

Si_n团簇/石墨烯($n \leq 6$)结构稳定性和储锂性能的第一性原理计算

沈丁 刘耀汉 唐树伟 董伟 孙闻 王来贵 杨绍斌

First-principles study of structural stability and lithium storage property of Si_n clusters ($n \leq 6$) adsorbed on graphene

Shen Ding Liu Yao-Han Tang Shu-Wei Dong Wei Sun Wen Wang Lai-Gui Yang Shao-Bin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 198101 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210521

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210521>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

石墨烯吸附Li团簇的第一性原理计算

The first-principle calculation on the Li cluster adsorbed on graphene

物理学报. 2017, 66(5): 057301 <https://doi.org/10.7498/aps.66.057301>

石墨烯封装单层二硫化钼的热稳定性研究

Thermal stability of MoS₂ encapsulated by graphene

物理学报. 2018, 67(22): 226501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181255>

钙钛矿 APbI₃结构稳定性及光电性质的理论研究

Theoretical study on the stability and photoelectric properties of APbI₃ perovskite

物理学报. 2017, 66(5): 057103 <https://doi.org/10.7498/aps.66.057103>

氧化石墨烯的结构稳定性及硝酸催化作用的第一性原理研究

First-principles study on structural stability of graphene oxide and catalytic activity of nitric acid

物理学报. 2019, 68(24): 247302 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191304>

变形及电场作用对石墨烯电学特性影响的第一性原理计算

First-principles calculation of effects of deformation and electric field action on electrical properties of Graphene

物理学报. 2018, 67(7): 076301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172491>

三明治结构graphene-2Li-graphene的储氢性能

Hydrogen storage capacity of expanded sandwich structure graphene-2Li-graphene

物理学报. 2019, 68(5): 053601 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181497>

Si_n 团簇/石墨烯 ($n \leq 6$) 结构稳定性和储锂性能的第一性原理计算*

沈丁¹⁾²⁾ 刘耀汉¹⁾ 唐树伟¹⁾ 董伟¹⁾ 孙闻¹⁾ 王来贵²⁾ 杨绍斌^{1)†}

1) (辽宁工程技术大学材料科学与工程学院, 阜新 123000)

2) (辽宁工程技术大学力学与工程学院, 阜新 123000)

(2021年3月18日收到; 2021年5月30日收到修改稿)

目前, 硅/碳复合材料是锂离子电池最有潜在应用前景的高容量负极材料之一, 硅与碳材料的界面状态是影响其电化学性能的重要因素. 本文在作为碳材料结构单元的石墨烯表面构建了 Si_n ($n \leq 6$) 团簇, 采用基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理方法研究了 Si_n 团簇/石墨烯 (Si_n/Gr) 的几何构型、结构稳定性和电子性质. 结果表明, 当 Si 原子数 $n \leq 4$ 时, Si_n 团簇优先以平行于石墨烯的二维构型沉积在石墨烯表面, 当 $n \geq 5$ 时, Si_n 团簇优先以三维立体构型沉积在石墨烯表面. 随着 n 的增大, Si_n 团簇在石墨烯表面的热力学稳定性显著降低, 两者之间的界面结合减弱, 并且伴随着 Si_n 团簇与石墨烯之间的电荷转移也越来越少. 同时还研究了 Si_n/Gr 复合构型的储锂能力, Li 原子主要存储在 Si_n 团簇临近的石墨烯表面和 Si_n 团簇周围, Si_n 团簇与石墨烯复合形成的协同作用增强了 Li 原子吸附的热力学稳定性. 当 $n \leq 4$ 时, 存储 2 个 Li 原子有利于提高 x Li-Si_n/Gr 体系的热力学稳定性, 继续增加 Li 原子数 x 会导致稳定性降低; 当 $n \geq 5$ 时, 稳定性随着 Li 原子数 x 的增多而逐渐降低.

关键词: 石墨烯, Si_n 团簇, 结构稳定性, 储锂性能

PACS: 81.05.ue, 21.60.Gx, 82.47.Aa, 63.20.dk

DOI: 10.7498/aps.70.20210521

1 引言

锂离子电池具有容量高、循环寿命长等优点, 在便携式电子设备领域得到广泛应用, 并且在电动汽车领域展现了良好的发展势头. 目前最常用的石墨负极储锂容量较低, 仅为 372 mA·h/g (LiC₆), 不能满足人们对高容量的需求. 硅的储锂容量高 (4200 mA·h/g), 成为锂离子电池负极材料的研究热点^[1]. 但是硅在储锂过程中体积膨胀大 (超过 300%), 导致循环过程中容量衰减快, 严重阻碍了硅在锂离子电池中的实际应用^[2,3].

为了提高硅的循环性能, 人们已经做出了巨大的努力, 包括减小硅颗粒的尺寸^[4,5]、形成多孔结构^[6,7]、与其他金属合金化^[8,9], 或者与碳材料等形成复合结构^[10-14]. 其中, 将纳米尺度的硅颗粒与碳材料进行复合是目前最有效的途径.

Luo 等^[15] 以间苯二酚和甲醛为硬碳前驱体, 采用原位聚合在纳米硅颗粒表面形成均匀包覆层, 最后碳化形成核壳结构. 他们发现碳壳厚度约为 10 nm 的 Si/C 复合材料表现出优异的电化学性能, 在电流密度为 500 mA/g 条件下首次可逆容量为 2542 mA·h/g, 库仑效率为 74.9%, 经过 500 次循环后容量仍然保留了 1006 mA·h/g. Cai 等^[16]

* 国家自然科学基金 (批准号: 51874167, 21808095, 51774175)、中国博士后科学基金 (批准号: 2018M641707) 和辽宁工程技术大学学科创新团队 (批准号: LNTU20TD-09) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lngdysb@163.com

