

Ю.О. Прихожа, Р.М. Балабай

Інтеркаляція атомів Li в анод акумулятора, виконаного із SnS₂: розрахунки із перших принципів

Криворізький державний педагогічний університет, Кривий Ріг, Україна, 50086, prihozhaya.yuliya93@gmail.com

Методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів розраховано просторові розподіли густини валентних електронів та їх перетини, енергетичні бар'єри міграції атомів Li в міжшаровому прошарку аноду акумулятора, виконаного із SnS₂ при різній наповненості його атомами Li. Встановлено, що рух атомів Li супроводжувався долаанням енергетичних бар'єрів, величина яких залежала від ступеня наповнюваності прошарку SnS₂ атомами металу. Зафіксовано оптимальну наповненість прошарку SnS₂ атомами Li в 75 %, при якій рух атомів Li супроводжувався найменшими енергетичними затратами.

Ключові слова: анод акумулятора, атоми Li, плівки SnS₂, функціонал електронної густини, псевдопотенціал із перших принципів, енергетичні рельєфи міграції.

Стаття постуила до редакції 11.06.2019; прийнята до друку 15.06.2019.

Вступ і постановка задачі

Зберігання енергії є найважливішою складовою у розвитку стійких енергетичних ресурсів, електричних транспортних засобів, а також побутової електроніки. Існує багато різних технологій зберігання енергії для різних систем [1-4]. Літій-іонні акумулятори є одними з найперспективніших джерел живлення для різних електронних пристроїв та електричних транспортних засобів у сучасному світі [5]. Висока ефективність літій-іонних акумуляторів досягається за рахунок покращення внутрішніх властивостей конструктивних матеріалів. Конструкція анодів значно впливає на загальну продуктивність такої системи, тому оптимізація архітектури матеріалу анодів батарей має суттєве значення для досягнення високих характеристик [6]. Зазвичай вуглецеві аноди мають деякі недоліки, що пов'язані з низькою питомою потужністю тощо. Матеріали на основі олова (Sn), особливо дисульфід олова (SnS₂) успішно використовують в якості матеріалу аноду літій-іонних акумуляторів [7-10], який має шарувату структуру, що складається з атомних шарів Sn-S-Sn зв'язаних один з одним Ван-дер-Вальсовими взаємодіями [11]. Така шарувата структура SnS₂ містить достатньо великі обсяги для руху інтеркальованих атомів Li та Na [12-14].

Задля оптимізації розробки та експлуатації іонних акумуляторів виникає потреба в дослідженні

нових матеріалів для анодів таких акумуляторів, що мають високу питому потужність, стабільну поведінку при використанні та є економічно вигідними.

1. Методи та моделі обчислення

Розрахункові дослідження властивостей анодів літій-іонних акумуляторів на основі дисульфіда олова було проведено за допомогою авторського програмного коду [15], що реалізує алгоритм квантової динаміки, якщо одночасно оптимізуються змінні електронної та ядерних підсистем багатоатомної структури, або алгоритм самоузгодженого розв'язку рівнянь Кона-Шема в локальному наближенні, якщо визначаються тільки електронні змінні при фіксованих атомних остовах. Слідуючи Кону і Шему [16, 17], електронна густина записувалася в термінах зайнятих ортонормованих одночастинкових хвильових функцій:

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\Psi_i(\vec{r})|^2, \quad (1)$$

Точка на поверхні потенціальної енергії в наближенні Борна-Оппенгеймера визначалася мінімумом енергетичного функціоналу по відношенню до хвильових функцій:

$$E[\{\Psi_i\}, \{R_j\}, \{a_\nu\}] = \sum_i \int_{\Omega} d^3r \Psi_i^*(r) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right] \Psi_i(r) + U[\{n(r)\}, \{R_j\}, \{a_\nu\}] \quad (2)$$

де R_j – координати атомних остовів, a_ν – всі можливі зовнішні впливи на систему.

