УДК 541.13



ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИЛИЦЕН-АЛЮМИНИЕВОГО АНОДА ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА

А.С. Воробьёв^{1*}, А.Е. Галашев^{1,2}

¹ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия ² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия *e-mail: vorobev@ihte.uran.ru

Кремний считается наиболее перспективным анодным материалом для лиаккумуляторов. Высокая теоретическая тий-ионных емкость кремния (4200 мАч·г⁻¹) и подходящее рабочее напряжение делают его одним из наиболее перспективных анодных материалов для литий ионных аккумуляторов. Однако объемный кристаллический или аморфный кремний не может служить хорошим анодным материалом для литий-ионных аккумуляторов из-за большого (до 300%) изменения объема при циклировании и низкой электропроводности [1]. Этот недостаток был частично устранен в анодах, содержащих наноразмерный кремний в виде наночастиц, полых сфер, нанопроволок, нанотрубок и наночешуек. Также использовалась комбинация кремния с металлами (такими как Ag, Cu, Ni, Ti и Sn). Это позволило повысить электропроводность материала анода. Целью данной работы является определение изменения структурных, энергетических и электронных свойств силиценового канала на алюминиевой подложке в зависимости от заполнения канала литием.

Расчеты на основе теории функционала плотности проводились с использованием программы SIESTA [2]. Динамическая релаксация атомов продолжалась до тех пор, пока изменение полной энергии системы не стало меньше 1 мэВ. Расчет обменно-корреляционного функционала был основан на приближении РВЕ [3]. В расчетах использовались периодические граничные условия Борна-Кармана. Период пространственной трансляции в направлении z во всех рассмотренных случаях составлял 35 Å. Алюминиевая подложка состояла из трех слоев суперячейки 4×4 Al(111). Силиценовый канал определялся двумя силиценовыми суперячейками 3×3, отстоящими друг от друга на расстояние 7,5 Å по оси z. Зазор между нижним листом силицена и подложкой составлял 2,7 Å. Полученная геометрическая структура системы «силиценовый канал на алюминиевой подложке» после геометрической оптимизации показана на рисунке 1. Количество лития, адсорбированного силиценовым каналом, находилось в диапазоне $0,1 \le N_{\rm Li} / N_{\rm Si} \le 1,5$, где $N_{\rm Li} / N_{\rm Si}$ – индекс адсорбции. Зона Бриллюэна определялась с использованием k-точек 10×10×1, которые были сгенерированы с использованием алгоритма Монкхорста-Пака [4]. Полученные системы были протестированы на термическую стабильность с использованием *ab initio* молекулярной



динамики. В расчетах использовался термостат Нозе-Гувера [5] (температура поддерживалась на уровне 293 К). Длительность расчетов составляла 1000 шагов по времени с шагом по времени 1 фс.



Рисунок 1. Геометрическая структура силиценового канала на алюминиевой подложке.

На рисунке 2 представлена зонная структура и спектр парциальной плотности электронных состояний системы «силиценовый канал на алюминиевой подложке». Видно, что система проявляет свойства проводника за счет взаимодействия электронных s- и p-орбиталей алюминия и p-орбиталей кремния. Красные кружки на зонной структуре показывают конусы Дирака. Внедрение лития в систему не меняет проводниковых свойств системы.



Рисунок 2. Спектры зонной структуры и парциальной плотности электронных состояний системы «силиценовый канал на алюминиевой подложке», кружками обозначены конусы Дирака.



На рисунке 3 представлены геометрические структуры силиценового канала на алюминиевой подложке, полученные после *ab initio* молекулярно-динамического моделирования. Канал заполнен литием в различных соотношениях к кремнию. Во всех рассмотренных случаях адсорбции лития в канале разрыва кремниевых связей не наблюдается. При индексе адсорбции 1,5 зафиксировано попадание лития в пространство между листом силицена и алюминиевой подложкой; при этом длина связи Al-Li составляла 2,96 Å. Знание изменения ширины зазора между стенками канала позволяет рассчитать изменение объема двухслойного силицена при литиировании. Так, при адсорбции в соотношении лития к кремнию 1,5 увеличение объема двухслойного силицена по отношению к его объему, наблюдаемому при показателе адсорбции 0,1, составило 207%. При адсорбции 4 и 8 атомов лития в пространство между листами силицена начинают формироваться изомеры лития Li₂ и Li₄. При увеличении числа атомов лития между листами силицена до 12 формируется монослой лития (рисунок 3с). Дальнейшее заполнение объема между листами силицена 16-20 атомами лития приводит к образованию изомеров лития Li₄, Li₅ и Li₆. Когда пространство между листами силицена заполняется 24 атомами лития, формируется второй литиевый слой (рисунок 3d). Формирование литиевого монослоя и бислоя вызывает увеличение энергий связи в литиевой подсистеме относительно прежних показателей адсорбции на 9.8 и 6.7% соответственно.



Рисунок 3. Геометрическая структура силиценового канала на алюминиевой подложке при заполнении канала литием в соотношении с кремнием (a) 0,1, (b) 0,3, (c) 0,5, (d) 0,94, (e) 1,2 и (f) 1,5 после ab initio молекулярно-динамических расчётов.



Суммарная энергия связи и энергия адгезии между литиевым кластером и листами силицена в зависимости от показателей адсорбции ($N_{\rm Li}$ / $N_{\rm Si}$) показаны на рисунке 4. Энергия адгезии увеличивается с увеличением отношения $N_{\rm Li}$ / $N_{\rm Si}$, что связано как с уплотнением литиевой подсистемы, так и с уменьшением расстояний Li–Si за счет частичного ограничения объема канала вследствие литиевой интеркаляции. Энергия адгезии между литием и силиценом в системе при показателях адсорбции от 0,83 до 1,5 остается примерно равной 4,23 эВ. Энергетический предел связан с образованием атомарных слоев лития на силиценовых листах: один образуется в пространстве над верхним силиценовым листом и два между силиценовыми листами. В результате число атомов лития, взаимодействующих с силиценом в системе, остается неизменным при показателях адсорбции $N_{\rm Li}$ / $N_{\rm Si}$ > 0,94.



Рисунок 4. Энергия связи в литиевой подсистеме и энергия адгезии между листами силицена и литием.

Список литературы

1. Galashev A.Y., Ivanichkina K.A., Rakhmanova O.R. // Comput. Mater. Sci. Tech. 2021. V. 200. P. 110771.

2. *Soler J.M., Artacho E., Gale J.D., et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 2745–2779.

3. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865–3868.

4. Monkhorst H.J., Pack J.D. // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. P. 5188–5192.

5. Nose S. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 511-519.