采用 SiCl_4 和 Li 反应合成颗粒尺寸约为 20 nm 的硅团聚体, 然后再以乙炔为碳源进行气相沉积得到碳包覆的复合材料. 该材料在电流密度为 300 mA/g 条件下, 首次可逆容量为 2242 mA·h/g, 库仑效率达 75.9%, 比包覆前分别提高 36.3% 和 67.9%, 并且表现出优异的循环性能和倍率性能. 林伟国等^[17]以硅藻土为原料, 采用镁热还原纳米多孔硅, 再以沥青为软碳前驱体, 与石墨混合后采用喷雾干燥和高温碳化, 合成了纳米多孔硅/石墨/碳复合微球. 该复合材料在电流密度为 200 mA/g 条件下首次可逆容量为 817 mA·h/g, 库仑效率达 84.0%, 经过 100 次循环后容量剩余 765 mA·h/g. Zhu 等^[18]以蔗糖、碳纳米管为碳源, 采用喷雾干燥和高温碳化, 合成了具有多级导电网络的硅/碳纳米管/碳复合材料, 该材料具有显著的高倍率性能, 在电流密度为 7.5 A/g 条件下, 可逆容量高达 620 mA·h/g, 同时首次库仑效率高达 86.0%, 经过 100 次循环后容量保持率达 80%. Yu 等^[19]以还原氧化石墨烯 (rGO) 为碳源, 该材料同样具有优异的倍率性能, 在电流密度为 0.2 A/g 条件下的可逆容量达 2030 mA·h/g, 在 4 A/g 时经过 200 次循环后容量保持率为 99.2%, 即使在 8 A/g 时可逆容量高达 1000 mA·h/g.

上述研究表明, 碳材料一方面起到缓冲锂离子嵌入或脱出导致体积膨胀而产生的内应力, 提高复合结构的结构稳定性和循环性能; 另一方面还能够起到储锂作用, 在改善循环性能的同时提供一定的储锂容量; 另外碳材料还能提供电子传输通道, 提高复合材料的导电性和倍率性能. 因此硅与碳形成的复合材料成为众多理论和实验研究的热点. 但是迄今为止硅与碳材料的界面结合情况以及相关理论研究非常缺乏, 尤其是他们二者形成的复合材料的储锂机理研究更少.

采用基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理计算可以从电子层面对复合材料的界面结合状态和储锂性能等进行预测, 成为深入研究、选择和设计锂离子电池电极材料的一种重要方法^[20–22]. 碳材料包括硬碳、软碳、碳纳米管、碳纤维和石墨烯等, 种类繁多、结构复杂^[23,24]. 为了避免不同构型的碳材料引起的巨额计算量, 本文采用石墨烯作为碳材料的结构单元模型, 在石墨烯表面构建 Si_n ($n \leq 6$) 团簇. 采用基于 DFT 的第一性原理方法研究了石墨烯表面沉积 Si_n 团簇的几何构型、结构稳定性和电子性质, 同时还研究了它们的储锂能力. 期望

研究有助于从电子层面理解硅与碳材料的界面状态、相互作用以及储锂性能之间的关系.

2 理论计算方法

在作为碳材料结构单元的石墨烯表面, Si 原子逐步沉积形成 Si_n 团簇. 发生的反应可以描述为 $n\text{Si} + \text{Gr} \leftrightarrow \text{Si}_n/\text{Gr}$, 其中 Gr 为 6×6 的石墨烯超胞, n 为 Si 原子数, Si_n/Gr 为石墨烯表面沉积 Si_n 团簇形成的结构. Gr 晶胞尺寸设置为 $14.76 \text{ \AA} \times 14.76 \text{ \AA} \times 20 \text{ \AA}$, 真空层设置为 20 \AA , 足以避免周期性的影响.

采用基于 DFT 的平面波赝势方法的 CASTEP 软件包^[25]对 Si_n/Gr 复合结构的几何构型、吸附能、差分密度电荷和态密度等性质进行理论计算. 计算过程中交换关联能采用广义梯度近似 (GGA) 下的 PBE 泛函^[26]和范德瓦耳斯修正的 Grimme 方法^[27]. 采用超软赝势^[28]来描述原子核与价电子之间的相互作用. 通过收敛性测试, 平面波展开的截断能设为 500 eV, Monkhorst-Pack 型 k 点网格分布^[29]设为 $5 \times 5 \times 1$, 原子的总能量收敛标准设为 1.0×10^{-5} eV/atom, 力收敛标准设为 0.02 eV/Å.

为了研究石墨烯表面沉积 Si_n 团簇形成复合结构的热力学稳定性, 定义 Si 原子的平均吸附能 ΔE_{ab} 为

$$\Delta E_{\text{ab}}(\text{Si}) = [E(\text{Si}_n/\text{Gr}) - E(\text{Gr}) - E(\text{Si}_n)]/n, \quad (1)$$

为了研究 Li 原子在 Si_n/Gr 复合结构的热力学稳定性, 定义 Li 原子的平均吸附能 ΔE_{ab} 为

$$\Delta E_{\text{ab}}(\text{Li}) = [E(x\text{Li} + \text{Si}_n/\text{Gr}) - E(\text{Si}_n/\text{Gr}) - xE(\text{Li})]/x, \quad (2)$$

(1) 式和 (2) 式中 $E(x\text{Li} + \text{Si}_n/\text{Gr})$, $E(\text{Si}_n/\text{Gr})$, $E(\text{Gr})$, $E(\text{Si}_n)$ 和 $E(\text{Li})$ 分别是优化的 $x\text{Li}-\text{Si}_n/\text{Gr}$ 体系、 Si_n/Gr 复合构型、 6×6 的石墨烯超胞的总能量、 Si_n 团簇和 Li 原子的能量, n 和 x 分别是 Si 原子和 Li 原子的数量. 当 ΔE_{ab} 为负值, 表明 Si_n 团簇能够稳定沉积在石墨烯表面, 或 Li 原子能够稳定吸附在 Si_n/Gr 复合构型.

