

## 锂离子进入碳纳米管端口速度的分子动力学模拟\*

杨成兵 解辉† 刘朝

(重庆大学动力工程学院, 低品位能源利用技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400030)

(2014年3月12日收到; 2014年6月11日收到修改稿)

锂离子进入碳纳米管端口的速度  $V_{Li}$  是影响锂离子电池充电性能的重要因素. 采用分子动力学模拟方法, 研究了直径、温度、电场强度和端口改性官能团四种因子对其影响. 运用正交实验方法, 分析得出了各因子及其不同水平的影响规律. 结果表明, 四种因子的影响力度由大到小依次为: 电场强度、官能团类型、碳纳米管直径和温度. 在本文的模拟条件下, 随着电场强度和碳纳米管直径的增大,  $V_{Li}$  逐渐增加, 且在电场强度下的增幅会更显著; 碳纳米管端口官能团分别改性为氢原子 ( $-H$ ), 羟基 ( $-OH$ ), 氨基 ( $-NH_2$ ) 以及羧基 ( $-COOH$ ) 时,  $V_{Li}$  会逐步降低; 随着温度的增大,  $V_{Li}$  先增加后减小, 但整体波动偏幅不大.

**关键词:** 分子动力学, 碳纳米管, 锂离子速度, 影响因子

**PACS:** 05.70.-a, 05.10.-a, 05.60.-k, 02.70.Ns

**DOI:** 10.7498/aps.63.200508

## 1 引言

随着传统化石能源的逐渐消耗和环境问题的日益恶化, 清洁与再生能源正不断被发掘, 高效的新能源存储设备因而受到了广泛的关注<sup>[1,2]</sup>. 锂离子电池因有着优于其他可充放电电池的高能量密度, 小到便携式电子设备, 大到电动运输工具, 其在新能源领域正受到越来越多的研究和应用. 随着社会需求的不断发展, 对锂离子电池也提出了更轻、更薄、更高电容量、更快充放电速度的要求<sup>[3-5]</sup>. 除了开发高效传输性能的电解质<sup>[6]</sup>, 研发优良的电极材料<sup>[5]</sup>也是提升锂离子电池性能的主要途径之一. 由于碳纳米管(carbon nano tube, CNT)具有独特的几何结构、优良的电子特性以及极强的机械强度和化学稳定性<sup>[7-10]</sup>, 在锂离子电池中应用碳纳米管作为电极材料, 能够极大地强化电池的充放电效应和循环性能<sup>[11]</sup>, 相比于传统上在电池阳极材料中嵌入石墨片、炭黑等, 嵌入CNT使得锂离子电池的电容量得到很大提高<sup>[12]</sup>. 为了深入了解锂离子在CNT中的嵌入迁出机理, 许多学者做了

大量研究. Zhao等<sup>[13]</sup>运用第一性原理的方法发现CNT的内部和外部都易于锂原子的嵌入; Senami等<sup>[14]</sup>运用同样的方法发现锂原子嵌入CNT的内部更为容易. CNT的自身形态结构对其在锂离子电池中的电化学性能会产生很大的影响. Kawasaki等<sup>[15]</sup>通过充放电实验发现, 对于可逆存储锂离子的能力, 金属型是半导体型CNT的5倍之多. 而CNT结构的不同手性也会对锂离子的扩散能力产生影响<sup>[16]</sup>. CNT管壁缺陷能够增加锂离子进入CNT内部的概率, 从而减少锂离子的扩散阻力, 管壁缺陷的洞口越大越有益于锂离子的扩散<sup>[17]</sup>. 同样, 切开CNT两端封闭的端口也能大大提高锂离子的扩散性能<sup>[18]</sup>. CNT的长度对锂离子的扩散性能有较为显著的影响, 相比于较长的CNT, 较短的CNT对锂离子表现出更小的扩散阻力, 更适用于作为锂离子电池的阳极材料<sup>[19]</sup>. 半径是影响CNT对锂离子吸附和扩散能力的另一个几何参数, Zhang等<sup>[20]</sup>在最近的实验研究中发现, 当用作锂离子电池阳极材料时, 不同半径的碳纳米管能够不同程度地影响锂离子电池的电化学性能.

鉴于CNT自身形态对其在锂离子电池应用

\* 国家自然科学基金(批准号: 51206195)、重庆市自然科学基金(批准号: cstc2013jcyjA90009)和中央高校基本科研业务费(批准号: CDJZR12110033)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: xiehui@cqu.edu.cn

中的重要性, 可以通过一定的物理化学方法打开其端口. 而CNT端口需结合部分分子官能团(如氢原子( $-H$ ))、羟基( $-OH$ )、氨基( $-NH_2$ )、羧基( $-COOH$ )等<sup>[21]</sup>才能形成稳定的结构. 这些分子官能团的拓扑结构及电子云的分布将会影响锂离子的迁移速度. 又因离子通过碳纳米管时, 在管口会遇到一个影响其穿透能力的势垒<sup>[22,23]</sup>, 研究锂离子通过改性碳纳米管端口的速度 $V_{Li}$ 对整个锂离子电池的循环效率和充电速度都有非常重要的意义.

