

硅功能化石墨烯负极材料的粗粒模型

惠治鑫 贺鹏飞 戴瑛 吴艾辉

Coarse-grain model of silicon functionalized graphene as anode material for lithium ion batteries

Hui Zhi-Xin He Peng-Fei Dai Ying Wu Ai-Hui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 143101 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.143101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.143101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I14>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

H+Li₂: 一个典型的释能反应体系及其含时动力学研究

H + Li₂: a typical exothermic reactive system and its time-dependent dynamics investigation

物理学报.2015, 64(6): 063101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.063101>

U_{1-x}Pu_xO₂ 热膨胀性质分子动力学模拟研究

Molecular dynamic study on thermal expansion of U_{1-x}Pu_xO₂

物理学报.2014, 63(8): 083103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.083103>

Al_n(n=13--32) 团簇熔化行为的分子动力学模拟研究

Molecular dynamical simulations of the melting properties of Al_n(n=13--32) clusters

物理学报.2013, 62(19): 193104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.193104>

UO₂ 晶体中低密勒指数晶面表面能的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of surface energy of low miller index surfaces in UO₂

物理学报.2013, 62(10): 103104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.103104>

Li+HF(v = 0--3, j = 0)?LiF+H 反应的立体动力学理论研究

Stereodynamics study of Li+HF (v = 0--3, j = 0)?LiF+H reaction

物理学报.2013, 62(7): 073105 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.073105>

硅功能化石墨烯负极材料的粗粒模型*

惠治鑫¹⁾²⁾ 贺鹏飞^{2)†} 戴瑛²⁾ 吴艾辉²⁾

1) (宁夏师范学院物理与信息技术学院, 固原 756000)

2) (同济大学航空航天与力学学院, 上海 200091)

(2015年1月13日收到; 2015年3月11日收到修改稿)

硅功能化石墨烯(硅化烯)作为锂离子电池的负极材料,一旦发生分层或粉化等损伤现象,会严重地降低材料的电子输运能力和储锂容量,减少电池的使用寿命,因此要求负极材料具有较强的力学可靠性.考虑到传统分子动力学方法的模拟尺度很难达到硅化烯负极材料的真实尺度,首先采用 Tersoff 势函数和 Lennard-Jones 势函数建立了多种硅化烯的全原子数值模型,计算材料的各种弹性模量和吸附能;然后采用珠子-弹簧结构,根据力学平衡条件和能量守恒定律,结合全原子模型的计算结果,建立了硅化烯粗粒模型及其系统的能量方程;最后,通过对比石墨烯粗粒模型与其全原子模型的拉伸性能,验证了硅化烯粗粒模型的有效性.

关键词: 硅功能化石墨烯, 粗粒模型, 分子动力学, 损伤

PACS: 31.15.xy, 81.05.ue, 61.48.Gh, 62.20.dq

DOI: 10.7498/aps.64.143101

1 引言

锂离子电池因其诸多优点已成为移动通信、笔记本电脑等便携式电子产品及电动汽车的主要电源之一,探索具有容量高、充放电速度快和循环寿命长的新型负极材料已成为当前锂离子电池研究的热点^[1,2].硅化烯^[3,4]是一种锂离子电池的负极材料,通常采用溶液共混方法或机械混合法制备.2011年,美国科学家 Zhao 等^[5]通过超声波处理成功地制备出石墨烯面内有空位缺陷的硅化烯,研究发现硅纳米颗粒的嵌入可以扩大石墨烯的层间距,增加石墨烯的比表面积,有效阻止石墨烯片层之间因较强的 π - π 范德华吸引力作用而发生的堆积或聚集现象,为锂离子提供了大量的储存空间,从而增加了负极材料的储锂容量.这种结构可以有效缓冲材料在冲放电过程中的体积胀缩,提高材料的循环寿命.同时,空位缺陷提高了锂离子在极端尺

度和片层聚集时的输运能力,加速电池的充放电速度.

锂离子电池负极材料^[6]和其他纳米电子元器件^[7]一样,要求材料具有很强的力学可靠性.硅化烯是一种由硅纳米颗粒和多层石墨烯构成的层状复合材料,作为锂离子电池负极材料时,一旦发生分层现象,会严重地降低材料的导电性能和电子的输运能力^[8].层状材料在遇到诸如加载应变、弯曲或者扭转等机械操作时,分层现象更容易发生.这些材料的破坏机理通常是薄膜层发生屈曲,导致内层分离和破坏.除了分层破坏外,导致锂离子电池容量和使用寿命降低和减小的另外一个重要因素是负极材料的粉化现象^[9].负极材料在重复可逆地脱插锂过程中伴随着较大的体积变化,吸锂后负极材料的晶格发生膨胀,引起材料的内应力增加,导致晶粒内微裂纹扩展,从而引起晶粒破裂而发生负极材料粉化,降低了负极材料的嵌锂能力,使锂离子电池的可逆容量损失和使用循环寿命减少.迄今

* 中央高校基本科研业务费专项基金、上海市自然科学基金(批准号: 11ZR1439100)、宁夏自然科学基金(批准号: NZ14273)和宁夏师范学院科研项目(批准号: NXSFD1514)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ph232@tongji.edu.cn

为止, 国内外还没有关于该材料力学性能研究的相关报道. 鉴于此, 研究硅化烯负极材料的拉伸等力学性能显得尤为重要和紧迫.