3 结果与讨论

3.1 Si_n/Gr 结构稳定性和电子结构

单个原子在石墨烯表面的沉积有三个高对称

性位置, 即空位 (H 位)、C 原子上方 (T 位)、桥位 (B 位), Si 原子在这三个位置的沉积状态如图 1 所示. 由图 1(a) 可知, 经过几何优化后, Si 原子在石墨烯 B 位的吸附能量 ΔE_{ab} 最低, 为 -1.216 eV; Si 原子在 T 位和 H 位的 ΔE_{ab} 依次增大, 分别为 -1.145 和 -0.738 eV. 计算结果表明, 单个 Si 原子优先沉积在石墨烯 B 位, T 位次之, H 位最不稳定. 这与 Gao 等 [30] 和 Aktürk 等 [31] 的研究结果一致, 他们认为 Si 原子在石墨烯 B 位或 T 位形成较强的化学吸附, 而在 H 位形成以范德瓦耳斯力为主的物理吸附. 由图 1(b) 可知, 当 Si 原子在石墨烯 B 位和 T 位时形成的 Si—C 键长 d_{Si-C} 分别为 2.093 和 2.053 Å, 都比碳化硅晶体中 Si—C 键的键长 (1.89 Å) [32] 长. Si 原子与石墨烯发生相互作用, 导致石墨烯碳平面发生上下位移, 当 Si 原子在石墨烯 B 位时位移高度 Δh 值达最大值, 为 0.052 Å, 这是由于石墨烯吸附 Si 原子以后, 通过调整 C 原子的位置, 使体系能量达到最低值, 形成最稳定的吸附结构.

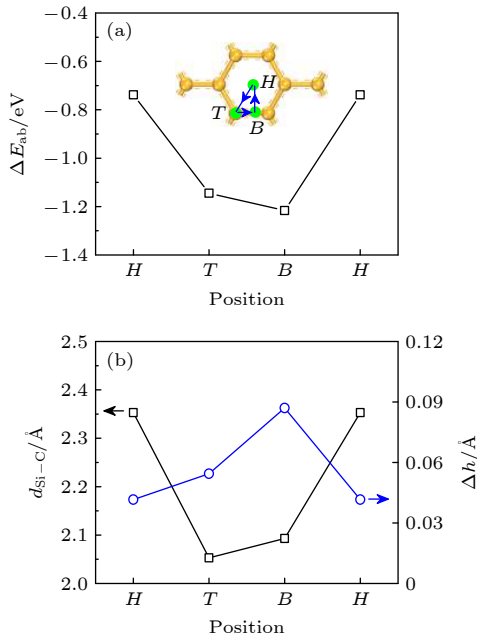


图 1 单个 Si 原子在石墨烯表面的吸附行为 (a) 吸附能量 ΔE_{ab} ; (b) Si—C 键长 d_{Si-C} 和 C 原子位移高度 Δh
 Fig. 1. Adsorption behavior for a single Si atom on graphene: (a) Adsorption energy ΔE_{ab} ; (b) length of Si—C d_{Si-C} and shift height Δh of C atom.

当石墨烯表面沉积超过 2 个 Si 原子时, Si_n 团簇沉积在石墨烯表面的构型如图 2 所示, 其吸附能和结构参数列于表 1. 由图 2 可知, 当 $n \leq 4$ 时, Si_n 团簇似乎都希望以平行于石墨烯平面的二维构

型沉积在石墨烯表面. 稳态的 Si_2 二聚体中 2 个 Si 原子优先沉积在石墨烯间隔的 T 位, Si 原子平均沉积高度 h 为 2.532 Å. Si_2 中 Si 原子与 C 原子键合, 形成 Si—C 键的平均键长 d_{Si-C} 为 2.223 Å. Si_2 中 Si—Si 键长 d_{Si-Si} 为 2.262 Å, 比真空中 Si_2 二聚体的键长 (2.290 Å) 缩短. 稳态的 Si_3 团簇以等腰三角形沉积在石墨烯表面, 其中 1 个 Si 原子沉积在石墨烯 T 位, 2 个 Si 原子沉积在石墨烯 B 位. Si_3 中 Si 原子平均沉积高度 h 为 3.365 Å, 比 Si_2 显著增高. Si_3 中 Si 与 C 原子形成 Si—C 键的平均键长 d_{Si-C} 也显著增长, 为 3.456 Å. Si_3 中 Si—Si 键平均键长 d_{Si-Si} 为 2.187 Å. 稳态的 Si_4 团簇以平行四边形沉积在石墨烯表面, 4 个 Si 原子沉积在石墨烯 T 位, 平均沉积高度 h 为 3.235 Å. Si_4 团簇中 Si—C 键平均键长 d_{Si-C} 为 3.246 Å, Si—Si 键平均键长 d_{Si-Si} 为 2.335 Å.

表 1 石墨烯表面 Si_n 团簇的平均吸附能、结构参数和 Mulliken 布局
 Table 1. Average adsorption energy, structural parameters and Mulliken population for Si_n clusters on graphene.

n	$\Delta E_{ab}/\text{eV}$	$h/\text{Å}$	$\Delta h/\text{Å}$	$d_{Si-C}/\text{Å}$	$d_{Si-Si}/\text{Å}$	Mulliken population/ e
1	-1.216	2.168	0.078	2.093	—	0.50
2	-0.312	2.532	0.167	2.223	2.262	0.30
3	-0.116	3.365	0.007	3.456	2.187	-0.02
4	-0.152	3.235	0.010	3.246	2.335	-0.02
5	-0.088	3.314	0.005	3.403	2.316	0.02
6	-0.083	3.425	0.008	3.512	2.371	0.04

当 $n \geq 5$ 时, Si_n 团簇通常以三维立体构型沉积在石墨烯表面. 稳态的 Si_5 团簇以保持真空态的双三棱锥立体构型沉积在石墨烯表面, 临近石墨烯底层中的 2 个 Si 原子沉积在石墨烯 B 位附近, 第二层中的 2 个 Si 原子位于石墨烯 T 位, 第三层中的 Si 原子位于石墨烯 H 位. Si_5 团簇中底层 Si 原子平均沉积高度 h 为 3.314 Å, Si—C 键的平均键长 d_{Si-C} 为 3.403 Å, Si—Si 键的平均键长 d_{Si-Si} 为 2.316 Å. 稳态的 Si_6 团簇也以保持真空态的双四棱锥立体构型沉积在石墨烯表面, 临近石墨烯底层的 3 个 Si 原子形成的 Si—Si—Si 面沉积在石墨烯表面 B 位附近, 第 2 层中的 3 个 Si 原子沉积在石墨烯表面 H 位. Si_6 团簇中底层的 Si 原子平均沉积高度 h 为 3.425 Å, Si—C 键平均键长 d_{Si-C} 为 3.512 Å, Si—Si 键平均键长 d_{Si-Si} 为 2.371 Å.