锂离子电池在运行时可能处于不同的环境温度, 温度的变化对于锂离子在CNT中迁移速度的影响还鲜有报道. 实际过程中, 锂离子的运动总是在一定电场力的驱动下定向运动, 而以往的分子动力学研究中, 很少有加入电场来模拟锂离子在电池内部的实际运行环境, 为更贴近实际, 则需要考虑加入电场条件后所存在的影响. 在众多基于CNT为阳极材料的锂离子电池的研究中, 通常考虑的是单一因素变化所引起的结果, 而在实际的过程中, 总是各种影响因素同时发挥作用. 因此本文将现已运用成熟的正交实验理论引入分子动力学模拟试验, 同时研究不同CNT直径、温度、电场强度以及端口改性官能团类型四种因子对锂离子在CNT入口处速度的影响. 分子动力学模拟方法是从原子、分子尺度上研究物质传输的有效手段<sup>[24-26]</sup>, 以其

特有的优势在研究纳米通道内流体流动性质方面已成为不可或缺的实验辅助研究工具, 并得到广泛的应用<sup>[27,28]</sup>. 而运用正交实验的方法不仅能同时考虑多种因素存在时对实验结果的影响, 也能用较少的实验次数得出各个因子的影响程度和影响规律.

## 2 分子动力学模拟细节

### 2.1 模拟体系的建立

建立直径分别为12.20 (9, 9), 14.92 (11, 11), 17.63 (13, 13), 20.34 Å (15, 15), 管长均为39.35 Å的四种“扶手椅”型单壁CNT. 每种CNT端口的碳原子空键上分别改性成四种官能团, 即氢原子( $-H$ )、羟基( $-OH$ )、氨基( $-NH_2$ )、羧基( $-COOH$ ). 模拟体系采用六边形模拟盒子, 将CNT置于盒子中间, 使管轴与 $z$ 轴平行, 并使其距盒子顶部和底部的距离各为10 Å. 将5.6 mol/L的LiCl溶液加入盒子中作为电解质, 模拟采用三维周期性边界条件, 体系如图1所示.

本文研究CNT直径、溶液温度、电场强度和端口改性官能团四种因子的四个水平对于CNT入口处锂离子平均轴向迁移速度 $V_{Li}$ 的影响规律和影响程度. 该平均速度的计算区域如图2所示. 由于不同