У загальноприйнятому формулюванні мінімізація енергетичного функціоналу (2) по відношенню до одночастинкових орбіталей при накладених на них додаткових умовах ортонормування приводить до одночастинкових рівнянь Кона-Шема [18]:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{\partial U}{\partial n(r)} \right\} \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r), \quad (3)$$

У розв'язку цих рівнянь можна використовувати формалізм псевдопотенціалу Бечелета-Хемена-Шлетера [19, 20], згідно якого тверде тіло розглядається як набір валентних електронів та іонних остовів. У псевдопотенціальному наближенні оператор псевдопотенціалу V_{PS} , що описує взаємодію валентних електронів з остовом, є малим, а відповідна йому псевдохвильова функція гладкою. Псевдохвильові одноелектронні функції розкладалися в ряд за плоскими хвилями:

$$\Psi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_0 \sqrt{\Omega}}} \sum_{\vec{G}} b_j(\vec{k} + \vec{G}) \exp(i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}), \quad (4)$$

де N_0 – кількість одиничних комірок в об'ємі кристалу, \vec{G} – вектори оберненої ґратки, \vec{k} –

хвильовий вектор із зони Бриллюена кристала або штучної суперґратки, Ω – об'єм одиничних комірок, з яких складається періодичний кристал або штучна суперґратка при відтворенні неперіодичних об'єктів.

Для неперіодичних систем, таких як тонка плівка або кластер, проблема відсутності періодичності обходиться методом суперкомірки [21]. В межах якої кластер, наприклад, періодично повторюється, але відстань між кожним кластером та його періодичним повтореннями настільки велика, що їх взаємодія нехтовна. Повсюдна періодичність кристалічної (або штучної) ґратки створює періодичний потенціал і таким чином накладає таку ж періодичність на електронну густину. Потенціал Кона-Шема періодичної системи проявляє ту саму періодичність, що й ґратка, а орбіталі Кона-Шема можуть бути записані в формі Блоха.

Повний кристалічний потенціал конструюється як сума іонних псевдопотенціалів, які не перекриваються та пов'язані з іонами (ядра + остовні електрони), розташовані в позиціях \vec{R}_S :

$$V_{\text{крист}}(\vec{r}) \rightarrow V_{PS}(\vec{r}) = \sum_{\vec{p}} \sum_S \widehat{V}_S^{PS}(\vec{r} - \vec{p} - \vec{R}_S) \quad (5)$$

Рівняння (3) після Фур'є-перетворення в обернений простір має вигляд:

$$\sum_{\vec{G}} \left[\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G})^2 - \varepsilon_j \right\} \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} + V_{KS}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') \right] b_j(\vec{k} + \vec{G}) = 0, \quad (6)$$

де $b_j(\vec{k} + \vec{G})$ – у загальному випадку комплексний коефіцієнт із розкладу хвильової функції (див. (4)), V_{KS} – потенціал Кона-Шема, що визначається як:

$$V_{KS}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') = V_{ps}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') + V_H(\vec{G}' - \vec{G}) + V_{XC}(\vec{G}' - \vec{G}), \quad (7)$$

де V_{ps} – псевдопотенціал, V_H – кулонівський потенціал, V_{XC} – обмінно-кореляційний потенціал розрахований за схемою Сіперлі-Олде, параметризованою Пед'ю і Зунге.

У загальному випадку вирази, що описують потенціали взаємодій, є комплексними. Використання атомних базисів, які містять у точковій групі симетрії операцію інверсії, приводить до того, що Фур'є-компоненти в розкладі всіх виразів є дійсними [22].

Основною величиною у формалізмі функціоналу електронної густини є густина заряду. Її оцінюють із самоузгодженого розв'язку рівнянь (6), який має бути проведений у всіх точках незвідної частини зони Бриллюена:

$$\rho(G) = \frac{2}{N_T} \sum_k \sum_j \sum_{\alpha \in T} \sum_G b_j^*(k + G + \alpha G) b_j(k + G) \quad (8)$$

де j означає додавання по всім зайнятим станам, N_T – число операторів α в точковій групі T атомного базису та множник 2 враховує виродження по спіну.

Розрахункові зусилля можна скоротити, якщо використовувати метод спеціальних точок. Існують різні підходи щодо вибору цих точок. Так, можуть використовуватись рівномірні або нерівномірні сітки \vec{k} -точок, що

з прийнятною точністю замінюють інтегрування по зоні Бриллюена на сумування за кінцевим числом спеціальних точок [23, 24]. При цьому можна обмежитись лише однією (Г-точкою) в зоні Бриллюена, особливо це стосується штучних періодичних систем [25] з великою одиничною коміркою, що і використовувалась у даних розрахунках.

