

О.Р. Рахманова^{1,2}, А.Е. Галашев^{1,2},
Ю.П. Зайков^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии,
Уральское отделение, Российская академия наук

²Уральский федеральный университет им. Первого
Президента России
Б.Н. Ельцина

ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЙ СИЛИЦЕН КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ БАТАРЕЙ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Одной из основных проблем при конструировании литий-ионных батарей (ЛИБ) высокой мощности является поиск материала анода, который мог бы обеспечивать высокую емкость и механическую прочность в процессе эксплуатации. Применение объемного кремния связано с проблемой неустойчивости кристаллического и аморфного Si к процессу циклирования, что приводит к разбуханию и разрушению анода. Решением данной проблемы может стать использование композиционного анода, выполненного на основе двумерного кремния – силицена, нанесенного на металлическую (например, никелевую) подложку [1]. Такая двумерная структура может быть функционализирована с помощью облучения, т.е. подвергнута нейтронному трансмутационному легированию [2]. В результате облучения кремния образуется фосфор, никеля – медь. Включение фосфора в кремниевую матрицу может привести к увеличению механической устойчивости, а также улучшить *n*-проводимость материала.

Целью работы является изучение процессов движения ионов лития вдоль легированного фосфором силиценового канала, расположенного на допированной медью подложке Ni(111), и установление возможности использования такого композитного материала в качестве анода ЛИБ нового поколения.

Движение лития по функционализированному двухслойному силицену (силиценовый канал) проведено с использованием метода классической молекулярной динамики (МД) с применением программного кода LAMMPS. Рассматривается различная степень легирования листов силицена – 3, 6, 9 и 18 % и постоянная (5%) для подложки. Также вариативным параметром является ширина зазора в силиценовом канале – 0.6, 0.7, 0.75, 0.8 нм. Детальное описание

процедуры формирования начальных конфигураций системы, параметры использованных потенциалов, методика и условия проведения МД экспериментов приведены в работе [3].

Конфигурации «функционализированной системы силицен /подложка», соответствующие моменту времени 100 пс, представлены на рисунке 1: (а) зазор 0.7 нм, легирование 3%; (б) 0.75 нм и 9%. Допирование двумерной Si структуры фосфором практически всегда приводит к упрочнению ее структуры и уменьшению степени рифления. При этом нижний лист канала оказывается менее изогнутым, чем верхний. Здесь проявляется стабилизирующее действие подложки. Траектория проходящего по каналу иона Li^+ может быть как «скоростной» (рисунок 1а), так и сложной, запутанной (рисунок 1б). Поведение иона лития в канале регулируется как степенью допирования силиценовых стенок фосфором, так и величиной зазора канала h_g . В случаях, когда силицен был функционализирован вакансионными дефектами различного размера, при зазорах канала 0.6 и 0.7 нм ион Li^+ мог «застревать» в канале, не успевая проходить его за 100 пс [3].

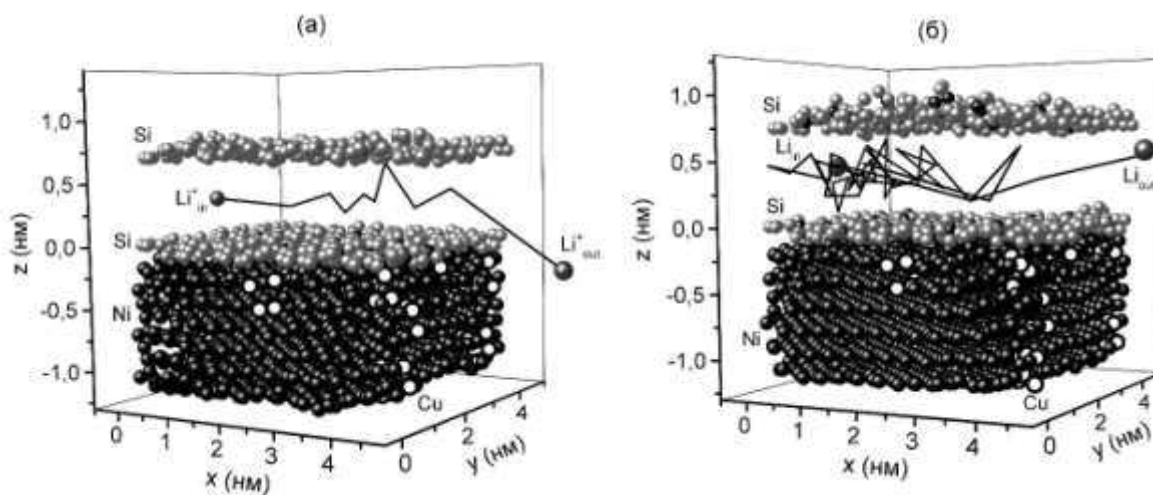


Рисунок 1 – Конфигурации системы «функционализированный силицен на допированной подложке Ni(111)» в момент времени 100 пс: (а) зазор h_g канала 0.7 нм, степень допирования 3%; б) 0.75 нм и 9%; ломаные линии показывают траектории иона лития в канале.

Заполняемость силицевого канала литием определяет емкость электрода. МД расчеты показали, что максимальная заполняемость функционализированного силицевого канала, расположенного на допированной Ni(111) подложке, достигается при 3% легировании силицена фосфором [3].