本文通过对不同的硅化烯全原子模型进行拉伸、剪切、弯曲和吸附等模拟, 获得硅化烯的各种弹性模量和吸附能. 根据全原子模型的模拟结果, 采用珠子-弹簧结构, 根据力学平衡条件和能量守恒定律, 建立了硅化烯粗粒模型及其系统的能量方程, 并对其拉伸性能进行了模拟. 本文模拟软件是由美国 Sandia(圣地亚) 国家实验室开发的开源代码 LAMMPS^[10].

2 硅化烯全原子模型及其力学特性

为了有效获取硅化烯粗粒模型的力学性能参数, 对硅化烯的各种全原子模型进行力学性能模拟, 共包括以下4个测试模块: 1) 通过对单层石墨烯全原子模型的轴向拉伸模拟, 获取其杨氏模量 E ; 2) 通过对单层石墨烯全原子模型的剪切模拟, 获取其剪切模量 G ; 3) 通过对双层石墨烯全原子模型的吸附模拟, 获取石墨烯层间单位面积的吸附能 $\varepsilon_{\text{C-C}}$; 4) 通过对由单层石墨烯和单个硅颗粒组成的硅化烯模型的吸附模拟, 获取石墨烯和硅颗粒之间单位面积的吸附能 $\varepsilon_{\text{Si-C}}$. 在模拟过程中, 选择多体 Tersoff 势函数^[11] 模拟石墨烯面内碳原子之间、硅颗粒中硅原子之间的相互作用, 其表达式为

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} V_{ij}, \quad (1)$$

$$V_{ij} = f_C(r_{ij}) [f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})], \quad (2)$$

$$f_C(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & r < R - D, \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin\left(\frac{\pi r - R}{2D}\right), & R - D < r < R + D, \\ 0, & r > R + D, \end{cases} \quad (3)$$

$$f_R(r_{ij}) = A \exp(-\lambda_1 r), \quad (4)$$

$$f_A(r_{ij}) = -B \exp(-\lambda_2 r), \quad (5)$$

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{-\frac{1}{2n}}, \quad (6)$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_C(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \exp[\lambda_3^m (r_{ij} - r_{ik})^m], \quad (7)$$

$$g(\theta) = \gamma_{ijk} \left\{ 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{[d^2 + (\cos \theta - \cos \theta_0)^2]} \right\}. \quad (8)$$

势能的计算包括了所有与第 i 个原子距离在截断半径 $R + D$ 内的 j 和 k 原子, 其中 θ 为 ij 和 ik 共价键之间的夹角. 选择 LJ (Lennard-Jones) 两体势函数^[12] 模拟石墨烯片层之间碳原子的相互作用及硅原子与碳原子之间的相互作用. LJ 势是 1924 年由 Jones 提出的原子间相互作用的对势函数, 其表达式为

$$V(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]. \quad (9)$$

式中 r 是连接 i 和 j 原子的位置矢量 \mathbf{r}_{ij} 的模; $1/r^{12}$ 项是模拟原子间靠近时的相互排斥项; $1/r^6$ 项是描述原子间的吸引力和凝聚力; 它用来模拟范德瓦尔斯型的力; σ 是基本尺度(碰撞直径)参数; ε 是基本能量标度参数; 模拟过程中取 C-C 作用两个参数分别为 $\sigma = 4.000 \text{ \AA}$ 和 $\varepsilon = 0.0065 \text{ eV}$, Si-C 之间作用两个参数分别为 $\sigma = 3.1785 \text{ \AA}$ 和 $\varepsilon = 0.00378 \text{ eV}$. 系统运动方程求解采用速度形式的 Verlet^[13] 算法, 该方法通过对时间离散, 由 t 时刻的变量及其时间导数推演得到 $t + \Delta t$ 时刻的物理量, 逐步计算即得到整个历史过程的物理量, 具体的速度和加速度表达式如下:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + a(t)\Delta t^2/2, \quad (10)$$

$$a(t + \Delta t) = -\Delta E[r(t + \Delta t)]/m, \quad (11)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t + \Delta t/2) + a(t + \Delta t)\Delta t/2. \quad (12)$$

在模拟之前需要对模型用共轭梯度法进行体系能量最小化来反复调整原子坐标, 使整个模型显现出来的能量最低. 弛豫采用 Nose-Hoover 方法^[14,15] 进行等温调节, 该方法可以把任何数量的原子与一个热浴耦合起来, 可以消除局域的相关运动和模拟宏观系统的温度涨落现象.

单层石墨烯的全原子模型如图 1 所示, 模型尺寸为 $100 \text{ \AA} \times 100 \text{ \AA}$, 由 3854 个碳原子构成, 其中 C—C 键长为 0.142 nm . 模型沿 x 轴方向为扶手椅型, 沿 y 轴方向为锯齿型. 图 2 是一个由直径为 5 nm 的单个硅颗粒和边长为 50 nm 的单层石墨烯构成的系统模型, 用于模拟单个硅颗粒 (3274 个硅原子) 与单层石墨烯 (95646 个碳原子) 之间的吸附性能. 内插图是硅颗粒的晶格结构放大图.