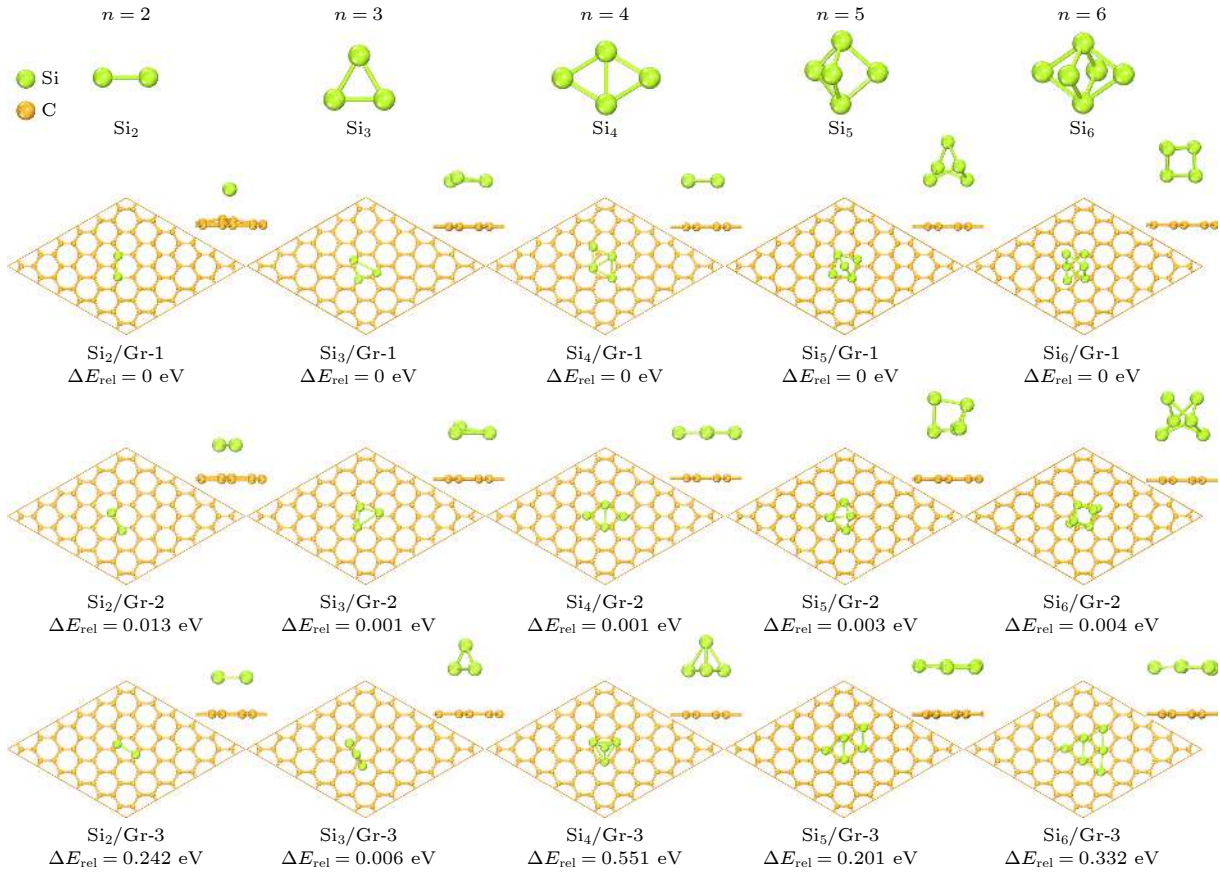


图 2 石墨烯表面 Si_n 团簇的构型 (ΔE_{rel} 为亚稳态与稳态构型的总能量之差)

Fig. 2. Configuration for Si_n clusters on graphene (ΔE_{rel} is the difference of total energy between metastable and steady-state configurations).

由表 1 可知, 随着 Si 原子数 n 的增多, Si_n 团簇在石墨烯表面的平均吸附能 ΔE_{ab} 整体呈现增大并接近 0 的规律, 沉积高度 h 整体呈现逐渐升高的规律. 尤其是当 $n \geq 3$ 时, 吸附能量 ΔE_{ab} 和沉积高度 h 大幅度增大, 这表明 Si_n 团簇在石墨烯表面的热力学稳定性显著降低. 这从 Mulliken 电荷转移也能看出类似规律, Si_2 二聚体向石墨烯转移的电荷量为 $0.30e$, 当 $n \geq 3$ 时, Si_n 团簇向石墨烯转移的电荷量可以忽略不计. 同时这也体现在石墨烯中 C 原子在垂直于石墨烯方向发生位移 (Δh) 的变化规律上, Si_2 中 Si 原子与石墨烯的 C 原子发生较强的相互作用, 导致 C 原子发生位移显著, Δh 值达 0.169 \AA ; 当 $n \geq 3$ 时, Si_n 团簇对石墨烯的相互作用较弱, Δh 值仅为 $0.005\text{--}0.010 \text{ \AA}$.

为了进一步了解 Si_n 团簇与石墨烯之间的相互作用, 图 3 对比研究了孤立的 Si_n 团簇和 Si_n/Gr 复合材料的总态密度和分波态密度. 对于单个 Si 原子和 Si_n 团簇, Si 原子表现出窄而尖锐的能

带, 其特征是一组离散的能级, 如图 3(a) 所示. 当 Si 原子或 Si_n 团簇与石墨烯复合后, Si 原子或 Si_n 团簇的分波态密度呈现离域加宽的能带, 这在单个 Si 原子和 Si_2 二聚体中表现极为显著, 如图 3(b) 所示; 同时导致石墨烯在费米能级附近出现微弱的小峰, 如图 3(c) 所示, 这是由 Si 原子的 p 电子和石墨烯中 C 的 p 电子发生明显的相互作用所致. 随着 Si 原子数量的增多, Si_n 团簇与石墨烯之间的相互作用较弱. 当 $n \geq 4$ 时, 复合结构中的 Si_n 团簇的态密度又呈现出窄而尖锐的能带, 费米能级附近的态密度为零; 同时石墨烯的态密度与复合前相比变化不明显. 由图 3(d) 可知, 石墨烯呈现半金属性, 在费米能级上的态密度为零. 当 Si 原子或 Si_n 团簇与石墨烯复合后, Si 原子的 p 电子与石墨烯的 p 电子轨道穿越费米能级, 在费米能级出现态密度, 导致复合结构的电子导电性和金属性增强. 但随着 Si 原子数的增多, 当 $n \geq 4$ 时, 复合结构在费米能级上的态密度又逐渐降低至零, 电子导电性降低.