Повна енергія на одну елементарну комірку має вигляд:

$$\begin{aligned} \frac{E_{total}}{\Omega} = & \sum_{\vec{k}, \vec{G}, i} |b_i(\vec{k} + \vec{G})|^2 \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} + \vec{G})^2 + \frac{1}{2} 4\pi e^2 \sum_{\vec{G}} \frac{|\rho(\vec{G})|^2}{G^2} + \sum_{\vec{G}} \varepsilon_{xc}(\vec{G}) \rho^*(\vec{G}) \\ & + \sum_{\vec{k}, \vec{G}, \vec{G}', i, l, s} S_s(\vec{G} - \vec{G}') \Delta V_{l,s}^{NL}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}') b_i(\vec{k} + \vec{G}) b_i^*(\vec{k} + \vec{G}') \\ & + \sum_{\vec{G}, s} S_s(\vec{G}) V_s^L(\vec{G}) \rho^*(\vec{G}) + \left\{ \sum_s \alpha_s \right\} \left[\Omega^{-1} \sum_s Z_s \right] + \Omega^{-1} \gamma_{Ewald} \end{aligned} \quad (9)$$

де \vec{k} має значення із першої зони Бриллюена, \vec{G} – вектор оберненої ґратки, $\Psi_i(\vec{k} + \vec{G})$ – коефіцієнт з розкладу хвильової функції, i – позначає зайняті стани для певного \vec{k} , $\rho(\vec{G})$ є коефіцієнт з розкладу густини валентних електронів, s нумерує атоми в елементарній комірниці, $S_s(\vec{G})$ є структурним фактором, V_s^L є локальний (l – незалежний) сферично симетричний псевдопотенціал, l – позначає квантове орбітальне число, $\Delta V_{l,s}^{NL}$ є нелокальна (l -залежна) добавка до V_s^L , Z_s – заряд іона, γ_{Ewald} – це енергія Маделунга точкових іонів.

У даному розрахунку, для одержання адекватних значень повної енергії, спектру та електронної густини валентних електронів, включали в рівняння (4), (6), (7), (8), (9) всі плоскі хвилі, для яких кінетична енергія $\frac{1}{2}(\vec{k}_i + \vec{G}_n)^2$ не перевищує деякої заданої величини. Так, було обрано таку енергію обрізання для розкладу (4), щоб на один атом припадало 20 - 30 плоских хвиль.

Для відтворення матеріалу анодів батарей для

аккумуляції атомів Li у вигляді двох нескінчених моношарів SnS₂, кожен із яких складається з двох атомних шарів сірки, розділених атомним шаром олова, використовувався прийом побудови суперґратки. Просторова будова такої суперструктури була ромбічною ($a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) з атомним базисом на примітивну комірку, що складався з 8 атомів S та 16 атомів Sn, і визначався об'єктом дослідження (рис.1). Трансляючи елементарну комірку в напрямку кристалографічних осей a , b , моделювалась нескінчена плівка SnS₂. При цьому в міжшаровому просторі SnS₂ могли знаходитися від 0 до 16 атомів Li на комірку, що розміщувалися відповідно до їх розташування в твердому стані при низьких температурах.