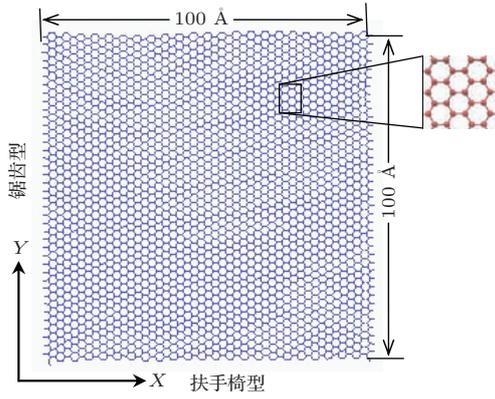


图1 (网刊彩色) 单层石墨烯的全原子模型

Fig. 1. (color online) The full atomic model of monolayer graphene.

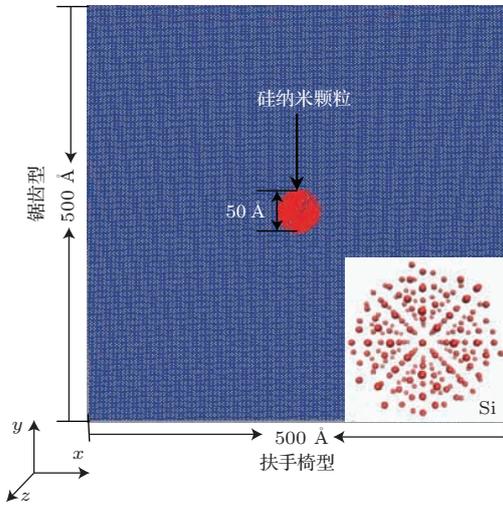


图2 (网刊彩色) 单层石墨烯与单个硅纳米颗粒系统的全原子模型

Fig. 2. (color online) The full atomic model comprised of monolayer graphene and a silicon nano-particle.

2.1 轴向拉伸

在模拟开始之前, 为了得到一个稳定和能量最低的系统, 首先对单层石墨烯全原子模型的系统进行了能量最小化, 并使系统在NVT (固定粒子数、体积、温度) 系综下弛豫了10 ps (时间积分步长为0.1 fs). 在拉伸过程中, 模型左端固定, 右端施加一个大小不变、沿 x 轴正向的力缓慢拉伸, 拉伸速度为 $0.1 \text{ \AA}/\text{ps}$, 如图3所示. 在分子动力学模拟中, 我们通常应用维里应力对应宏观应力, 二者之间的关系如下式:

$$\sigma_{ij} = S_{ij} \Omega^{-1}, \quad (13)$$

其中 σ_{ij} 为宏观应力, S_{ij} 为维里应力, Ω 为模型的体积. 对应平面应力问题, 轴心应力应变关系为

$$\varepsilon_x = \frac{1}{E} [\sigma_x - \nu_p \sigma_y]. \quad (14)$$

根据全原子模型的轴线拉伸模拟结果, $\sigma_x \gg \sigma_y$, 因此我们可以得到

$$\sigma_x = E \varepsilon_x \rightarrow E = \frac{\partial \sigma_x}{\partial \varepsilon_x} \cong \frac{\Delta \sigma_x}{\Delta \varepsilon_x}. \quad (15)$$

图3是模型的拉伸示意图、拉伸时模型的应力应变曲线(A)和局部变形放大图(B). 从局部放大图中可以看出石墨烯的破坏机理, C—C键逐渐伸长, 并伴随着键角的变化, 碳环始终保持为六边形. 随着载荷增大, 六边形碳环越来越不规则, 在模型端部的对角线附近的碳环上形成了空位缺陷. 随着应力的增大, C—C键逐渐断裂, 并形成了沿载荷方向大约呈 45° 的主断裂带, 裂纹沿着主断裂带不断往四周扩展, 最后呈断裂破坏. 从应力应变曲线B可以观察到模型在拉伸的起始阶段表现出了明显的线性关系. 根据(15)式对其进行线性拟合, 得到单层石墨烯的杨氏模量 $E \approx 1.04 \text{ TPa}$, 与之前报道的结果 0.918 TPa 和 1 TPa 相近^[16–19]. 拉伸过程中最大应力值为 189.94 GPa , 对应的极限应变为 0.29 .

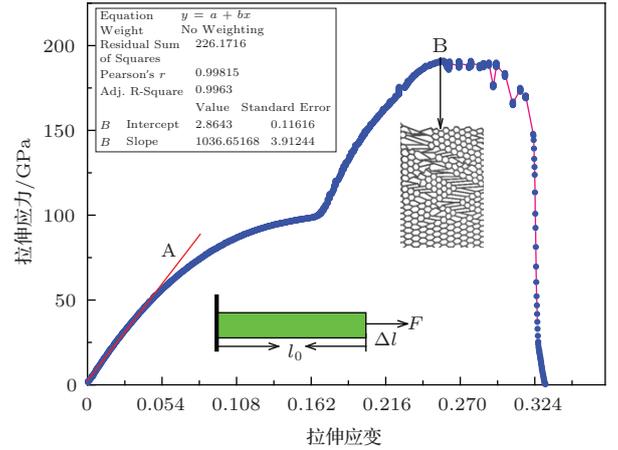


图3 (网刊彩色) 单层石墨烯全原子模型的单向拉伸测试

Fig. 3. (color online) Uniaxial tensile test of monolayer graphene full atomic model.

