂原子被嵌入 $C_{36}F_{36}$ 体相结构后，我们观察到了石墨片层的形成。

致谢

笔者感谢国家高技术研究发展计划 (2015AA034201)、国家自然科学基金 (11234013, 11264014)、江西省自然科学基金 (20133ACB21010, 20142BAB212002, 20132BAB212005) 以及江西教育委员会基金 (GJJ14254, KJLD14024) 对本研究提供的支持。

Compliance with ethics guidelines

Fengya Rao, Zhiqiang Wang, Bo Xu, Liquan Chen, and Chuying Ouyang declare that they have no conflict of

interest or financial conflicts to disclose.

References

1. N. Watanabe, M. Fukuda. Primary cell for electric batteries: US, 3536532A. 1970-10-27
2. N. Watanabe, M. Fukuda. High energy density battery: US, 3700502A. 1972-10-24
3. M. Fukuda, T. Iijima, D. H. Collins. Lithium-poly-carbonmonofluoride cylindrical type batteries. In: *Proceedings of the 9th International Power Sources Symposium*. London: Academic Press, 1974: 16
4. T. Nakajima. Carbon-fluorine compounds as battery materials. *J. Fluor. Chem.*, 1999, 100(1-2): 57-61
5. G. G. Amatucci, N. Pereira. Fluoride based electrode materials for advanced energy storage devices. *J. Fluor. Chem.*, 2007, 128(4): 243-262
6. C. Y. Ouyang, L. Q. Chen. Physics towards next generation Li secondary batteries materials: A short review from computational materials design perspective. *Sci. China-Phys. Mech. Astron.*, 2013, 56(12): 2278-2292
7. W. Liu, H. Li, J. Y. Xie, Z. W. Fu. Rechargeable room-temperature CF_x -sodium battery. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6(4): 2209-2212
8. G. Kresse, J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B Condens. Matter*, 1996, 54(16): 11169-11186
9. P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B Condens. Matter*, 1994, 50(24): 17953-17979
10. Y. Wang, J. P. Perdew. Correlation hole of the spin-polarized electron gas, with exact small-wave-vector and high-density scaling. *Phys. Rev. B Condens. Matter*, 1991, 44(24): 13298-13307
11. H. J. Monkhorst, J. D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 1976, 13(12): 5188-5192
12. W. Tang, E. Sanville, G. Henkelman. A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias. *J. Phys. Condens. Matter*, 2009, 21(8): 084204