II. Результати та обговорення

Розраховано просторові розподіли густини

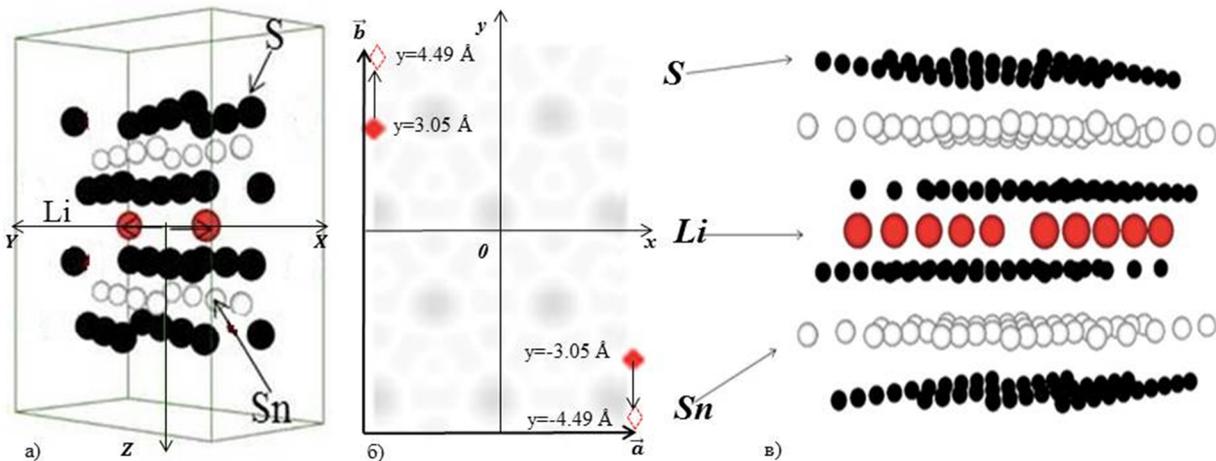


Рис. 1. Напрямок міграції атомів Li один від одного в міжшаровому прошарку SnS₂ у межах комірки: (а) вид на примітивну комірку з атомним базисом; переріз комірки на рівні $\frac{c}{2}$, з вказуванням траєкторії міграції атомів Li у міжшаровому прошарку SnS₂ (б); фрагмент нескінченної плівки SnS₂ з інтеркальованими в її міжшаровий простір атомів Li (в).

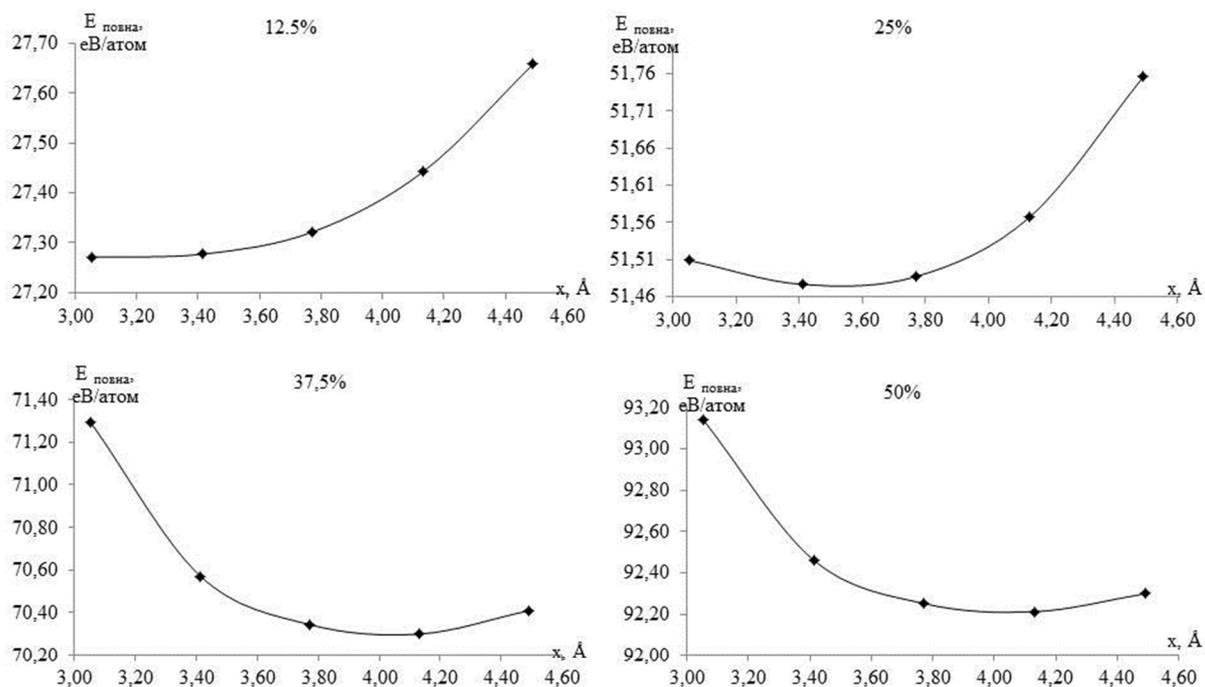


Рис. 2. Графіки міграційних енергетичних рельєфів атомів Li при ступенях наповнюваності прошарку SnS₂ в 12,5 – 50 %.

