

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ПОИСК СТАБИЛЬНЫХ ФАЗ ВСИСТЕМЕ Li-Si

Д. К. Головатая

Научный руководитель канд. физ.-мат. наук З. И. Попов

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

Институт физики СО РАН, г. Красноярск

В настоящее время одной из самых актуальных задач в области источников тока является развитие литий-ионных (Li-ion) аккумуляторов. Ввиду большой емкости литий-ионные аккумуляторы широко используются в электронных устройствах и автомобилестроении. Основным материалом анодов в таких батареях является графит, который легко образует интеркалаты с атомами лития; при этом содержание лития соответствует химическая формула LiC_6 , что теоретически позволяет иметь удельную электрическую емкость материала при его зарядке/разрядке 372 мАч/г.

Повышение удельной электроемкости литий-ионных аккумуляторов позволит достичь новых потребительских качеств. Одним из способов повышения удельной электроемкости является использование кремния вместо графита. Известно, что литий образует сплавы с кремнием вплоть до состава $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, которому соответствует теоретическая удельная электроемкость ~ 4000 мАч/г, что приблизительно в 10 раз больше, чем удельная электроемкость используемых в настоящее время графитовых анодов [1]. Проникновение лития в кремниевые аноды вызывает увеличение объема кремния до 300%. Это приводит к разрушению анода уже после первого цикла. Использование наноструктур из кремния позволяет обойти данную проблему [Ошибка! Закладка не определена.]. При литиировании кремниевых анодов при комнатной температуре, они становятся аморфными и остаются такими. Полное литиирование при потенциале ниже 0.07В приводит к формированию кристаллической структуры $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. [Ошибка! Закладка не определена.,2].

Целью данной работы является поиск новых стабильных фаз кремния с литием, которые, возможно, образуются в процессе интеркаляции ионов лития в кремний.

Хорошо известно, что фазовая диаграмма Si-Li содержит большое разнообразие кристаллических фаз. Экспериментально известны пять кристаллических фаз, возникающих в соотношениях $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$, $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, и LiSi от самого высокого до самого низкого содержания лития. Однако эти фазы не детектируются в процессе электрохимической интеркаляции/деинтеркаляции лития в кристаллический кремний [3], обнаруживается только фаза $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ и аморфная смесь лития с кремнием [Ошибка! Закладка не определена.,Ошибка! Закладка не определена.]. Таким образом, мы должны рассмотреть соединения кремния с литием, которые отсутствуют в известной фазовой диаграмме, и смоделировать аморфные и метастабильные фазы.

В программе USPEX [4] с использованием эволюционного алгоритма в рамках метода функционала плотности (DFT) был произведен расчет полной энергии систем $\text{Li}_x\text{Si}_{(1-x)}$ (х меняется от 0 до 1). Было обнаружено, что стабильные соединения лития с кремнием образуют структуры состава $\text{Li}_x\text{Si}_{(1-x)}$, где x находится в интервале от 0,3 до 0,94. В таблице 1 показаны обнаруженные соединения кремния с литием, обладающие наименьшим значением разницы полной энергии ΔE , которое вычислялось по формуле:

$$\Delta E = E(\text{Li}_x\text{Si}_{(1-x)}) - xE(\text{Li}) - (1-x)E(\text{Si}), \quad (1)$$

где $E(\text{Li}) = -1,936$ эВ и $E(\text{Si}) = -5,402$ эВ соответствуют полной энергии кристаллического лития и кремния.

Таблица 1. Параметры соединений кремния с литием

Стехиометрия	Энергия ΔE , эВ	Симметрия	Значение x в $Li_xSi_{(1-x)}$
Li_3Si_5	-0,045	1(P1)	0,375
Li_3Si_4	-0,048	1(P1)	0,429
Li_5Si_6	-0,072	1(P1)	0,455
Li_5Si_4	-0,137	1(P1)	0,555
Li_3Si_2	-0,199	1(P1)	0,600
Li_2Si	-0,213	1(D1)	0,666
Li_7Si_3	-0,226	38(Amm2)	0,700
Li_5Si_2	-0,255	12(C2/m)	0,714
$Li_{11}Si_4$	-0,234	2(P-1)	0,733
Li_3Si	-0,233	8(Cm)	0,750
Li_4Si	-0,196	1(P1)	0,800
$Li_{13}Si_3$	-0,177	12(C2/m)	0,813
Li_5Si	-0,152	12(C2/m)	0,833

На рисунке 1 точками показаны значения ΔE всех рассчитанных структур переменного состава $Li_xSi_{(1-x)}$.