2.2 简单剪切

模型及其弛豫过程与轴心拉伸模拟相同. 在剪切过程中, 上下边界分别施加 x 方向和 $-x$ 方向两个拉力, 拉伸速度均为 $0.1 \text{ \AA}/\text{ps}$. 剪切应力和应变关系为

$$\gamma_{xy} = \frac{2(1+\nu)}{E} \tau_{xy} = \frac{1}{G} \tau_{xy}, \quad (16)$$

变形后可得到

$$\tau_{xy} = G \gamma_{xy} \rightarrow G = \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial \gamma_{xy}} \cong \frac{\Delta \tau_{xy}}{\Delta \gamma_{xy}}. \quad (17)$$

根据剪切模拟的应力应变曲线图4和(17)式,对线性部分进行拟合,得到单层石墨烯的剪切模量 $G = 212.85$ GPa, 与之前报道的结果 224 GPa 相近 [16]. 最大剪切应力 $\tau_{\max} = 50.11$ GPa, 对应的极限应变 $\gamma_{\text{ult}} = 0.24$.

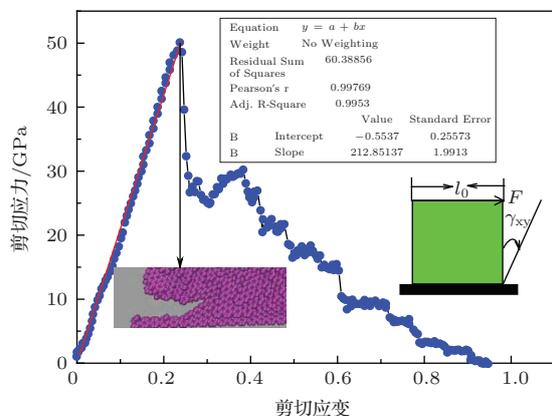


图4 (网刊彩色) 单层石墨烯全原子模型的简单剪切测试
Fig. 4. (color online) Simple shear test of monolayer graphene full atomic model.

2.3 吸 附

为了获取石墨烯片层之间、石墨烯片层和硅纳米颗粒之间的非接触弱相互作用能量,我们分别对单层石墨烯(100 Å×100 Å)、双层石墨烯(100 Å×100 Å)、单个硅纳米颗粒(直径 20 Å)、单层石墨烯和单个硅纳米颗粒系统(石墨烯 100 Å×100 Å, 硅颗粒直径 20 Å)进行了NVT系综下势能最小化弛豫性能模拟,结果如图5和图6所示. 单层和双层石墨烯在弛豫后的最小势能分别为 -27880 eV 和 -56276 eV, 单层石墨烯的最小势能扩大到 2 倍后为 -55760 eV, 与双层石墨烯的最小

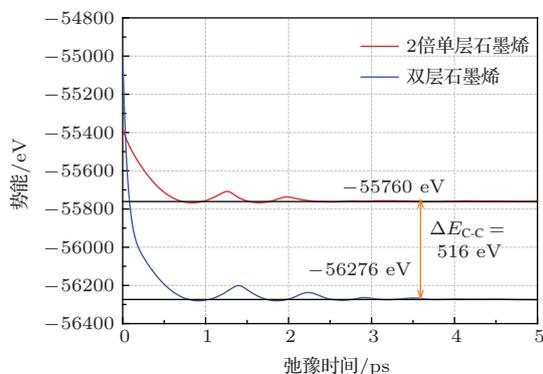


图5 (网刊彩色) 单层和双层石墨烯全原子模型的弛豫性能
Fig. 5. (color online) Relaxation performance of monolayer and bilayer graphene full atomic model.

势能差 516 eV 为石墨烯层间的吸附能,即单位面积的吸附能为 $E_{C-C} = -413.3$ mJ·m⁻². 单层石墨烯最小势能 (-27880 eV) 加上硅纳米颗粒最小势能 (-835 eV) 后为 -28715 eV, 与由单层石墨烯和硅纳米颗粒构成的系统最小势能 (-28730 eV) 差值为 15 eV. 这里假设硅纳米颗粒为一个点,考虑到石墨烯片层上碳原子与硅点之间距离变化对吸附能的影响,计算单位面积吸附能时只计算了边长为 3×25 Å 的正方形区域, 25 Å 为粗粒的键长,得到石墨烯单位面积上的吸附能为 $E_{Si-C} = -42.72$ eV. 全原子模型的模拟结果参照表 1.

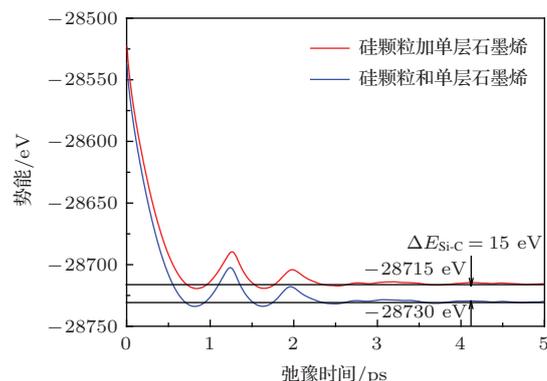


图6 (网刊彩色) 单层硅功能化石墨烯全原子模型的弛豫性能
Fig. 6. (color online) Relaxation performance of monolayer silicon functionalized graphene.

表 1 全原子模型的模拟结果

Table 1. The simulation results of full atomic models.

