

Воробьёв А.С.¹, Галашев А.Е.^{1,2}

¹ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИЛИЦЕНОВОГО АНОДА ДЛЯ ЛИТИЙ – ИОННЫХ БАТАРЕЙ

Силицен рассматривается в качестве потенциального материала для анода литий-ионной батареи нового поколения. Настоящие расчёты выполнены с использованием программного пакета Siesta [1]. В работе проводилось исследование заполнения литием силицевого канала, образованного из двух параллельно расположенных силицевых листов с начальным зазором между ними 7.5 Å. Каждый силицевый лист моделировался на основе сверхячейки 3×3 (18 атомов кремния), с двумя подрешетками (нижней и верхней), отделенными друг от друга расстоянием 0.44 Å. Пространственный период трансляции в z-направлении составлял 35 Å. Отношение числа осажденных атомов лития к количеству атомов кремния составляло от 1.1(1) до 2.3(3). Геометрическая оптимизация с использованием обобщённого градиентного приближения в форме PBE [2] проводилась для всех рассматриваемых систем. Динамическая релаксация атомов продолжалась до тех пор, пока изменение полной энергии системы не становилось меньше 0.001 эВ. Энергия обрезания базиса плоских волн составляла 400 Ry. Зона Бриллюэна задавалась методом Монхорста-Пака [3] с использованием 10×10×1 k-точек. После геометрической оптимизации полученные системы подвергались температурной стабилизации при 293K путем выполнения *ab initio* молекулярно-динамических расчетов с использованием термостата Нозе-Гувера [4]. Выполнялось 2000 временных шагов с длиной шага 1 фс. Полученные системы повторно подвергались геометрической оптимизации.

На рисунке 1 представлена зависимость средних длин связи Si-Si и относительных энергий связи кремния для нижнего и верхнего листа силицена в зависимости от соотношения лития к кремнию в системе. Открытыми квадратами и кружками в системе представлены данные полученные для систем содержащих дефектный силицевый лист. Видно, что при образовании дефекта в силицене происходит увеличение средней длины и относительной энергии связи. Причем, существует прямая зависимость между относительной энергией связи

и длинами связи в силиценовых листах. Относительная энергия связей для верхнего и нижнего листов силицена без адсорбции лития в канале равна -4.789 эВ. Адсорбция атомов лития в канал приводит к увеличению средних длин и относительной энергии связей в листах силицена. Длины и энергии связи в бездефектном листе силицена имеют пределы роста примерно равные 2.5 \AA и -4.52 эВ, соответственно, достигаемые при соотношении лития к кремнию ~ 1 .

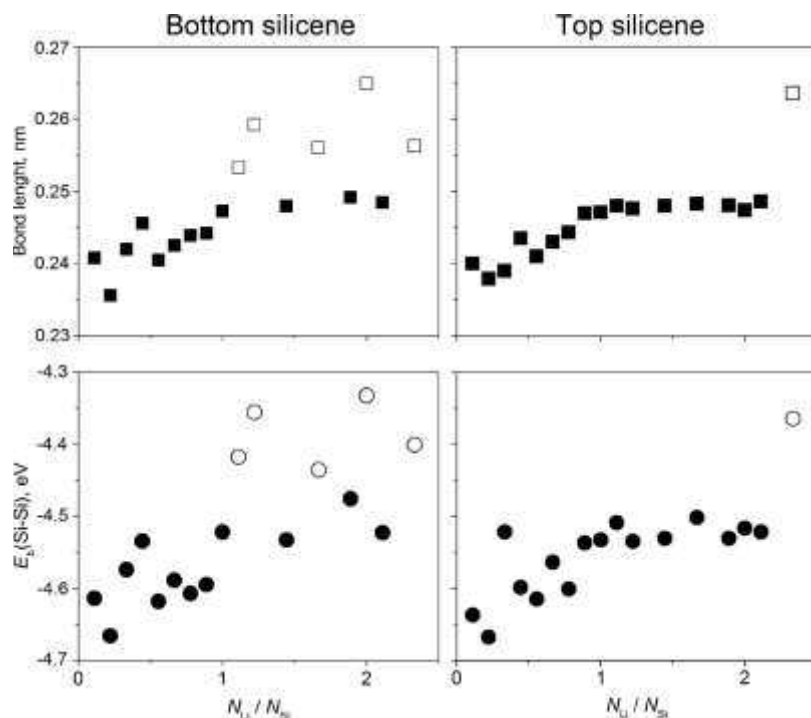


Рисунок 1. – Средние длины и относительные энергии связи в верхнем и нижнем листах силицена в зависимости от соотношения атомов лития к атомам кремния, открытыми квадратами и кружками обозначены характеристики, полученные для дефектных листов силицена

На рисунке 2 показано изменение величины зазора между силиценовыми листами ΔZ от соотношения лития к кремнию в системе. Зная изменение расстояния между стенками канала можно рассчитать изменение объёма канала как:

$$\frac{V_N}{V_4} = \frac{S\Delta Z(N)}{S\Delta Z(4)} = \frac{\Delta Z(N)}{\Delta Z(4)} \quad (1)$$

где V_N и V_4 – объём силицевого канала содержащего N и 4 атома лития соответственно, S – площадь сверхрешётки 3×3 силицена, а $\Delta Z(N)$ и $\Delta Z(4)$ – расстояние между листами силицена при адсорбции N

и 4 атомов лития, соответственно. Изменение соотношения лития к кремнию в канале от 0.1(1) до 1, т.е. при сохранении бездефектного канала, приводит к увеличению объёма канала на 97%. Максимальное полученное заполнение канала 2.3(3) приводит к увеличению объёма канала на 278 %.