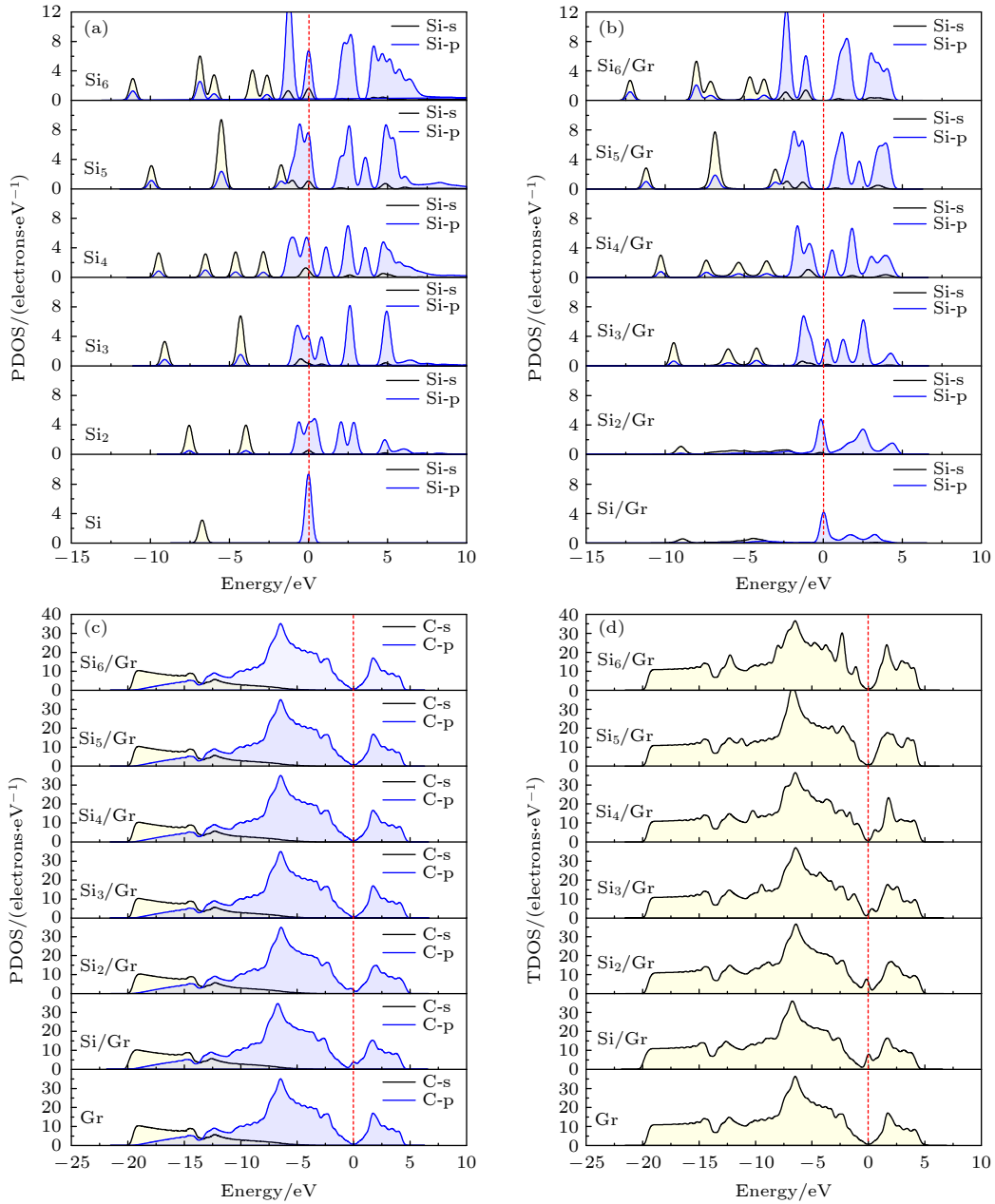


图 3 孤立 Si_n 团簇和 Si_n/Gr 复合材料的态密度图 (a) 孤立 Si_n 团簇的分波态密度; (b), (c) Si_n/Gr 复合材料的分波态密度; (d) Si_n/Gr 复合材料的总态密度

Fig. 3. Density of states for isolated Si_n clusters and Si_n/Gr composites: (a) Partial density of states for isolated Si_n clusters; (b), (c) partial density of states for Si_n/Gr composites; (d) total density of states for Si_n/Gr composites.

3.2 Si_n/Gr 构型的储锂性能和电子结构

石墨烯和 Si_n 团簇都具有较高的储锂能力, 为了研究二者复合形成 Si_n/Gr 结构的储锂能力, 将临近 Si_n 团簇的石墨烯表面、 Si_n 团簇的侧面以及顶部设置为 Li 原子的初始吸附位置, 经过结构优化后得到 Si_n/Gr 复合结构吸附不同 Li 原子数的稳态构型 ($x\text{Li}-\text{Si}_n/\text{Gr}$), 如图 4 所示. 由图 4 可知, Li 原子主要存储在 Si_n 团簇临近的石墨烯表面, 随着 Li 原子数的增多, Li 原子逐渐存储在 Si_n 团簇

周围; 并且吸附的 Li 原子会导致部分 Si_n 团簇的构型或在石墨烯的位置发生改变.