参量	数值
杨氏模量 E /TPa	1.04
最大正应力 σ_{\max} /GPa	189.94
极限正应变 ϵ_{ult} /%	29
剪切模量 G /GPa	212.85
最大剪切应力 τ_{\max} /GPa	50.11
极限剪切应变 γ_{ult} /rad	0.24
表面吸附能 E_{C-C} /mJ·m ⁻²	413.3
表面吸附能 E_{Si-C} /mJ·m ⁻²	42.72

3 硅化烯粗粒模型的建立

硅化烯的粗粒模型是根据其全原子模型的模拟结果而建立的具有中尺度或宏观尺度的数值模型. 应用传统分子动力学方法, 通过诸多模块的测试, 获取能够反映硅化烯材料特性的一系列力学参数, 然后采用珠子-弹簧结构, 并根据力学平衡条件和能量守恒定律, 建立硅化烯粗粒模型及

其系统的能量方程. 该方法已经被用于碳纳米管的折叠、破坏和缠绕^[20,21], 石墨烯的折叠、扭转等方面的模拟研究^[16,17]. 势函数的选取或建立在分子动力学数值模拟中是最关键和最重要的一个环节, 因为它直接影响到模拟结果的准确性和可靠性. 本文通过对硅功能化石墨烯全原子模型的数值模拟, 获取硅功能化石墨烯粗粒模型所需要的一些力学参数. 粗粒模型系统的能量方程表示为 $U_{\text{sys}} = U_{\text{T}} + U_{\varphi} + U_{\text{ad1}} + U_{\text{ad2}}$, 其中 U_{sys} 代表系统的总能量, U_{T} 为轴向拉伸的应变能, U_{φ} 为剪切变形的应变能, U_{ad1} 为不成键碳粗粒之间的吸附能, U_{ad2} 为碳粗粒和硅颗粒之间的吸附能. 系统的总能量为珠簧模型的键能和两两粒子间的作用能之和, 为了将全原子模型的模拟结果和粗粒模型的参数关联起来, 这里假设两种模型的能量相等.

3.1 拉伸弹性常数

对于石墨烯的轴向拉伸, 我们用弹簧振子的变形能来模拟成键碳粗粒间的能量, 表达式如下:

$$U_{\text{T}}(\Delta r) = \frac{1}{2}k_{\text{T}}(r - r_0)^2 = \frac{1}{2}k_{\text{T}}\Delta r^2, \quad (18)$$

其中 k_{T} 为弹簧的拉伸弹性系数, r 为两个碳粒之间的距离, r_0 为两粒子间的平衡距离, 这里取 $r_0 = 25 \text{ \AA}$. 一个碳粒的等效拉伸弹性应变能表达式为

$$E_{\text{T}}(\varepsilon) = \frac{1}{2} \int \sigma \varepsilon d\Omega = \frac{1}{2} \frac{A_c E \Delta r^2}{r_0}. \quad (19)$$

因为每个粗粒代表一个 r_0 , 根据全原子模型和粗粒模型能量相等, 令 $U_{\text{T}}(\Delta r) = E_{\text{T}}(\varepsilon)$, 可得到

$$k_{\text{T}} = \frac{A_c E}{r_0}. \quad (20)$$

这里取杨氏模量 $E = 1.04 \text{ TPa} = 1.04 \times 10^{-18} \text{ J/\AA}^3 \approx 6.49 \text{ eV/\AA}^3$; $A_c = dr_0$ 为石墨烯的横截面面积, 取石墨烯厚度 $d = 3.35 \text{ \AA}$, 得到 $k_{\text{T}} = Ed \approx 21.75 \text{ eV/\AA}^2$. 也可根据服从胡克定律的材料应变能表达式^[22] $E_{\text{T}}(\varepsilon) = P\Delta r/2$ 得到和 (20) 式相同的拉伸弹性系数表达式, 其中 $\Delta r = Pr_0/(EA_c)$.

3.2 剪切弹性常数

对于石墨烯的剪切变形, 我们用扭转弹簧振子的变形能来模拟材料的剪切应变能. 扭转弹簧振子的变形能为

$$U_{\varphi}(\Delta\varphi) = \frac{1}{2}k_{\varphi}(\varphi - \varphi_0)^2$$

$$= \frac{1}{2}k_{\varphi}\Delta\varphi^2 = \frac{1}{2}k_{\varphi}\gamma^2, \quad (21)$$

其中 k_{φ} 为弹簧的弯曲弹性系数, φ 为相互成键的三个碳粗粒之间的角度, φ_0 为系统平衡时的角度, 取 $\varphi_0 = 90^\circ$, 剪切应变 $\gamma = \varphi - \varphi_0$. 一个碳粒的等效剪切应变能为

$$E_{\text{T}}(\gamma) = \frac{1}{2} \int \tau \gamma d\Omega = \frac{1}{2}G\gamma^2 A_c r_0. \quad (22)$$

这里, 每个粒子代表 4 个 φ_0 , 根据两种模型能量相等, $4U_{\varphi}(\Delta\varphi) = E_{\text{T}}(\gamma)$, 可得到

$$k_{\varphi} = \frac{1}{4}GA_c r_0 = \frac{1}{4}Gdr_0^2. \quad (23)$$

根据全原子模型的模拟结果, 剪切模量 $G = 212.85 \text{ GPa} \approx 1.33 \text{ eV/\AA}^3$, 得到弹簧的弯曲弹性常数 $k_{\varphi} = 695.44 \text{ eV}$.