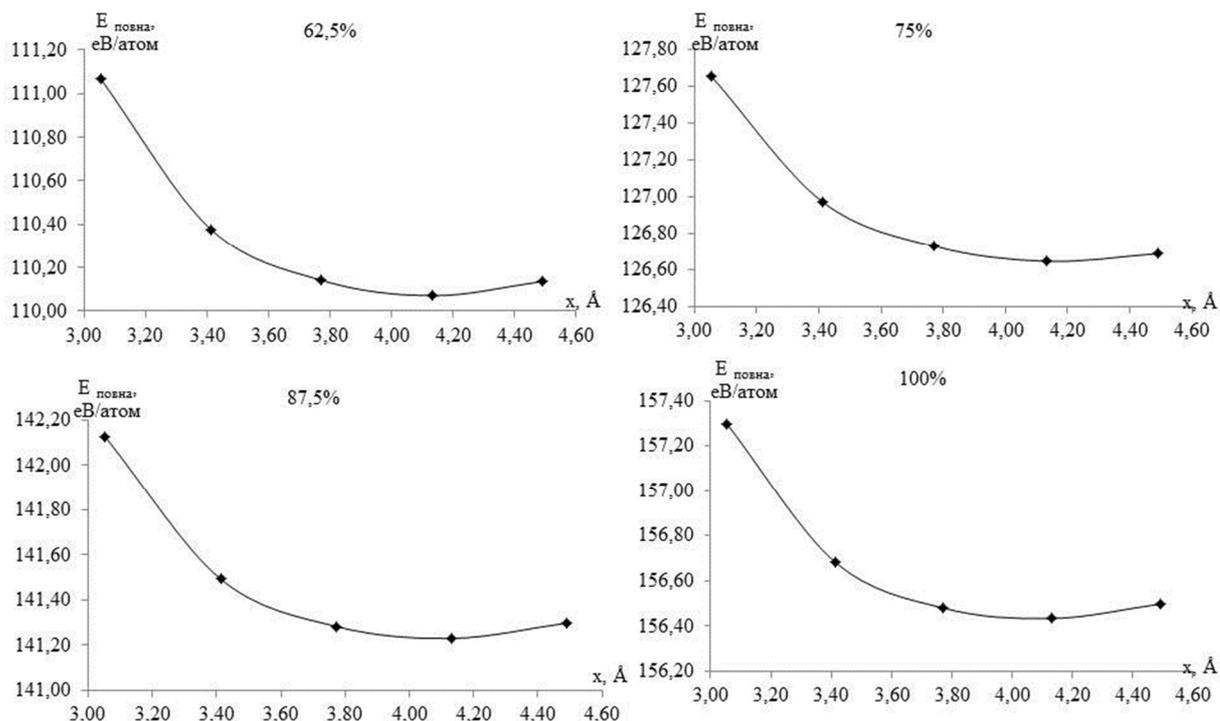


Рис. 3. Графіки міграційних енергетичних рельєфів атомів Li при ступенях наповнюваності прошарку SnS₂ в 62,5 – 100 %.

валентних електронів, енергетичні бар'єри міграції атомів Li в прошарку SnS₂. Такий перенос оцінювався при різних ступенях наповненості прошарку атомами металу.

Алгоритм обчислення енергетичних бар'єрів переносу атомів Li полягав у наступному: для кожної атомної конфігурації, що відповідала елементарному

кроку просторової міграції (рис. 1, б), обчислювалася повна енергія за формулою (9), тим самим генеруючи енергетичний рельєф уздовж траєкторії руху атомів Li довжиною 1,44 Å та з кроком зміщення 0,36 Å. Відрахунок енергії при побудові енергетичних рельєфів здійснювався від положення, що співпадало із значенням повної енергії системи при нульовій

наповненості (-391,02 еВ/атом), тобто енергії системи (див. рис. 2, 3) повна енергія зменшувалась.