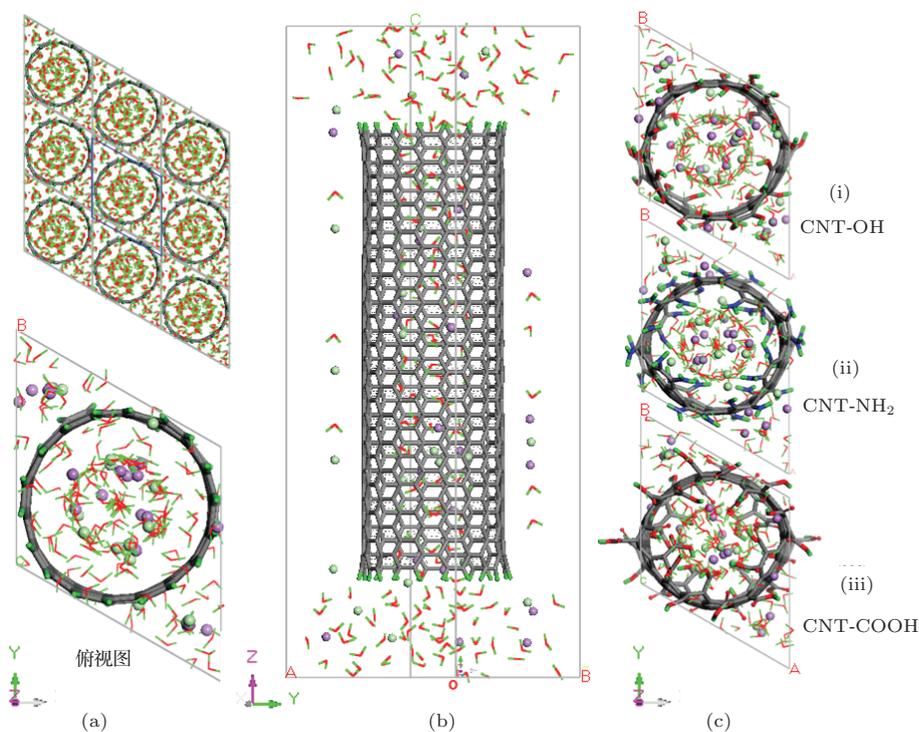


图1 (网刊彩色) 模拟体系的初始构型 (a) CNT-H体系周期性结构; (b) 正视图; (c) 被改性的CNT端口

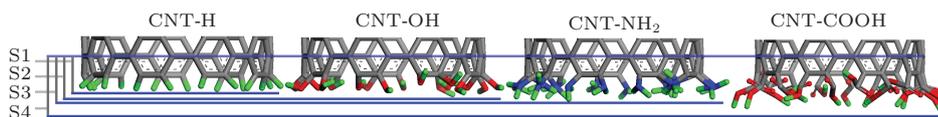


图2 (网刊彩色) CNT入口处轴向平均速度的计算区域示意图

官能团的分子链长度不一, 其影响范围不同, 因此在端口处沿轴向定义四个区域:  $S_1, S_2, S_3, S_4$ , 各区域沿  $z$  轴依次增加  $0.53 \text{ \AA}$ , 分别对应于 CNT-H, CNT-OH, CNT-NH<sub>2</sub>, CNT-COOH.

## 2.2 模拟过程

模拟计算采用 Material Studio 6.0 软件包中的 Forcite 分子动力学模块, 并选择 COMPASS 力场. 这是一个基于量子力学的从头算的力场, 能得到优于其他分子力场的计算结果. 在所建立的体系中, CNT 四周充满了 LiCl 的水溶液, 如图 1(b) 所示. 首先将所得结构进行几何优化, 再将体系能量最小化. 然后在 Forcite 模块进行分子动力学模拟. 模拟采用正则系统, 温度控制采用 Andersen 方法, 采用 Ewald 加和法计算库仑相互作用力. 模拟时间步长设置为  $1 \text{ fs}$ . 模拟初始阶段先让系统达到给定的热平衡状态. 当系统大约运行  $100 \text{ ps}$ , 各运动原子的速度分布符合 Maxwell-Boltzmann 分布时, 则可以认为体系已经达到平衡态. 然后增加电场, 驱动系统偏离平衡状态, 此时碳纳米管端口处锂离子轴向平均速度随时间的变化规律如图 3 所示, 当系统再次达到稳态后, 统计参数计算  $600 \text{ ps}$ .

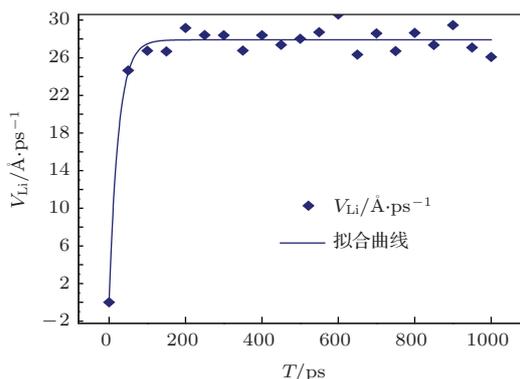


图3 CNT(13,13)-H 端口处锂离子轴向平均速度随时间的变化规律

## 3 正交实验设计与安排

正交实验设计是研究多因素多水平的一种高效、快速、经济的实验设计方法<sup>[29,30]</sup>. 为了确定碳纳米管端口处锂离子迁移速度的影响规律, 采用

正交实验的方法分析 CNT 直径、温度、电场强度以及改性官能团四种因子在不同水平下的影响效应. CNT 的管腔提供了锂离子嵌入迁出空间, 因此其直径的大小会影响锂离子的迁移速度. Jia 等<sup>[31]</sup> 在研究碳纳米管膜的盐水渗透过程中发现, 直径小于  $1 \text{ nm}$  的碳纳米管难以出现离子的渗透. 本文选择直径为  $1\text{--}2 \text{ nm}$ , 手性为  $(9, 9), (11, 11), (13, 13), (15, 15)$  的四种单壁碳纳米管作为研究对象. 溶液温度的变化会影响体系粒子的动能, 进而可能影响锂离子在碳纳米管端口的迁移速度. 模拟过程中, 在  $298\text{--}358 \text{ K}$  的范围内每隔  $20 \text{ K}$  选定温度因子的四个水平. 为探究 CNT 端口添加不同官能团对锂离子迁移速度的影响规律, 模拟过程中选择了常见的氢原子 ( $\text{—H}$ )、羟基 ( $\text{—OH}$ )、氨基 ( $\text{—NH}_2$ )、羧基 ( $\text{—COOH}$ ) 作为官能团因子的四个水平. 为表现实际过程中锂离子在电场作用下的运动, 模拟过程选择了电场强度因子的四个水平  $0.6, 0.8, 1.0, 1.2 \text{ V/\AA}$ . 为了简便起见, 将 CNT 直径、温度、官能团类型以及电场强度四个因子依次定义为因子  $A, B, C, D$ , 表 1 给出了四种影响因子的定义及其所取的四个水平. 根据正交实验原理, 选择  $L_{16}(4^5)$  四水平正交表, 共安排 16 次实验, 模拟实验的具体安排见表 2.