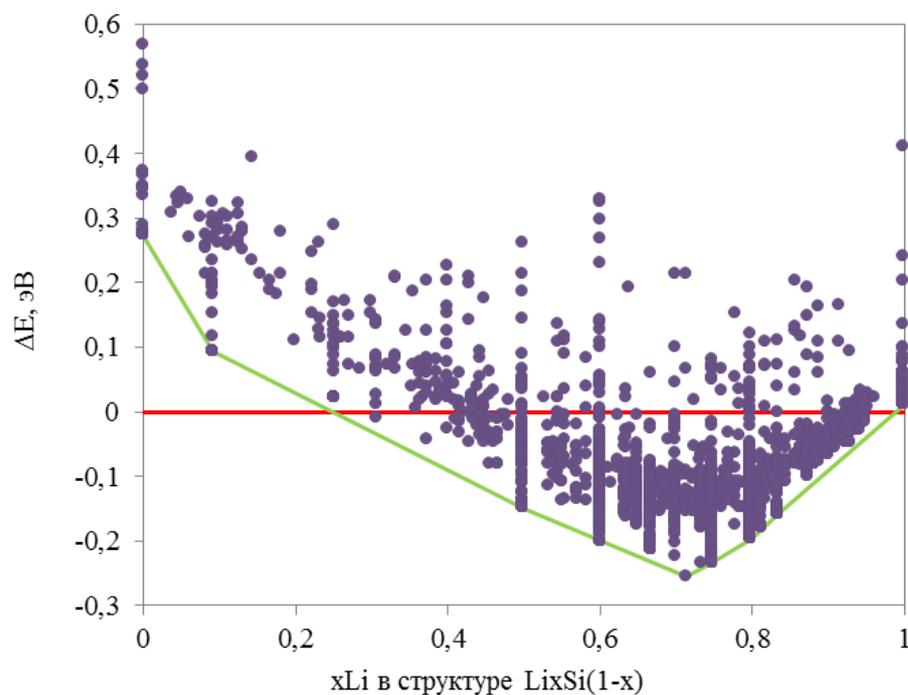


Рисунок 1 – Разница полной энергии рассчитанных структур (темные точки) по отношению к энергии кристаллического кремния и лития (горизонтальная линия)

Соединение с составом Li_5Si_2 с симметрией C2/m обладает самой высокой стабильностью по отношению к структурам с другой стехиометрией, что также было показано в работе [5]. На рисунке 1 это точка с самой низкой энергией $\Delta E = -0,255$ эВ. Параметры решетки данной структуры представлены в таблице 2.

Таблица 2. Кристаллографические параметры Li_5Si_2

Параметры ячейки, Å	Углы
---------------------	------

a	b	c	alpha	beta	gamma
7.613	4.403	6.430	90.000	68.116	90.000

Изображение элементарной ячейки представлено на рисунке 2.

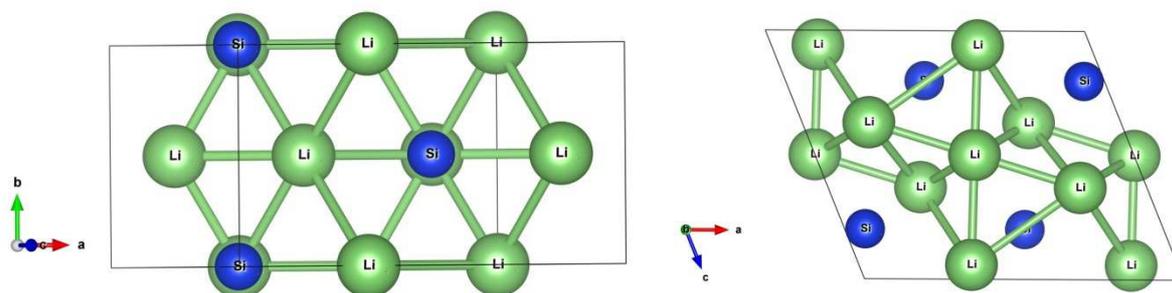


Рисунок 2 – Геометрическая структура Li_5Si_2

В таблице 3 представлены координаты атомов в структуре Li_5Si_2

Таблица 3. Координаты атомов в структуре Li_5Si_2 в долях ячейки

№	Тип атома	x	y	z
1	Li	0,02095	0,00000	0,36990
2	Li	0,35320	0,00000	-0,05810
3	Li	0,00000	0,50000	0,50000
4	Si	0,06460	0,00000	-0,20110

Во время нашего исследования были обнаружены и другие стабильные фазы кремния с литием, такие как Li_7Si_3 , $\text{Li}_{11}\text{Si}_4$, $\text{Li}_3\text{Si}_2\text{Li}_2\text{Si}$, имеющие значения энергий $\Delta E < -0.2$ эВ. Фазы Li_7Si_3 и Li_3Si_2 имеют симметрии соответственно $(\text{Amm}2)$ и (Cm) . Также были найдены структуры Li_3Si_5 , Li_3Si_4 , Li_5Si_6 , $\text{Li}_5\text{Si}_4\text{Li}_3\text{Si}_2$, $\text{Li}_{13}\text{Si}_3\text{Li}_5\text{Si}$, которые имеют энергии $\Delta E > -0.2$ эВ. В заключение хотелось бы добавить, что мы не упускаем возможности найти другие стабильные структуры с энергией ΔE ниже, чем у структуры Li_5Si_2 .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№14-02-31309)

Список литературы

- 1 M. N. Obrovac and L. Chictensen, *Electrochem. Solid-State Lett.* 2004. V.7. P.A93.
- 2 J. Li and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 2007.V.154. P.A156.
- 3 Y. Kubota et al. *J. Appl. Phys.* 2007.V.102. P.053704.
- 4 A. R. Oganov et al. *J. Chem. Phys.* 2006.V.124. P.244704.
- 5 W. W. Tipton, C. R. Bealing, *Phys. Rev. B* 2013.V.87. P.184114.