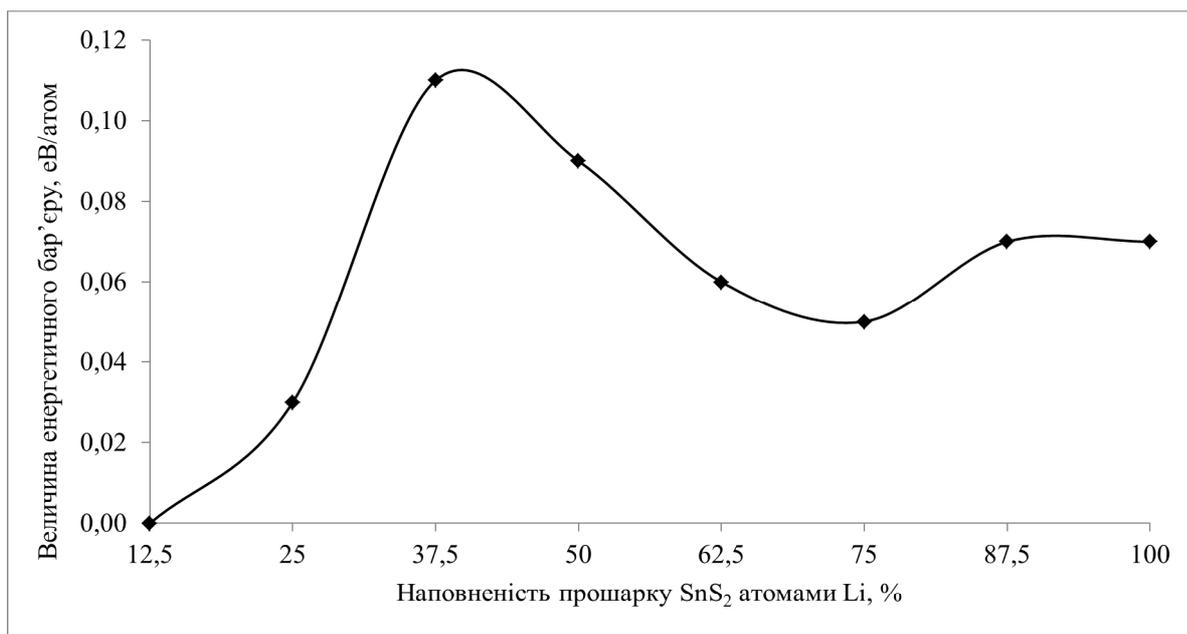


Рис. 4. Графік залежності величини енергетичних бар'єрів від наповненості міжшарового прошарку SnS₂ атомами Li.

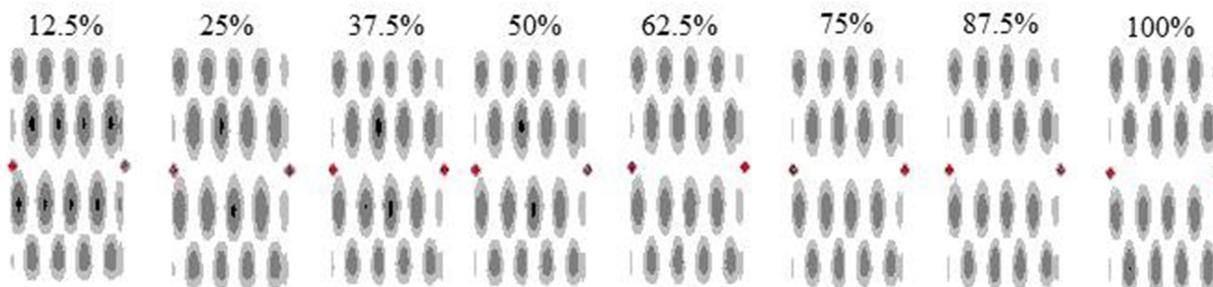


Рис. 5. Перерізи [110] просторових розподілів густини валентних електронів у межах примітивної комірки для наповненості міжшарового прошарку SnS₂ атомами Li при ступенях наповненості в 12,5 %, 25 %, 37,5 %, 50 %, 62,5 %, 75 %, 87,5 %, 100 % зліва направо.

з порожнім прошарком SnS₂. Можна зробити висновок, що при збільшенні кількості атомів Li в прошарку SnS₂ повна енергія системи збільшувалась від значень 27,3 еВ/атом до 157,3 еВ/атом.

На рис. 2 приведено енергетичні криві під час міграції двох атомів Li один від одного при різній наповненості міжшарового прошарку атомами Li. Видно, що рух атомів Li супроводжувався доданням енергетичних бар'єрів, величина яких залежала від ступеня наповнюваності прошарку SnS₂ атомами металу. Величина бар'єру визначалась різницею мінімального і максимального значень на кривій енергетичного рельєфу.