3.3 不成键粗粒间的相互作用

对于模型中不成键粗粒之间的弱相互作用 (范德瓦尔斯吸附), 我们采用 Lennard-Jones 12 : 6 势函数进行模拟, 势函数的形式如 (9) 式. 用 $\sigma_{\text{C-C}}$ 和 $\varepsilon_{\text{C-C}}$ 分别代表 C-C 粗粒间的碰撞直径和 C-C 粗粒间作用的势阱深度, 用 $\sigma_{\text{Si-C}}$ 和 $\varepsilon_{\text{Si-C}}$ 分别代表 Si-C 粗粒间的碰撞直径和 Si-C 粗粒间作用的势阱深度. 每个碳粗粒子的质量取决于石墨烯的质量分布, 由单位面积石墨烯的质量决定, 每个硅粗粒子的质量为硅纳米颗粒的质量. 对于 $100 \text{ \AA} \times 100 \text{ \AA}$ 的单层石墨烯, 含有 3854 个碳原子, 取碳原子的摩尔质量为 12.01 g/mol , 所以单位面积石墨烯的质量为 $7.6888 \times 10^{-22} \text{ g/\AA}^2$. 每个碳粗粒代表的石墨烯面积为 $25 \text{ \AA} \times 25 \text{ \AA}$, 对应的摩尔质量为 2892.91 g/mol . 对于硅纳米颗粒 (直径 20 \AA), 含 211 个硅原子, 硅粗粒的摩尔质量为 5926.15 g/mol .

L-J 势参数的选取参照硅化烯全原子模型的模拟结果. 石墨烯的层间距 $\Delta D = 3.35 \text{ \AA}$, 设 D_1 为系统能量最小时不成键碳粗粒间的最近距离, 即邻近原子间距, 如图 7 所示. R_1 为上层粒子 1 在下层粒子面内的投影到邻近粒子的距离,

$$\varphi = \tan^{-1} \frac{R_1}{\Delta D}, \quad (24)$$

$$D_1 = \frac{\Delta D}{\cos \varphi}, \quad (25)$$

所以 $D_1 = 17.99 \text{ \AA}$. 根据势函数表达式 (9) 式, 令 $\frac{dV(r)}{dr} = 0$, 可得 $\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 = \frac{1}{2}$, 即势能最小时两粒子间距离 r 与碰撞半径 σ 之间的关系. 这里取 $r = D_1$,

得 $\sigma = 16.03 \text{ \AA}$. 根据 (24) 和 (25) 式, 再结合图 8, 可以得到次邻近粒子的距离分别为 $D_2 = 39.67 \text{ \AA}$, $D_3 = 53.14 \text{ \AA}$, $D_4 = 63.83 \text{ \AA}$, $D_5 = 72.96 \text{ \AA}$, $D_6 = 88.45 \text{ \AA}$ 和 $D_7 = 95.26 \text{ \AA}$, 取截断半径为 96 \AA . 若粒子 1 只与邻近粒子作用, 则单位面积的吸附能量可表示为

$$E_{C-C} = \frac{4V(D_1)}{r_0^2}, \quad (26)$$

其中 $V(D_1) = -\varepsilon_{C-C}$, 则 $\varepsilon_{C-C} = -E_{C-C}r_0^2/4$. 若粒子 1 还与次邻近粒子作用, 则总的吸附能为

$$V = 4V(D_1) + 8V(D_2) + 4V(D_3) + 8V(D_4) + 8V(D_5) + 12V(D_6) + 8V(D_7), \quad (27)$$

单位面积的吸附能为

$$E_{C-C} = \frac{V}{r_0^2}. \quad (28)$$

令

$$H = 1 + 2\frac{V(D_2)}{V(D_1)} + \frac{V(D_3)}{V(D_1)} + 2\frac{V(D_4)}{V(D_1)} + 2\frac{V(D_5)}{V(D_1)} + 3\frac{V(D_6)}{V(D_1)} + 2\frac{V(D_7)}{V(D_1)},$$

所以

$$\varepsilon_{C-C} = -\frac{E_{C-C}r_0^2}{4} \left(\frac{1}{H} \right). \quad (29)$$

经计算, $H = 1.04$, 可得 $\varepsilon_{C-C} = 3.88 \text{ eV}$. 在硅化烯系统能量最小时, 硅颗粒到石墨烯表面的最小距离为 2.9 \AA , 硅颗粒半径为 10 \AA . 取硅粒到石墨烯表面的距离 $\Delta D = 12.90 \text{ \AA}$, 硅粒在石墨烯面内投影与碳粒间的距离 R_i ($i = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$) 可参考碳粒 1. 按照上述相同方法可得到硅粒和碳粒间的碰撞直径和作用的势阱深度分别为 $\sigma_{Si-C} = 19.49 \text{ \AA}$ 和 $\varepsilon_{Si-C} = 0.38 \text{ eV}$, 取截断半径为 42 \AA . 至此, 建立硅化烯粗粒模型的所需参数已全部得到, 具体见表 2.

表 2 粗粒模型的模拟参数

Table 2. Simulation parameters of coarse-grain model.

参量	数值
碳粗粒子的摩尔质量 $m_C/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	2892.91
硅粗粒子的摩尔质量 $m_{Si}/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	5926.15
碳粒间键平衡距离 $r_0/\text{\AA}$	25
碳粒间键平衡角度 $\varphi_0/(\text{^\circ})$	90
拉伸弹性常数 $k_T/\text{eV}\cdot\text{\AA}^{-2}$	21.75
剪切弹性常数 $k_\varphi/\text{eV}\cdot\text{rad}^{-2}$	695.44
碳-碳粗粒间的碰撞直径 $\sigma_{C-C}/\text{\AA}$	16.03
碳-碳粒子间作用势阱深度 $\varepsilon_{C-C}/\text{eV}$	3.88
硅-碳粒子间碰撞直径 $\sigma_{Si-C}/\text{\AA}$	19.49
硅-碳粒子间作用势阱深度 $\varepsilon_{Si-C}/\text{eV}$	0.38

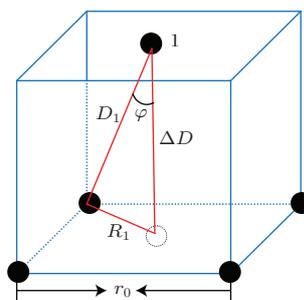


图 7 (网刊彩色) 邻近粒子间的位置关系

Fig. 7. (color online) Spatial relationships between neighboring atoms.