表1 四种影响因子及其水平的定义

	$A/\text{\AA}$	$B/\text{K}$	$C$	$D/\text{V}\cdot\text{\AA}^{-1}$
水平 1	(9,9)	12.20	—H	0.6
水平 2	(11,11)	14.92	—NH <sub>2</sub>	0.8
水平 3	(13,13)	17.63	—OH	1.0
水平 4	(15,15)	20.34	—COOH	1.2

## 4 结果与讨论

### 4.1 密度分布

为了验证模型, 首先分析了在未加电场时 CNT(9,9) 中水分子的径向密度和轴向密度分布, 结果如图 4 所示. 图 4(a) 为水的径向密度分布, 其中横轴为 CNT 半径, 纵轴为水分子的相对密度, 可以看出, 水在碳纳米管中产生了层状结构, 靠近管壁有

一个突出的峰值. 由于受壁面势能作用的影响, 流体分子在纳米通道近壁区出现层状的、空间涨落的并呈一定的有序分布状态 [32]. 这种现象已在较多文献中观察到 [33–36]. 图 4(b) 为水的轴向密度分布, 计算结果与文献 [37] 中 LiCl 水溶液内的水分子

在碳纳米管中的分布趋势一致.

### 4.2 不同因素影响程度的比较

按照正交实验表的计算安排, 将碳纳米管端口轴向平均速度  $V_{Li}$  的计算结果统计在表 2 最后一列

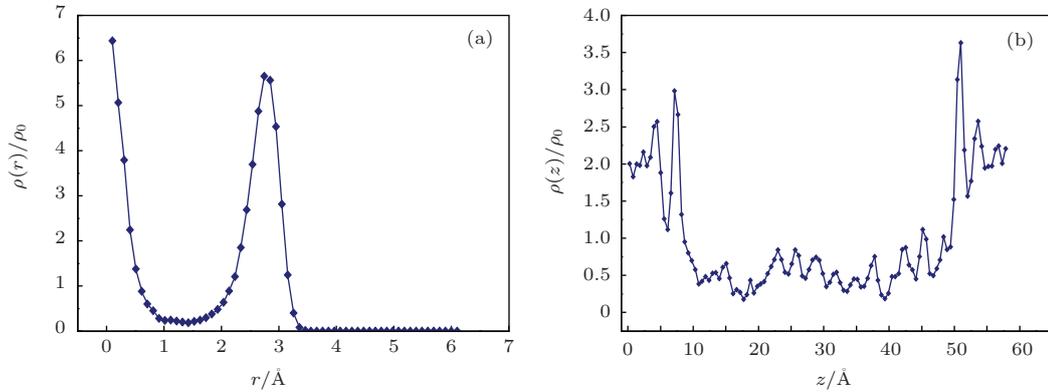


图 4 水在 CNT(9,9) 中的密度分布 (a) 径向密度分布; (b) 轴向密度分布

表 2 正交实验安排与计算结果

测试条件	1 $A/\text{Å}$	2 $B/\text{K}$	3 $C$	4 $D/V \cdot \text{Å}^{-1}$	5	$V_{Li}/\text{Å} \cdot \text{ps}^{-1}$
1	1(9, 9)	1(298)	1(—H)	1(0.6)	1	4.02
2	1(9, 9)	2(318)	2(—NH <sub>2</sub> )	2(0.8)	2	8.53
3	1(9, 9)	3(338)	3(—OH)	3(1.0)	3	14.45
4	1(9, 9)	4(358)	4(—COOH)	4(1.2)	4	11.49
5	2(11, 11)	1(298)	2(—NH <sub>2</sub> )	3(1.0)	4	14.92
6	2(11, 11)	2(318)	1(—H)	4(1.2)	3	31.74
7	2(11, 11)	3(338)	4(—COOH)	1(0.6)	2	3.95
8	2(11, 11)	4(358)	3(—OH)	2(0.8)	1	10.77
9	3(13, 13)	1(298)	3(—OH)	4(1.2)	2	20.48
10	3(13, 13)	2(318)	4(—COOH)	3(1.0)	1	11.95
11	3(13, 13)	3(338)	1(—H)	2(0.8)	4	22.32
12	3(13, 13)	4(358)	2(—NH <sub>2</sub> )	1(0.6)	3	8.93
13	4(15, 15)	1(298)	4(—COOH)	2(0.8)	3	9.48
14	4(15, 15)	2(318)	3(—OH)	1(0.6)	4	7.56
15	4(15, 15)	3(338)	2(—NH <sub>2</sub> )	4(1.2)	1	20.71
16	4(15, 15)	4(358)	1(—H)	3(1.0)	2	28.49
$\bar{T}_1$	9.62	12.22	21.64	6.12		
$\bar{T}_2$	15.35	14.95	13.27	12.78		
$\bar{T}_3$	15.92	15.36	13.32	17.45		
$\bar{T}_4$	16.56	14.92	9.22	21.11		
$R$	6.94	3.13	12.43	14.99		

注:  $\bar{T}_n$  为因子在水平  $n$  条件下正交实验的平均值.