При цьому міграційні енергетичні рельєфи атомів Li, мали схожий вигляд при наповненості прошарку SnS₂ в 12,5 – 25 % (рис.2), та інший – при наповненості від 37,5 % та більше (див. рис. 2, 3). Так, для першої групи видно, що на кінцевому кроці траєкторії руху атомів Li при значній наповненості прошарку (див. рис. 2) значення повної енергії стрімко зростало, тоді, як для другої групи

Аналізуючи енергетичні бар'єри, що виникали на шляху руху атомів Li у прошарку SnS₂ (табл. 1, рис. 4) видно, що їх величини немонотонно змінювались із ступеню наповненості прошарку. При наповненостях у 37,5, 50 % рух атомів супроводжувався доданням енергетичних бар'єрів, що мали значення біля 0,1 еВ/атом. З подальшим збільшенням наповненості у 62,5 %, 87,5 %, 100 %, величини бар'єрів знижувалися до значення, близько 0,05 еВ/атом. З аналізу графіків залежності величини енергетичних бар'єрів від наповненості міжшарового прошарку SnS₂ атомами Li (див. рис 4) можна зробити висновок про оптимальну наповненість прошарку SnS₂ атомами Li, коли атоми при русі практично не витрачають енергії, що складає 75 %.

Наявність значних енергетичних бар'єрів на міграційній траєкторії атомів Li у прошарку SnS₂ до наповненості 37,5 % можна пояснити взаємодією атомів Li з поверхневим шаром SnS₂, що складається з атомів сірки. Наявність такої взаємодії підтверджувалось виглядом перерізів просторових

Таблиця 1

Залежність величини енергетичних бар'єрів від наповненості міжшарового прошарку SnS₂ атомами Li

Наповненість прошарку SnS ₂ атомами Li, %	Величина енергетичного бар'єру, eВ/атом
12,5	0,00
25,0	0,03
37,5	0,11
50,0	0,09
62,5	0,06
75,0	0,05
87,5	0,07
100,0	0,07

розподілів густини валентних електронів для названих ступеней наповненості (рис. 5). По інтенсивному сірому кольору видно, що на області атомів сірки, близьких до атомів Li, приходилась більша густина валентних електронів. Починаючи від наповненості міжшарового прошарку в 62,5 % і більше, густина валентних електронів, що приходяться на шари SnS₂ вже не мали особливостей, описаних вище.

Висновки

Методами функціоналу електронної густини та псевдопотенціалу із перших принципів, за допомогою авторського програмного коду, розраховано просторові розподіли густини валентних електронів та їх перетини, енергетичні бар'єри міграції атомів Li в міжшаровому прошарку аноду акумулятора, виконаного із плівок SnS₂ при різній наповненості їх атомами Li.

Встановлено, що при збільшенні кількості атомів металу в міжшаровому просторі SnS₂ повна енергія атомної системи збільшувалась. Рух атомів Li супроводжувався доланням енергетичних бар'єрів, величина яких залежала від ступеня наповнюваності прошарку SnS₂ атомами металу. Зафіксовано оптимальну наповненість прошарку SnS₂ атомами Li, що складала 75 %, коли рух атомів супроводжувався найменшими енергетичними затратами.

Процеси, що відбувалися всередині прошарку SnS₂ під час міграції атомів Li визначалися взаємодіями атомів металу один з одним, що наповнювали прошарок, а також взаємодією атомів Li з поверхневим сірковим шаром SnS₂.

Прихожа Ю.О. - аспірант кафедри фізики та методики її навчання;
Балабай Р.М. - доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики та методики її навчання.