图 5 为稳态构型 ($x\text{Li}-\text{Si}_n/\text{Gr}$) 中 Li 原子数 x 与 Li 原子平均吸附能 ΔE_{ab} 之间的关系. 可以看出, Si_n/Gr 复合结构的 Li 原子平均吸附能 ΔE_{ab} 与石墨烯相比均明显较低, 表明 Si_n 团簇与石墨烯复合形成的协同作用增强了 Li 原子吸附的热力学稳定性. 当 $n \leq 4$ 时, Si_n/Gr 复合结构的 ΔE_{ab} 值随着 Li 原子数 x 的增多均呈现先降低后增加的趋

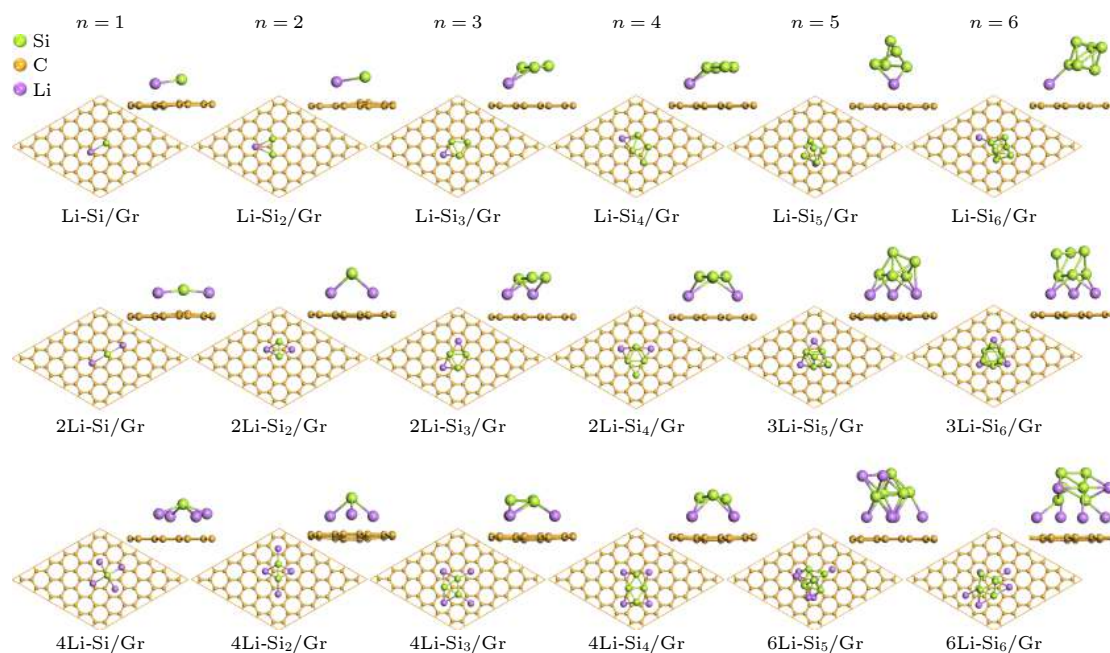


图 4 Si_n/Gr 复合结构吸附不同 Li 原子数的稳态构型

Fig. 4. Configuration for Si_n/Gr system with different Li atom numbers.

势, 但变化幅度不明显; 这是由于 Li 原子主要吸附在二维 Si_n 团簇临近的石墨烯表面, 当存储 2 个 Li 原子时有利于提高结构的热力学稳定性, 但更多的 Li 原子容易导致结构稳定性降低. 对于 $n \geq 5$ 时, Si_n/Gr 复合结构的 ΔE_{ab} 值随着 x 的增多呈现增大的趋势, 这表明三维 Si_n 团簇与石墨烯形成复合构型的结构稳定性随着 Li 原子数的增多而逐渐降低.

由于石墨烯表面 Si_5 团簇模型具有较高的对称性, 选择 Si_5/Gr 复合结构研究储存 Li 原子过程中的电荷转移和成键情况, 对 $x\text{Li-Si}_5/\text{Gr}$ 体系 ($x =$

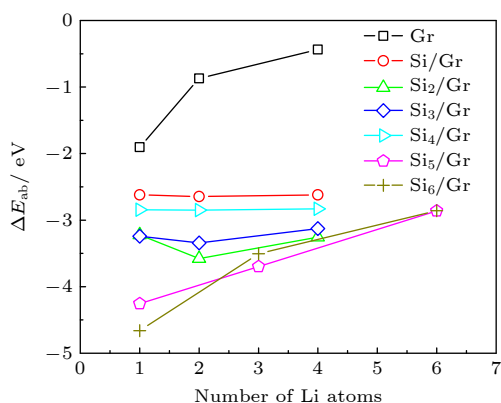


图 5 稳态构型 ($x\text{Li-Si}_n/\text{Gr}$) 中 Li 原子数与平均吸附能 ΔE_{ab} 的关系

Fig. 5. Relationship between the average adsorption energy ΔE_{ab} and the number of Li atoms in the steady-state configuration ($x\text{Li-Si}_n/\text{Gr}$).

1, 3 和 6) 的稳态构型进行电子结构分析, 结果如图 6 所示, 其中电子密度差分析图中红色区域为失电子区域, 蓝色区域为得电子区域. 由图 6 可知, 当 Si_5/Gr 体系吸附 Li 原子后, Li 原子周围临近石墨烯附近出现明显的蓝色得电子区域和红色失电子区域, 表明 Li 原子与石墨烯之间发生明显的电子转移, Li 原子与 C 原子形成的 Li-C 键具有一定的离子键属性.

Mulliken 布局计算结果表明, 当 Si_5/Gr 体系吸附 1 个 Li 原子, Li 原子的部分电子转移至石墨烯 ($0.36e$), 部分电子转移至 Si_5 团簇 ($0.74e$). 当 Si_5/Gr 体系吸附 3 个 Li 原子, Li 原子分别向石墨烯和 Si_5 团簇转移 $1.51e$ 和 $1.78e$ 电荷. 当 Si_5/Gr 体系吸附 6 个 Li 原子, Li 原子分别向石墨烯和 Si_5 团簇转移 $2.60e$ 和 $3.54e$ 电荷. 表明随着 Li 原子数 x 增多, $x\text{Li-Si}_5/\text{Gr}$ 体系中 Li 原子向石墨烯和 Si_5 团簇转移的电荷量增大.