之中. 为方便观察所选四种不同因子对实验结果的影响程度以及各因子不同水平对实验结果的影响规律, 将本次实验计算结果的直观分析也合并并在表 2 之中.

为得到直径、温度、端口改性官能团和电场强度四个因子对  $V_{Li}$  的影响程度, 可以从各因子所得实验结果的极差  $R$  来判断, 如果因子的极差值大, 则改变这一因子的水平会引起实验结果的较大变化, 所以该因子对实验结果影响大; 反之, 影响就小. 对于因子  $A$ , 其极差  $R_A = \bar{T}_4 - \bar{T}_1 = 6.94$ ; 同样, 因子  $B, C, D$  所对应的极差  $R_B = 3.13$ ,  $R_C = 12.43$ ,  $R_D = 14.99$ . 由此可知, 四个因子的极差由大到小依次为  $R_D > R_C > R_A > R_B$ . 可见, 电场强度的影响最大, 其次是碳纳米管端口改性官能团类型、碳纳米管的直径, 而温度所产的影响最小.

### 4.3 不同水平的影响规律

在对因子极差的分析过程中, 得到了四个因子在其四种不同水平条件下  $V_{Li}$  的平均值  $\bar{T}_n$ , 可

以用来分析各因子对  $V_{Li}$  的影响规律, 如图 5 所示. 从图 5(a) 中可以看出, 随着直径的增加,  $V_{Li}$  逐步增大, 当直径  $D_r = 12.20 \text{ \AA}$  时, 对应的速度  $V_{Li} = 9.62 \text{ \AA/ps}$ ; 当直径变为  $D_r = 14.92 \text{ \AA}$ , 速度增加到  $V_{Li} = 15.34 \text{ \AA/ps}$ . 在这一变化中, 速度的增幅比较显著. 而随着直径继续增加到  $17.63, 20.34 \text{ \AA}$ , 速度的增长相对会放缓, 且其幅度差异不明显, 对应的速度分别为  $15.92$  和  $16.56 \text{ \AA/ps}$ , 这与李红曼等 [37] 在研究碳纳米管直径对锂离子运动阻力的影响规律是一致的. 其在研究中发现随着 CNT(9, 9) 线性增加到 CNT(11, 11), 锂离子的渗透量逐渐增加, 而且随着碳纳米管管径的增大, 锂离子渗透量的增长有相对减弱的趋势. 一方面, CNT 直径的增加, 使得锂离子的有效流通面积增大, 减少了其在碳纳米管端口处的迁移阻力. 另一方面, CNT 直径的增加, 使得锂离子与 CNT 碳原子之间的范德瓦尔斯力减弱, 使其在端口处的阻力减小, 因而其迁移速度逐渐增大. 但随着管径的增大, 原本就比较薄弱的范德瓦尔斯力减弱趋势变缓, 使得锂离子的迁移速度增幅也逐渐放缓.