Рисунок 2 демонстрирует горизонтальные xu -проекции верхнего листа силицена в моменты времени 10 и 70 пс, для случая, когда степень легирования фосфором составляет 9%, а $h_g = 0.75$ нм. Как видно из рисунка, уже к моменту времени 10 пс атомы фосфора оказываются вытолкнутыми из их первоначальных местоположений (тривакансий) на поверхность листа силицена. Каждый атом P оказывается соединенным с тремя атомами Si (Рисунок 2, вставка). Каждая из образовавшихся пустот в листе силицена трансформируются в одно 9-звенное и два 5-звенных кольца. Такая структура оказывается стабильной вплоть до конца расчета, т.е. 100 пс.

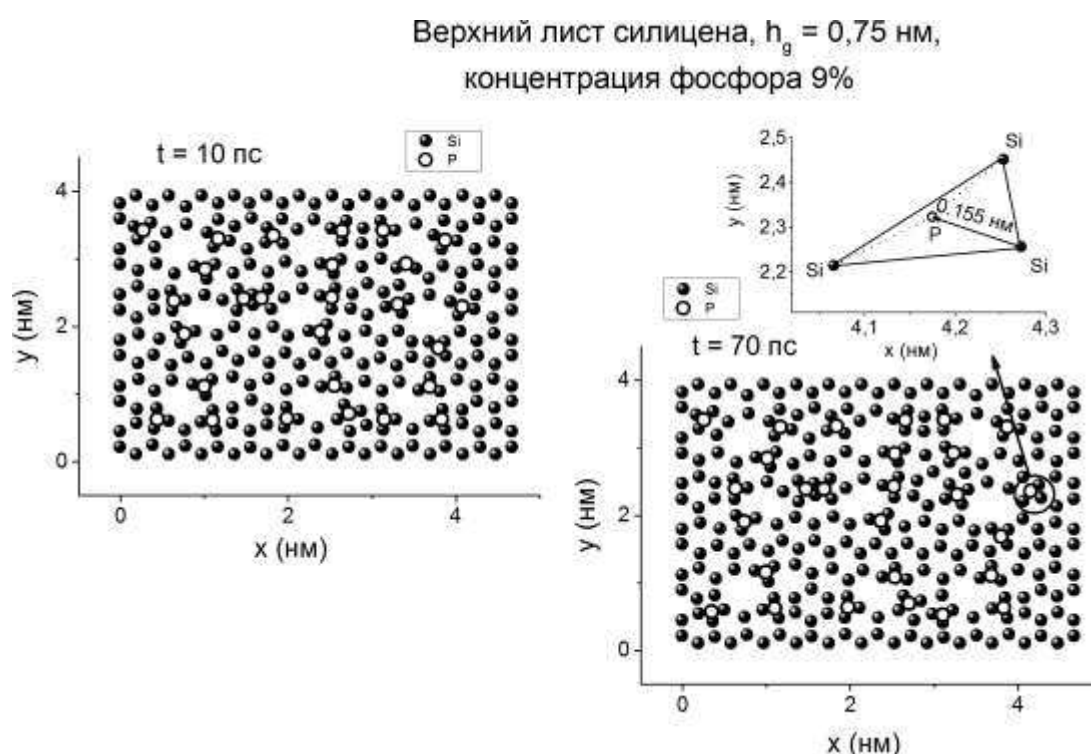


Рисунок 2 – Горизонтальные xu -проекции верхних листов силицевого канала со степенью легирования 9% и каналным зазором 0.75 нм в моменты времени 10 пс и 70 пс; на вставке показан пример относительного расположения атомов Si и P.

Рассчитанные значения шероховатости R_a силицена, характеризующие степень отклонения атомов Si от плоского профиля поверхности [3], показаны на рисунке 3. Приведено сравнение значений R_a силицена, допированного фосфором в различной степени, и силицена, функционализированного вакансионными дефектами разного размера. Недопированный силицен всегда оказывается более шероховатым, чем допированный. После легирования силицен становится не только более плоским, но и менее напряженным.

В этом проявляется упрочняющее действие легирующего фосфора. Кроме того, нижний лист силицевого канала всегда менее изогнут, чем верхний.



Рисунок 3 – Рассчитанные значения шероховатости листов силицина, формирующих канал, в зависимости от степени их допирования фосфором (или размера вакансионного дефекта).

Проведенные МД расчеты показали, что функционализирование силицина путем трансмутационного легирования приводит к улучшению механических и электрохимических свойств двумерного кремниевого материала. Двухслойный силицен, расположенный на никелевой подложке, может быть использован в качестве эффективного анода ЛИБ нового поколения.

ЛИТЕРАТУРА

1. A.Y. Galashev, Yu.P. Zaikov J. Appl. Electrochem. 49 (2019) 1027. <https://doi.org/10.1007/s10800-019-01344-9>
2. A. Isakov, S. Khvostov, E. Kinev, M. Laptev, et al. J. Electrochem. Soc. 167 (2020) 082515. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab933c>
3. A.Y. Galashev, K.A. Ivanichkina, A.S. Vorob'ev, O.R. Rakhmanova, et.al. Int. J. Hydr. En. (2021)