- [1] G. Crabtree, E. Kocs, L. Trahey, MRS Bull 40, 1067 (2015) (doi: 10.1557/mrs.2015.259).
- [2] M. S. Whittingham, Chem. Rev. 104, 4271 (2004) (doi: 10.1021/cr020731c).
- [3] B. Diouf, R. Pode, Renewable Energy 76, 375 (2015) (doi:10.1016/j.renene.2014.11.058).
- [4] C. M. Hayner, X. Zhao, H. H. Kung, Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng. 3, 445 (2012) (doi: 10.1146/annurev-chembioeng-062011-081024).
- [5] M. Thackeray, et. al. Energy Environ 5, 7854 (2012) (doi: 10.1039/C2EE21892E).
- [6] J. Jiang, Y. Li, J. Liu, X. Huang, C. Yuan, X. W. Lou, Adv. Mater. 24, 5166 (2012) (doi: 10.1002/adma.201202146).
- [7] W. Deng, X. Chen, Z. Liu, A. Hu, O. Tang, Z. Li, Y. Xiong, Power Sources 277, 131 (2015) (doi: 10.1007/s40820-018-0200-x).
- [8] Y. Zhao, X. Li, B. Yan, D. Li, S. Lawes, X. Sun, Power Sources, 274, 869 (2015).
- [9] I. Lefebvre, M. Lannoo, M. e. Moubtassim, J. O. Fourcade, J. C. Jumas, Chem. Mater. 9, 280 (1997) (doi: 10.1021/cm960342x).
- [10] J.-W. Seo, J.-T. Gang, S.-W. Park, C. Kim, B. Park, J. Cheon, Adv. Mater. 20, 4269 (2008) (doi: 10.1002/adma.2007.03122).
- [11] C. Zhai, N. Du, H. Yang, Chem. Commun, 47, 1270 (2011) (doi: 10.1039/C0C03023F).
- [12] Z. Li, J. Ding, D. Mitlin, Acc. Chem. Res. 16, 1657 (2015) (doi: 10.1021/acs.accounts.5b0014).
- [13] S. Chu, Y. Cui, N. Liu, Nat. Mater 16, 16 (2017) (doi: 10.1038/nmat4834).
- [14] C. P. Grey, J. M. Tarascon, Nat. Mater. 16, 45 (2017) (doi: 10.1038/nmat4777).
- [15] Ab initio calculation [Електронний ресурс]: Інтернет-портал. Режим доступа: <http://sites.google.com/a/kdpu.edu.ua/calculationphysics/>. - Загол. з екрана.
- [16] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. 140 (4A), A1133 (1965) (doi: 10.1103/PhysRev.140A1133).
- [17] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (3B), B864 (1964) (doi: 10.1103/PhysRev.136.B864).
- [18] R. Dreizler, E. Gross, Density functional theory (1990) (doi: 10.1007/978-3-642-86105-5).
- [19] J. Ihm, A. Zunger, M. Cohen, Phys. C: Solid State Phys 12(21), 4409 (1979) (doi: 10.1088/0022-3719/12/21/009).
- [20] M. Payne et al., Rev. Mod. Phys. 64(4), 1045 (1992) (doi: 10.1103/RevModPhys.64.1045).
- [21] G. Bachelet, D. Hamann, M. Schluter, Physical Review B26.8, 4199 (1982) (doi: 10.1103/PhysRevB.26.4199).
- [22] D. Hamann, M. Schluter, C. Choang, Physical Review Letters 43.20, 1494 (1979) (doi: 10.1103/PhysRevLett.43.1494).
- [23] P. Denteneer, W. Haering, Phys. Solid State Phys 18, 4127 (1985) (doi: 10.1088/0022-3719/18/21/010).

[24] G. Makov, R. Shah, M. Payne, Phys. Rev B53, 15513 (1996) (doi: 10.113/PhysRevB.53.15513).

[25] D. Chadi, L. Cohen, Phys. Rev. B.12, 5747 (1973) (doi: 10.1103/PhysRevB.8.5747).

Yu.O. Prikhozha, R.M. Balabai

Intercalation of Li Atoms in a SnS₂ Anode of Battery: *ab initio* Calculation

Kyryvi Rih State Pedagogical University, Kryvyi Rih, Ukraine, 50086, prihozhaya.yuliya93@gmail.com

Applying the methods of the functional of electron density and *ab initio* pseudopotential, we carried out computational experiments, we have obtained the spatial distributions of the density of valence electron, the energy reliefs of migration of Li atoms in the SnS₂ interlayer under various degrees of filling of the interlayers spatial of metal atoms. It was established that the motion of Li atoms was accompanied by the overcoming of energy barriers. Barriers depended on the degree of filling of the SnS₂ layer with metal atoms. The optimum filling of the SnS₂ layer with the Li atoms in 75% was recorded at which the motion of Li atoms was accompanied by the least energy costs.

Keywords: anode of battery, Li atoms, SnS₂ films, electron density functional, *ab initio* pseudopotential, energy reliefs of migration.