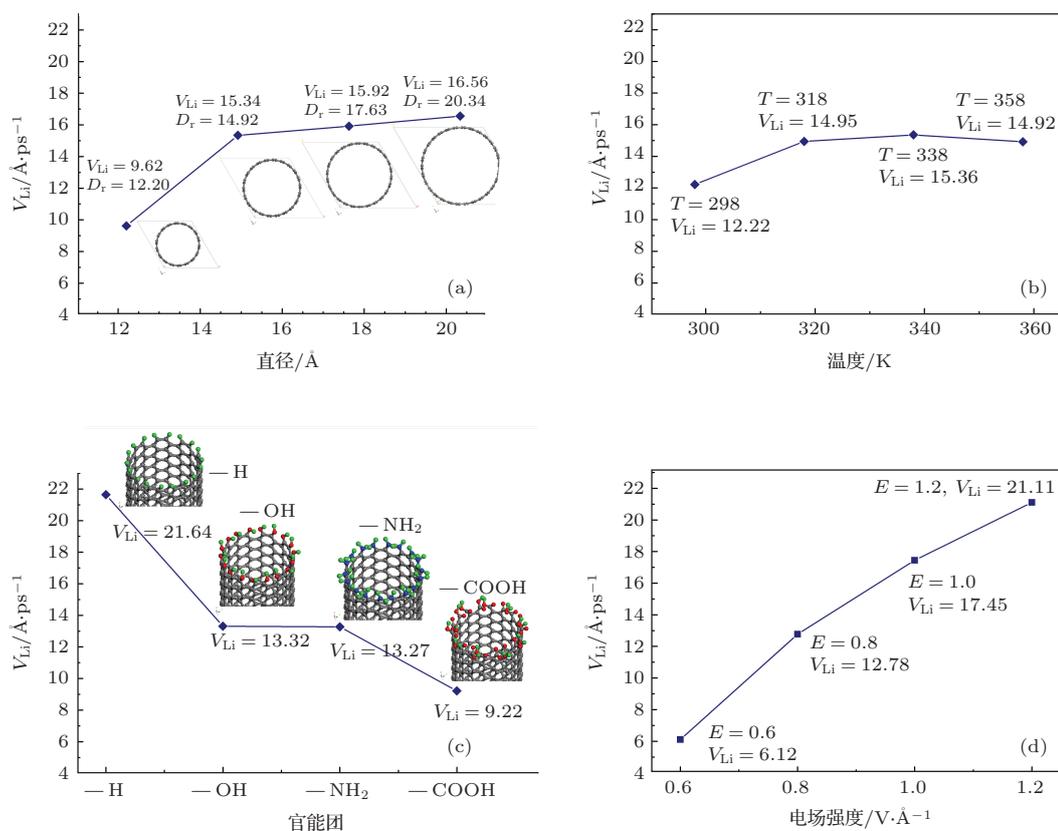


图 5 (网刊彩色) 四种影响因子的不同水平的影响效应 (a) 直径的影响效应; (b) 温度的影响效应; (c) 官能团的影响效应; (d) 电场强度的影响效应

温度对于CNT端口处锂离子平均轴向迁移速度  $V_{Li}$  的影响表现为随着温度的增加, 平均速度先增大后减小, 如图 5(b) 所示. 当温度  $T = 298$  K 时, 测得的平均速度  $V_{Li} = 12.22$  Å/ps; 当温度  $T$  增加到 338 K 时, 速度达到最大值  $V_{Li} = 15.46$  Å/ps; 而当温度  $T$  变为 358 K 时, 速度值相对而言有所下降, 达到  $V_{Li} = 14.92$  Å/ps. 从整体上来看, 在温度  $T$  处于 338—358 K 区间时, 锂离子的平均速度有所波动, 但是幅度不大. 可见, 温度对于端口处锂离子的平均迁移速度的影响并不是很突出, 这与前面所分析的温度因子在四种影响因子中的影响程度最小也是一致的.

将CNT端口改性成不同的官能团, 对锂离子平均速度  $V_{Li}$  的影响表现为: 随着官能团依次改性为—H, —OH, —NH<sub>2</sub>, —COOH, 端口对锂离子的迁移阻力逐渐增加, 锂离子在端口处的轴向平均速度  $V_{Li}$  会依次减小, 但—OH和—NH<sub>2</sub>两种官能团对  $V_{Li}$  的影响差异很小, 如图 5(c) 所示. 当CNT端口改性为—H时,  $V_{Li} = 21.64$  Å/ps, 而分别改性为—OH和—NH<sub>2</sub>时, 速度  $V_{Li}$  依次为 13.32 和 13.27 Å/ps, 两者之间相差很小. 当端口改性为—COOH时, 速度则降低到  $V_{Li} = 9.22$  Å/ps. 锂离子在进入CNT管口或管壁之间的间隙时, 会受到来自CNT管口处官能团分子以及吸附于这些官能团附近的离子和分子的空间阻力. 将CNT端口依次改性为—H, —OH, —NH<sub>2</sub> 以及—COOH, 其官能团中的原子数依次增加, 其影响范围相应地扩大, 锂离子进入CNT内的有效流通面积会相应降低, 使得锂离子在CNT端口处的迁移阻力依次增加, 速度逐渐降低. 为了对比不同端口改性官能团对有效流通面积的影响, 分别计算了CNT(13,13)在  $T = 298$  K,  $E = 1.0$  V/Å 时, 四种端口改性条件下管内壁附近锂离子的径向密度分布, 结果如图 6 所示 (其中  $r = 0$  为碳纳米管管壁处). 由图 6 可知, 四种官能团对锂离子进入碳纳米管内的影响范围不同, 其中—H影响最小, 进入碳纳米管内的锂离子最多, 相对密度最大; 其次是—OH和—NH<sub>2</sub>, 这两者影响范围相近, 影响范围最大的是—COOH, 使得进入碳纳米管内的锂离子最小, 相对密度最小. 再者, 本文所添加的官能团都是极性分子, 且排满CNT端口, 其与锂离子之间有较强的静电作用. Corry<sup>[38]</sup> 在研究盐水穿透官能化CNT管束时, 发现在CNT端口添加电荷或者极性官能团对于水分子和离子都有比较明显的阻碍作用, 这

与本文在碳纳米管端口添加极性官能团对锂离子运动的影响结果基本一致. 由于锂离子与CNT内碳原子之间的范德瓦尔斯力较弱, 在端口添加极性官能团, 使得锂离子与极性官能团之间产生很强的静电相互作用. 锂离子在进入CNT的过程中, 会被端口的官能团所吸引, 表现出显著的阻碍作用. 在所添加的四种官能团中, —H的增加, 产生的阻碍作用最小, 锂离子因而能以较大的速度进入碳纳米管. 而—OH和—NH<sub>2</sub>, 两者不仅分子团大小相近, 且氮原子和氧原子所带电荷相差不大, 所以两者表现出的阻力相差较小. CNT端口处排满四种官能团后的情况可从图 1(c) 中看到, CNT端口添加—COOH, 使得锂离子的有效通道最小. 且—COOH支链较长, —COOH中的极性氧原子活动的范围较大, 其库仑作用力的影响因此得到延伸, 总体上使得其对锂离子的入口阻碍最显著.