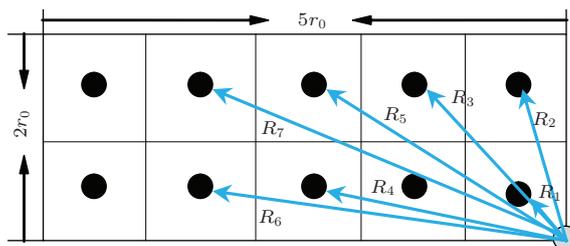


图 8 (网刊彩色) 上层粒子投影与次邻近粒子间的位置关系

Fig. 8. (color online) Spatial relationships between top atom and lesser neighboring atoms.

4 硅化烯粗粒模型的验证

结合前面所得结果, 利用 LAMMPS 软件包建立了 $750 \text{ \AA} \times 250 \text{ \AA}$ 的单层石墨烯粗粒模型, 如图 9 所示. 其中图 9(a) 为粗粒模型示意图, 图 9(b) 为粗粒模型的局部放大图, 图 9(c) 为石墨烯粗粒模型和全原子模型尺度的比较图. 该粗粒模型一共包含 341 个粗粒子, 数量为同尺寸盒子全原子模型 (包含 71910 个碳原子) 的 0.47%.

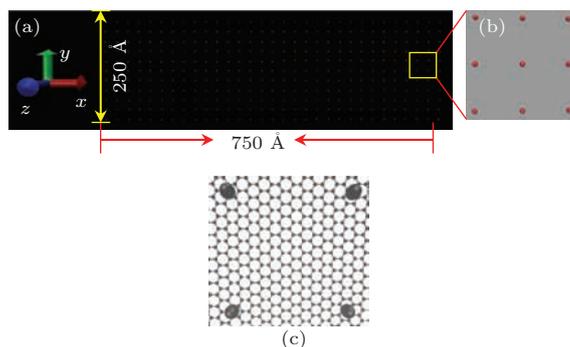


图 9 (网刊彩色) 石墨烯粗粒模型及其和全原子模型比较

Fig. 9. (color online) Relationship between graphene full atomic model and its coarse-grain model.

为了验证硅化烯粗粒模型的有效性, 对上面所建立的模型沿长度方向进行了拉伸模拟. 在模拟过程中, 用弹簧的伸缩能量表示粗粒之间的键能, 用

L-J 势函数^[12]模拟不成键粒子的相互作用, 系统运动方程求解仍然采用速度形式的 Verlet^[13]算法. 时间积分步长取 1 fs, 为了得到一个稳定和能量最低的系统, 让系统在 NVT 系综下弛豫 500 万步. 最后固定模型左边界粒子, 以 1 fs 的步长在 NVE 系综下以 0.05 Å/ps 的速度拉伸右边界粒子共 1000 万步, 拉伸的应力应变关系如图 10 所示. 从应力应变曲线图中可以观察到模型在拉伸过程中表现出了明显的线性关系, 根据全原子模型的模拟结果, 拉伸过程中极限应变设置为 0.30. 并对线性部分进行拟合, 如蓝色直线所示. 拟合得到单层石墨烯的杨氏模量 $E \approx 981.5$ GPa, 与全原子模型的单层石墨烯杨氏模量 1 TPa 比较接近, 证明了所建粗粒模型的有效性.

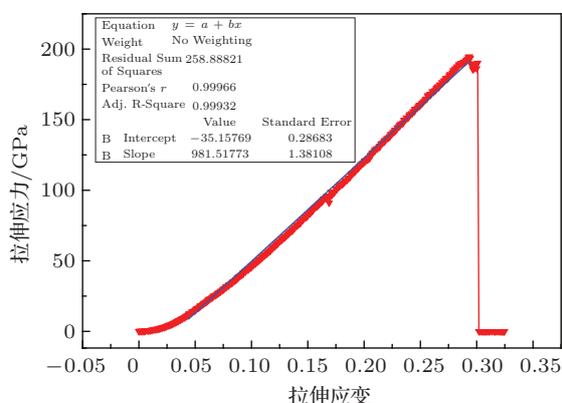


图 10 (网刊彩色) 石墨烯粗粒模型拉伸的应力应变关系
Fig. 10. (color online) The stress-strain curve of graphene coarse-grain model.