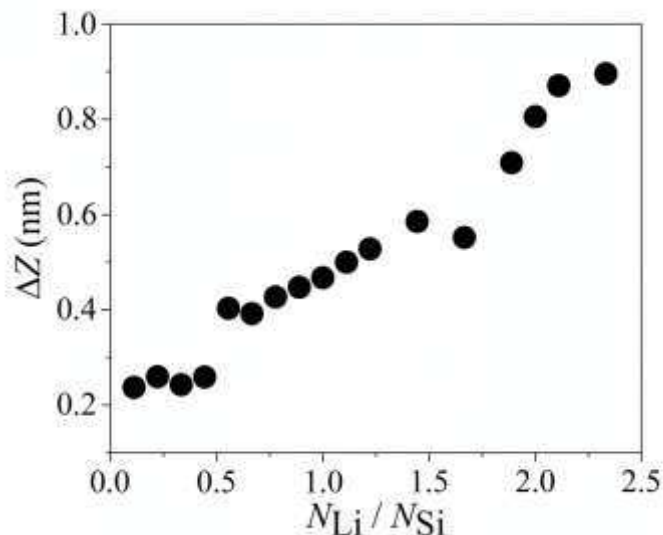


Рисунок 2 – Зависимость зазора между стенками силицевого канала от соотношения атомов лития к атомам кремния в системе

На рисунке 3 представлена зависимости энергии адгезии от соотношения атомов лития к кремнию. Видно, что энергия адгезии минимальна при соотношении лития к кремнию в канале равном 1. При дальнейшем заполнении канала происходит постепенное увеличение данной энергии, связанное с увеличением взаимодействия между атомами лития. Удельная гравиметрическая ёмкость системы рассчитывалась как:

$$C_{TS} = \frac{xF}{M} \quad (2)$$

где x – количество взаимодействующих электронов, F – число Фарадея, M – молярная масса системы.

Можно выделить три соотношения количества лития к кремнию в системе: 1) ~ 1 (954.3 мАч/г), 2) 2.3 (2223.5 мАч/г), 3) ~ 3.4 (3244.6 мАч/г). Так первое значение определяется таким заполнением канала, при котором не происходит образования дефектов в силицевых листах. Второе соотношение достигается при максимальном заполнении канала литием. Третье значение соответствует нулевому значению энергии адгезии, полученному путём

аппроксимации зависимости, представленной на рисунке 3, полиномом 4 степени.

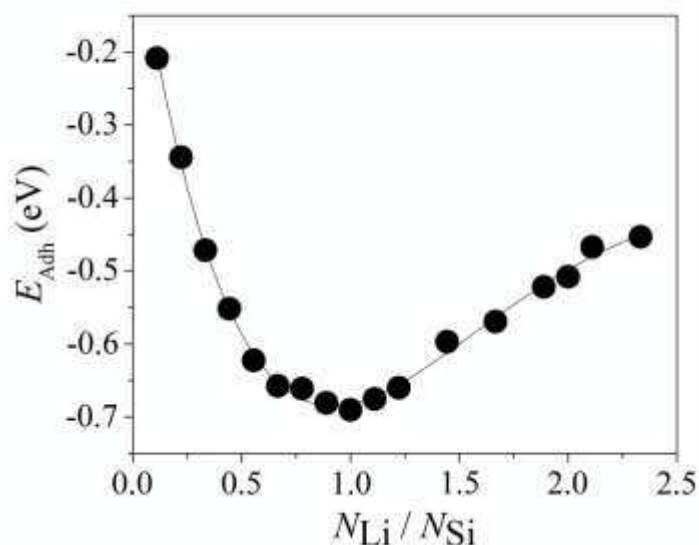


Рисунок 3. – Зависимость энергии адгезии между силицином и литием от соотношения атомов лития к атомам кремния

Таким образом, в рамках компьютерного эксперимента проведена оценка гравиметрической ёмкости анода, сконструированного на базе свободно стоящих листов силицена. Полученная емкость электрода в 2.5 раза выше теоретической емкости графитового анода. Силицен можно рассматривать как перспективный материал анода для высокомоощных литий-ионных батарей.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, D. Sanchez-Portal. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation // J. Phys. Condens. Matter. 2002. 14(11) p. 2745-2779
2. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. // Phys. Rev. Lett. 1996. 77 p. 3865–3868
3. H.J. Monkhorst, J. D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations // Acta Phys. Rev. B. 1976, 13 p. 5188.

УДК 544:778.4