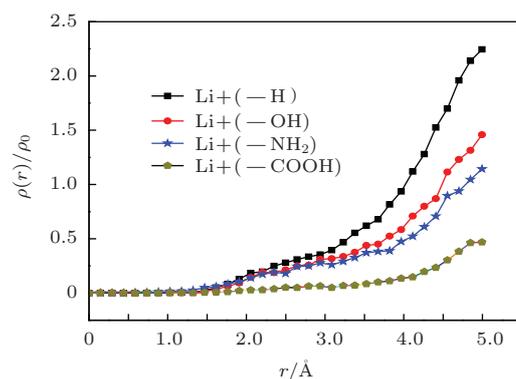


图6 CNT(13,13)端口改性成四种官能团时管壁附近锂离子的径向密度分布

在锂离子电池中, 锂离子的运动总是在电势差的驱动下定向移动, 理论上电场强度增加, 使得带电离子所受到的库伦力增强, 速度增加. 电场强度对CNT端口处锂离子轴向平均速度的影响也表现为随着电场强度的增大, 锂离子的速度逐渐增大, 符合预期的效果, 具体情况如图 5(d) 所示. 当电场强度  $E = 0.6$  V/Å, 对应端口处锂离子的轴向平均速度  $V_{Li} = 6.12$  Å/ps. 继续增大电场, 使得  $E$  依次为 0.8, 1.0, 1.2 V/Å 时, 对应的  $V_{Li}$  几乎成线性增加, 依次对应为  $V_{Li} = 12.78, 17.45, 21.11$  Å/ps. 可见电场强度对于端口处锂离子的平均迁移速度有显著的影响, 这与方差分析中所得电场强度的影响程度最大也是一致的.

## 5 结 论

通过将正交实验方法引入分子动力学模拟计算, 研究碳纳米管直径、温度、改性官能团类型以及电场强度四种因子及其四个不同水平值对碳纳米管端口处锂离子平均轴向迁移速度  $V_{Li}$  的影响. 结果表明: 电场强度影响最大,  $V_{Li}$  随着电场强度的增加而显著增大; 其次是碳纳米管端口处所修饰的官能团类型, 碳纳米管端口官能团依次改性为—H, —OH, —NH<sub>2</sub> 以及—COOH, 锂离子的平均速度  $V_{Li}$  会逐步降低, 对于碳纳米管直径, 在所研究的水平范围内, 随着管径的增加, 锂离子的平均速度会逐渐增加, 但增加的程度有减弱的趋势; 温度影响的力度最小, 速度先随温度的增加而增加, 随后处于一个波动值比较小的水平, 对  $V_{Li}$  也没有产生显著性的影响. 本文的研究结果对于锂离子电池的维护和制造具有一定的指导意义.