5 结 论

首先建立了单层石墨烯、双层石墨烯和单层硅功能化石墨烯的全原子数值模型, 采用 Tersoff 势函数模拟成键碳原子间的相互作用, L-J 势函数模拟层间碳原子的相互作用. 通过计算单层石墨烯全原子模型的杨氏模量和剪切模量, 拟合粗粒珠簧模型中弹簧的拉伸弹性常数 $k_T = 21.74$ eV/Å² 和弯曲弹性常数 $k_\varphi = 695.44$ eV. 模拟了全原子模型中石墨烯层间的吸附能和硅纳米颗粒与石墨烯片之间的吸附能, 以 L-J 势函数模拟不成键碳粗粒间相互作用和碳粗粒与硅粗粒之间的相互作用, 根据全原子模型和粗粒模型间的能量守恒, 推导了用 L-J 势函数的势阱深度和碰撞直接, 建立了硅化烯粗粒模型及其系统的能量方程. 最后, 通过对所建石墨

烯粗粒模型的拉伸模拟, 得到石墨烯的杨氏模量和全原子模型的模拟结果相近, 验证了硅化烯粗粒模型的有效性. 后期的研究将重点考虑硅颗粒粒径、分布密度等因素对硅化烯负极材料损伤的影响, 建立一套材料的损伤准则.

参考文献

- [1] Jafta C J, Ozoemena K I, Mathe M K, Roos W D 2012 *Electrochim. Acta* **85** 411
- [2] 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]
- [3] Hui Z X, He P F, Dai Y, Wu A H 2014 *J. Nanoengineering and Nanosystems* **29** 28
- [4] Hui Z X, He P F, Dai Y, Wu A H 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 074401 (in Chinese) [惠治鑫, 贺鹏飞, 戴瑛, 吴艾辉 2014 物理学报 **63** 074401]
- [5] Zhao X, Hayner C M, Kung M C, Kung H H 2011 *Adv. Energy Mater.* **1** 1079
- [6] Wu Y P, Yuan X Y, Dong C, Duan J Y 2012 *Lithium-ion Batteries—Application and Practice* (Ver.2) (Beijing: Chemical Industry Press) p11 (in Chinese) [吴宇平, 袁翔云, 董超, 段冀渊 2012 锂离子电池——应用与实践 (第二版)(化学工业出版社) 第 11 页]
- [7] Kumar A, Zhou C 2010 *Acs Nano* **4** 11
- [8] De S, Coleman J N 2010 *Acs Nano* **4** 2713
- [9] Hou X H, Hu S J, Shi L 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2109 (in Chinese) [侯贤华, 胡社军, 石璐 2010 物理学报 **59** 2109]
- [10] Plimpton S 1995 *J. Comput. Phys.* **117** 1
- [11] Tersoff J 1988 *Phys. Rev. B* **37** 6991
- [12] Jones J E 1924 *Proc. Roy. Soc. A* **106** 463
- [13] Allen M P, Tildesley D J 1989 *Computer Simulation of Liquids* (London: Oxford University Press) p233
- [14] Nosé S 1984 *Mol. Phys.* **52** 255
- [15] Hoover W G 1985 *Phys. Rev. A* **31** 1695
- [16] Cranford S, Buehler M J 2011 *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **19** 054003
- [17] Cranford S, Sen D, Buehler M J 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 123121
- [18] Han T W, He P F, Wang J, Zheng B L, Wu A H 2009 *Sci. Sin. G: Phys. Mech. Astron.* **39** 1312 (in Chinese) [韩同伟, 贺鹏飞, 王健, 郑百林, 吴艾辉 2009 中国科学 G 辑 **39** 1312]
- [19] Zhou J, Huang R 2008 *J. Mech. Phys. Solids* **56** 1609
- [20] Yang X, He P, Gao H 2011 *Nano Res.* **4** 1191
- [21] Buehler M J 2006 *J. Mater. Res.* **21** 2855
- [22] Timoshenko S, Gere J 1978 *Mechanics of Materials* (Beijing: Science Press) p36 (in Chinese) [铁摩辛柯, 盖尔 1978 材料力学 (科学出版社) 第 36 页]

Coarse-grain model of silicon functionalized graphene as anode material for lithium ion batteries*

Hui Zhi-Xin¹⁾²⁾ He Peng-Fei^{2)†} Dai Ying²⁾ Wu Ai-Hui²⁾

1) (*School of Physics and Information Technology, Ningxia Normal University, Guyuan 756000, China*)

2) (*School of Aerospace Engineering and Applied Mechanics, Tongji University, Shanghai 200091, China*)

(Received 13 January 2015; revised manuscript received 11 March 2015)

Abstract

The electronic transport, the storage capacity, and the service life of the anode material for lithium ion batteries will be reduced seriously in the event of the material layering or cracking, so the anode material must have strong mechanical reliability. Firstly, in view of the traditional molecular dynamics limited by the geometric scales of the model of silicon functionalized graphene (SFG) as lithium ion battery anode material, some full atomic models of SFG are established by using Tersoff potential and Lennard-Jones potential, and used to calculate the modulus and the adhesion properties. What is more, according to the mechanical equilibrium condition and energy conservation and by combining with calculations from full atomic model through adopting the bead-spring structure, the SFG coarse-grain model and its system energy reservation equation are established. Finally, the validity of the SFG coarse-grain model is verified by comparing the tensile property of coarse-grain model with full atoms model.

Keywords: silicon functionalized graphene, coarse-grain model, molecular dynamics, damage

PACS: 31.15.xv, 81.05.ue, 61.48.Gh, 62.20.dq

DOI: [10.7498/aps.64.143101](https://doi.org/10.7498/aps.64.143101)

* Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China, the Natural Science Foundation of Shanghai, China (Grant No. 11ZR1439100), the Natural Science Foundation of Ningxia, China (Grant No. NZ14273), and the Science Research Project of Ningxia Normal University, China (Grant No. NXS-FZD1514).

† Corresponding author. E-mail: ph232@tongji.edu.cn