电子局域密度函数 (ELF)^[33,34] 可以对电子进行定域分析, 值域为 0—1. 当 $\text{ELF}=1$ 时, 电子高度局域化, 表现为最强的共价键; 当 $\text{ELF} = 0.5$ 时, 表现为金属键; 当 $0 \leq \text{ELF} < 0.5$ 时显示为较强的离子键. 由图 6 可知, $x\text{Li-Si}_5/\text{Gr}$ 体系中, 石墨烯内的 C-C 键和 Si_5 团簇内的 Si-Si 键都主要为共价键, Li 原子与 C, Si 原子形成的 Li-C 键和 Li-Si 键主要为含有一定共价属性的离子键.

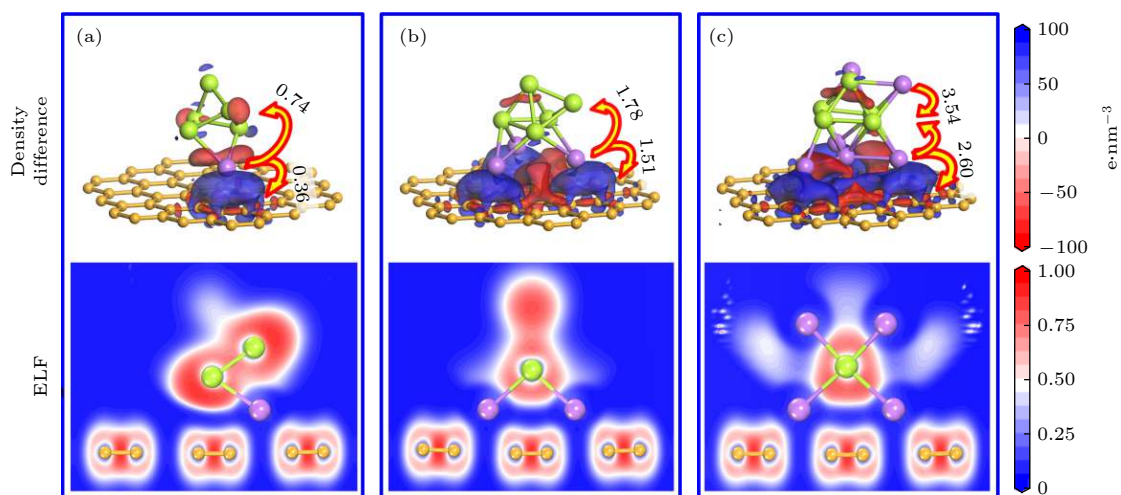


图6 $x\text{Li-Si}_n/\text{Gr}$ 体系 ($x = 1, 3$ 和 6) 稳态构型的电子结构分析 (图中数据为 Mulliken 布局)

Fig. 6. Electronic structure analysis of steady-state configuration of $x\text{Li-Si}_n/\text{Gr}$ system ($x = 1, 3$ and 6) (The data in figure is Mulliken population).

4 结 论

本文采用基于 DFT 的第一性原理方法, 研究了石墨烯表面沉积 Si_n 团簇 ($n \leq 6$) 的几何构型、结构稳定性和电子性质. 当 Si 原子数 $n \leq 4$ 时, Si_n 团簇优先以平行石墨烯的二维构型沉积在石墨烯表面; 当 $n \geq 5$ 时, Si_n 团簇优先以三维立体构型沉积在石墨烯表面. 随着 Si 原子数的增多, Si_n 团簇在石墨烯表面的热力学稳定性显著降低, 两者之间的界面结合减弱, Si_n 团簇与石墨烯之间的电荷转移也越来越少. 同时还进一步计算了 Si_n/Gr 复合结构中 Li 原子的吸附能, 以研究 Si_n/Gr 复合结构的储 Li 能力. Li 原子主要存储在 Si_n 团簇临近的石墨烯表面和 Si_n 团簇周围, Si_n 团簇与石墨烯复合形成的协同作用增强了 Li 原子吸附的热力学稳定性. 当 $n \leq 4$ 时, 存储 2 个 Li 原子有利于提高 $x\text{Li-Si}_n/\text{Gr}$ 体系的热力学稳定性, 继续增加 Li 原子数会导致稳定性降低; 当 $n \geq 5$ 时, 稳定性随着 Li 原子数的增多而逐渐降低. 研究结果期望有助于从电子层面理解硅与碳材料的复合界面状态, 以及作为锂离子电池电极材料的储锂性能.

参考文献

[1] Wang X Y, Zhang Y, Ma L, Wei L M 2019 *Acta Chim. Sin.* **77** 24 (in Chinese) [王晓钰, 张渝, 马磊, 魏良明 2019 *化学学报* **77** 24]
 [2] Feng K, Li M, Liu W, Kashkooli A G, Chen Z 2018 *Small* **14** 1702737