## 参考文献

- [1] Scrosati B, Garche J 2010 *Power Sources* **195** 2419
- [2] Liang C, Gao M X, Pan H G, Liu Y F, Yan M 2013 *Alloy. Compd.* **575** 246
- [3] Landi B J, Ganter M J, Cress C D, DiLeo R A, Raffaele R P 2009 *Energy Environ. Sci.* **2** 638
- [4] Endo M, Kim C, Nishimura K, Fujino T, Miyashita K 2000 *Carbon* **38** 183
- [5] Stura E, Nicolini C 2006 *Anal. Chim. Acta* **568** 57
- [6] Suo L, Hu Y, Li H, Armand M, Chen L 2013 *Nat. Commun.* **4** 1481
- [7] Su J, Guo H 2011 *Chem. Phys.* **134** 244513
- [8] Miao T T, Song M X, Ma W G, Zhang X 2011 *Chin. Phys. B* **20** 56501
- [9] Wang G T 2011 *Chin. Phys. B* **20** 67305
- [10] Niu Z Q, Ma W J, Dong H B, Li J Z, Zhou W Y 2011 *Chin. Phys. B* **20** 28101
- [11] De Las Casas C, Li W 2012 *Power Sources* **208** 74
- [12] Xiong Z, Yun Y S, Jin H 2013 *Materials* **6** 1138
- [13] Zhao J, Buldum A, Han J, Lu J P 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 1706
- [14] Senami M, Ikeda Y, Fukushima A, Tachibana A 2011 *AIP Advances* **1** 42106
- [15] Kawasaki S, Hara T, Iwai Y, Suzuki Y 2008 *Mater. Lett.* **62** 2917
- [16] Udomvech A, Kerdcharoen T 2008 *J. Korean Phys. Soc.* **52** 1350
- [17] Nishidate K, Hasegawa M 2005 *Phys. Rev. B* **71** 245418
- [18] Yang Z, Wu H 2001 *Solid State Ionics* **143** 173
- [19] Yang S, Huo J, Song H, Chen X 2008 *Electrochim. Acta* **53** 2238
- [20] Zhang Y P, Chen T Q, Wang J H, Min G Q, Pan L K, Song Z T, Sun Z, Zhou W M, Zhang J 2012 *Appl. Surf. Sci.* **258** 4729
- [21] Wongchoosuk C, Udomvech A, Kerdcharoen T 2009 *Current Appl. Phys.* **9** 352
- [22] He Z J, Zhou J 2011 *Acta Chim. Sin.* **69** 2901 (in Chinese) [贺仲金, 周健 2011 化学学报 **69** 2901]
- [23] Xu K, Wang Q S, Tan B, Chen M X, Miao L, Jiang J J 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 096101 (in Chinese) [徐葵, 王青松, 谭兵, 陈明璇, 缪灵, 江建军 2012 物理学报 **61** 096101]
- [24] Ju Y Y, Zhang Q M, Gong Z Z, Ji G F 2013 *Chin. Phys. B* **22** 83101
- [25] Wang Y, Zhao Y J, Huang J P 2012 *Chin. Phys. B* **21** 76102
- [26] Xie H, Liu C 2012 *AIP Advances* **2** 42126
- [27] Xu C, He Y L, Wang Y 2005 *J. Engineer. Thermophys.* **26** 912 (in Chinese) [徐超, 何雅玲, 王勇 2005 工程热物理学报 **26** 912]
- [28] Wang J M, Hu J P, Liu C H, Shi S Q, Ouyang C Y 2012 *Physics* **41** 95 (in Chinese) [王佳民, 胡军平, 刘春华, 施思齐, 欧阳楚英 2012 物理 **41** 95]
- [29] Lyu S, Wu W T, Hou C C, Hsieh W 2010 *Cryobiology* **60** 165
- [30] Thakkar D, Gevriya B, Mashru R C 2013 *Spectrochim. Acta A* **122** 75
- [31] Jia Y, Li Y, Hu Y 2011 *Acta Phys. Chim. Sin.* **27** 228
- [32] Cao B Y, Chen M, Guo Z Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5305 (in Chinese) [曹炳阳, 陈民, 过增元 2006 物理学报 **55** 5305]
- [33] Hanasaki I, Nakatani A 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 174714
- [34] Walther J H, Ritos K, Cruz-Chu E R, Megaridis C M, Koumoutsakos P 2013 *Nano Lett.* **13** 1910
- [35] Krishnan T V, Babu J S, Sathian S P 2013 *Mol. Liq.* **188** 42
- [36] Zhang C B, Zhao M W, Chen Y P, Shi M H 2012 *CI-ESC J.* **63** 12 (in Chinese) [张程宾, 赵沐雯, 陈永平, 施明恒 2012 化工学报 **63** 12]
- [37] Li H M, Yang D F, Liu Q Z, Hu Y D 2013 *Chem. J. Chin. Univ.* **34** 925 (in Chinese) [李红曼, 杨登峰, 刘清芝, 胡仰栋 2013 高等学校化学学报 **34** 925]
- [38] Corry B 2011 *Energy Environ. Sci.* **4** 751

# Molecular dynamics simulation of average velocity of lithium ion across the end of carbon nanotube\*

Yang Cheng-Bing Xie Hui<sup>†</sup> Liu Chao

(Key Laboratory of Low-grade Energy Utilization Technologies and Systems of Ministry of Education, College of Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

( Received 12 March 2014; revised manuscript received 11 June 2014 )

## Abstract

The velocity of lithium ion across the entrance of carbon nanotube  $V_{Li}$  is an important factor for the charge performance of lithium ion battery. The molecular dynamics simulation is adopted to evaluate the effects of control factors which include electric strength, functional group type, the diameter of carbon nanotube and temperature. By the  $L_{16}(4^5)$  orthogonal array method, the simulations are carried out. The order of influences of control factors is electric field intensity > functional group > diameter > temperature. Within the ranges of the control factors studied in this work,  $V_{Li}$  increases with increasing the diameter of carbon nanotube and electric field strength.  $V_{Li}$  decreases with successively modifying the functional groups at the end of carbon nanotube into -H, -OH, -NH<sub>2</sub> and -COOH. With the increasing of temperature,  $V_{Li}$  first increases then decreases, but on the whole its change is not big.

**Keywords:** molecular dynamics, carbon nanotube, velocity of lithium ion, control factors

**PACS:** 05.70.-a, 05.10.-a, 05.60.-k, 02.70.Ns

**DOI:** [10.7498/aps.63.200508](https://doi.org/10.7498/aps.63.200508)

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51206195), the Natural Science Foundation of Chongqing, China (Grant No. cstc2013jcyjA90009), and the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant No. CDJZR12110033).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [xiehui@cqu.edu.cn](mailto:xiehui@cqu.edu.cn)