[3] Wei J, Qin C M, Su H, Wang J M, Li X T 2020 *New Carbon Materials* **35** 97 (in Chinese) [魏剑, 秦葱敏, 苏欢, 王佳敏, 李雪婷 2020 *新型炭材料* **35** 97]
 [4] Zhao X Y, Lehto V P 2021 *Nanotechnology* **32** 042002
 [5] Gao H, Xiao L, Plümel I, Xu G L, Ren Y, Zuo X, Liu Y, Schulz C, Wiggers H, Amine K 2017 *Nano Lett.* **17** 1512
 [6] Liu J, Kopold P, Aken P A, Maier J, Yu Y 2015 *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** 9632
 [7] Li X, Gu M, Hu S, Kennard R, Yan P, Chen X, Wang C, Sailor M J, Zhang J G, Liu J 2014 *Nat. Commun.* **5** 4105
 [8] Song H C, Wang H X, Lin Z X, et al. 2016 *Adv. Funct. Mater.* **26** 524
 [9] Su J M, Zhang C C, Chen X, Liu S Y, Huang T, Yu A S 2018 *J. Power Sources* **381** 66
 [10] Zuo X X, Wang X Y, Xia Y G, Yin S S, Ji Q, Yang Z H, Wang M M, Zheng X F, Qiu B, Liu Z P, Zhu J, Müller P, Cheng Y J 2019 *J. Power Sources* **412** 93
 [11] Shi J, Jiang X S, Sun J F, Ban B Y, Li J W, Chen J 2021 *J. Colloid Interface Sci.* **588** 737
 [12] Ko M, Chae S, Ma J, Kim N, Lee H W, Cui Y, Cho J 2016 *Nat. Energy* **1** 16113
 [13] Li K R, Hu X H, Zhang Z F, Guo Y Z, Huang R A 2021 *Journal of Inorganic Materials* **3** 454 (in Chinese) [李昆儒, 胡省辉, 张正富, 郭玉忠, 黄瑞安 2021 *无机材料学报* **3** 454]
 [14] Liu Z Y, Liu L K, Jin X, Tang H, Sun R G 2019 *Acta Mater. Compos. Sin.* **36** 1568 (in Chinese) [刘振源, 刘烈凯, 金鑫, 汤昊, 孙润光 2019 *复合材料学报* **36** 1568]
 [15] Luo W, Wang Y X, Chou S L, Xu Y F, Li W, Kong B, Dou S X, Liu H K, Yang J P 2016 *Nano Energy* **27** 255
 [16] Cai W, Liu X, Zhu Y, Lan Y, Ma K, Qian Y 2016 *Dalton Trans.* **45** 13667
 [17] Lin W G, Sun W H, Qu Z K, Feng X L, Rong J F, Chen X, Yang W S 2019 *Chem. J. Chin. Univ.* **40** 1216 (in Chinese) [林伟国, 孙伟航, 曲宗凯, 冯晓磊, 荣峻峰, 陈旭, 杨文胜 2019 *高等学校化学学报* **40** 1216]
 [18] Zhu X, Choi S H, Tao R, Jia X L, Lu Y F 2019 *J. Alloys Compd.* **791** 1105
 [19] Yu Y, Li G, Zhou S, Chen X, Yang W 2017 *Carbon* **120** 397
 [20] Deiss E, Wokaun A, Barras J L, Daul C, Dufek P 1997 *J. Electrochem. Soc.* **144** 3877
 [21] Ullah A, Majid A, Rani N 2018 *J. Energy Chem.* **27** 219

- [22] Yan X Tong, Hou Y H, Zheng S H, Huang Y L, Tao X M 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 187101 (in Chinese) [闫小童, 侯育花, 郑寿红, 黄有林, 陶小马 2019 *物理学报* **68** 187101]
- [23] Zhang W, Qing X P, Fang S, Zhang J H, Shi B M, Yang J Y 2020 *Prog. Chem.* **32** 454 (in Chinese) [张伟, 齐小鹏, 方升, 张健华, 史碧梦, 杨娟玉 2020 *化学进展* **32** 454]
- [24] Li G C, Yang Z W, Yin Z L, Guo H J, Wang Z X, Yan G C, Liu Y, Li L J, Wang J X 2019 *J. Mater. Chem. A* **26** 15541
- [25] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, Hasnip P J, Probert M J, Refson K, Payne M C 2005 *Z. Kristallogr.* **220** 567
- [26] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [27] Grimme S 2006 *J. Comput. Chem.* **27** 1787
- [28] Vanderbilt D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7892
- [29] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [30] Gao H, Jian Z, Lu M, Wei F, Chen Y 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 666
- [31] Aktuerk E, Ataca C, Ciraci S 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 123112
- [32] Stockmeier M, Müller R, Sakwe S A, Wellmann P J, Magerl A 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 033511
- [33] Tsirelson V, Stash A 2002 *Chem. Phys. Lett.* **351** 142
- [34] Zhang S, Wang Q, Kawazoe Y, Jena P 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 18216

First-principles study of structural stability and lithium storage property of Si_n clusters ($n \leq 6$) adsorbed on graphene*

Shen Ding¹⁾²⁾ Liu Yao-Han¹⁾ Tang Shu-Wei¹⁾ Dong Wei¹⁾
Sun Wen¹⁾ Wang Lai-Gui²⁾ Yang Shao-Bin^{1)†}

1) (College of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

2) (School of Mechanics and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

(Received 18 March 2021; revised manuscript received 30 May 2021)

Abstract

Silicon/carbon composite is one of the most potential high-capacity anode materials for lithium-ion batteries. The interface state between silicon and carbon of silicon/carbon composite is an important factor affecting its electrochemical performance. In this paper, Si_n ($n \leq 6$) clusters with different numbers of Si atoms are constructed on graphene as a structural unit of carbon material. The geometric configuration, structure stability and electronic property of Si_n clusters adsorbed on graphene (Si_n/Gr) are studied by the first-principles method based on density functional theory (DFT). The results show that when the number of Si atoms $n \leq 4$, the Si_n clusters are preferentially adsorbed on graphene in a two-dimensional configuration parallel to graphene. When $n \geq 5$, the Si_n clusters are preferentially adsorbed on graphene in a three-dimensional configuration. With the increase of the number of Si atoms n , the thermodynamic stability of Si_n clusters on graphene decreases significantly, the interface binding strength between Si_n clusters and graphene decreases, and the charge transfer between Si_n clusters and graphene becomes less. At the same time, the storage capacity of Li atoms in Si_n/Gr complex is also studied. Li atoms are mainly stored on the graphene surface near Si_n clusters and around Si_n clusters. The complex synergistic effect of Si_n clusters and graphene enhances the thermodynamic stability of Li adsorption. When $n \leq 4$, storing two Li atoms is beneficial to improving the thermodynamic stability of $x\text{Li}-\text{Si}_n/\text{Gr}$ system, and the thermodynamic stability decreases with the increase of Li atom number. When $n \geq 5$, the thermodynamic stability of $x\text{Li}-\text{Si}_n/\text{Gr}$ system decreases with the increase of Li atom number. In the $x\text{Li}-\text{Si}_5/\text{Gr}$ system, the C-C bond and Si-Si bond are mainly covalent bonds, while the Li-C bond and Li-Si bond are mainly ionic bonds with certain covalent properties.

Keywords: graphene, Si_n clusters, structural stability, lithium storage property

PACS: 81.05.ue, 21.60.Gx, 82.47.Aa, 63.20.dk

DOI: 10.7498/aps.70.20210521

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51874167, 21808095, 51774175), the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2018M641707), and the Discipline Innovation Team of Liaoning Technical University, China (Grant No. LNTU20TD-09).

† Corresponding author. E-mail: lngdysb@163.com