

---

---

## УСТОЙЧИВОСТЬ ДВУХСЛОЙНОГО СИЛИЦЕНА НА НИКЕЛЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ ПРИ ИНТЕРКАЛЯЦИИ ЛИТИЯ

© 2020 г. А. Е. Галашев<sup>1, 2</sup>, О. Р. Рахманова<sup>1, 2, \*</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,  
ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620990 Россия

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет им. Первого президента России Б.Н. Ельцина,  
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

\*e-mail: oksana\_rahmanova@mail.ru

Поступила в редакцию 30.05.2019 г.

После доработки 04.02.2020 г.

Принята к публикации 03.04.2020 г.

В молекулярно-динамическом эксперименте исследованы процессы литизации и делитизации совершенного и дефектного (содержащего моновакансии) силиценового канала, находящегося на подложке Ni(III). Показано, что такая система может существовать во времени, не разрушаясь, вплоть до 1 нс. Предельное количество ионов лития, интеркалируемых в канал, для модифицированного моновакансиями силицена на 20% выше, чем для бездефектной структуры. При этом, силиценовые листы не разрушаются и сохраняют свою целостность. Преимущественное наблюдаемое расположение атомов лития в канале — над центрами гексагональных кремниевых колец. В канале, образованном совершенным силиценом, коэффициент подвижности лития в два раза выше, чем в дефектной структуре. В целом, никель в качестве подложки для силиценового канала может выступать перспективным материалом с точки зрения достижения высокой динамической емкости силиценового электрода для литий-ионных батарей.

**Ключевые слова:** интеркаляция/деинтеркаляция, коэффициенты диффузии, литий, моновакансии, молекулярная динамика, никель, подложка, силицен

DOI: 10.31857/S013266512004006X

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует необходимость развивать материалы для эффективных и стабильных анодов, подходящих для высокопроизводительных литий-ионных батарей (ЛИБ) нового поколения. Двумерные материалы в этом случае рассматриваются как перспективные для таких ЛИБ. Кроме широко исследуемых 2D структур, таких как графен и силицен, внимание привлекает борофен ( $\beta_1^s$ ), для которого теоретическая ожидаемая зарядовая емкость в 4 раза больше графеновой, предполагаемая скорость зарядки/разрядки на 2–3 порядка выше, чем у аналогичного силиценового электрода [1]. Однако, этот двумерный материал исследовался только теоретически и не был получен экспериментально. Кроме ЛИБ, рассматривается возможность создания натрий-ионных батарей (НИБ) [2]. Проведенные квантово-механические расчеты взаимодействия Na и силицена, в разрезе создания НИБ, указывают на возможность адсорбции ионов натрия на силиценовых листах [2]. Однако, взаимодействие

между Na и Si оказывается настолько сильным, что происходит фазовый переход с образованием новой стабильной структуры  $\text{Na}_2\text{Si}_2$ , которая может препятствовать быстрому прохождению циклов зарядки/разрядки такой батареи. Напротив, силиценовые листы были успешно синтезированы на различных подложках – Ag, Ir, ZrB<sub>2</sub> [3–6]. Этот двумерный материал устойчив к интеркаляции лития при комнатной температуре и обладает экстраординарными механическими и электронными свойствами. Оценочная емкость силиценового анода может достигать порядка 4200 мА ч/г, что характеризует силицен как превосходящий новый материал для анода ЛИБ.

Квантово-механические расчеты показали, что без разрыва Si–Si связей емкость силицена по отношению к литию составляет 1196 мА ч/г [7]. Благодаря присутствующему рифлению силицена, изготовленный из него анод имеет достаточно много места для принятия лития. Слоистая структура может играть определяющую роль в сохранении механической целостности в циклах интеркаляции/деинтеркаляции лития.

В молекулярно-динамических (МД) экспериментах были исследованы процессы адсорбции лития в двумерных двухслойных структурах на углеродной [8–10] и металлических подложках [11–14]. Взаимодействие между силиценом и литием гораздо сильнее, чем между литием и графеном [15]. Как результат, силиценовый лист может удерживать больше лития, чем графен. Согласно DFT оценкам [16], соотношение Li/Si в соединении  $\text{Li}_x\text{Si}$  при адсорбции и диффузии лития в одно- и двухслойном силицене может доходить вплоть до  $x = 1$ . Причем, количество листов силицена не влияет на энергию адсорбции лития. Создание дефектов Стоуна–Уэльса в силицене приводит к усилению диффузии лития через листы этого двумерного материала [17]. Применимость силицена зависит от его способности связывать литий. Сколько лития может удерживаться и беспрепятственно удаляться из силиценового канала на подложке, при этом оставляя его неповрежденным? Какое влияние на транспорт лития будет оказывать металлическая подложка? Как изменятся свойства двумерной структуры в результате процесса литиирования и делитиирования? Эти вопросы до сих пор остаются открытыми.

В основе представленной работы лежит задача исследования методом МД возможности использования силицена на подложке Ni(III) в качестве нового анодного материала для ЛИБ. Также предполагается рассмотреть транспортные свойства лития и размерные эффекты в листах двумерной кремниевой структуры.

### МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Расчеты в работе выполнены методом классической молекулярной динамики. Межатомные взаимодействия в силицене представлялись многочастичным потенциалом Терсоффа [18]. Энергия парного взаимодействия атомов  $i$  и  $j$  с учетом влияния других атомов (многочастичные эффекты) записывается как

$$V_{ij} = f_C(r_{ij}) \left[ A \exp(-\lambda^{(1)} r_{ij}) - B b_{ij} \exp(-\lambda^{(2)} r_{ij}) \right], \quad (1)$$

$$f_C(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & r_{ij} < R^{(1)} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos \left[ \pi \left( r_{ij} - R^{(1)} \right) / \left( R^{(2)} - R^{(1)} \right) \right], & R^{(1)} < r_{ij} < R^{(2)}, \\ 0 & r_{ij} > R^{(2)} \end{cases}, \quad (2)$$

где  $r_{ij}$  – расстояние между атомами  $i$  и  $j$ , параметры  $A$  и  $B$  задают энергетические характеристики отталкивания и притяжения,  $b_{ij}$  – многочастичный параметр порядка связи, описывающий как создается энергия образования связи (притягательная часть

$V_{ij}$ ) при локальном атомном размещении благодаря присутствию других соседствующих атомов. Функция  $f_C$  уменьшается от 1 до 0 в области  $R^{(1)} \leq r_{ij} \leq R^{(2)}$ . Параметры  $R^{(1)}$  и  $R^{(2)}$  выбираются таким образом, чтобы включить в рассмотрение только ближайших соседей. Потенциальная энергия является многочастичной функцией положений атомов  $i, j$  и  $k$  и определяется параметрами

$$b_{ij} = \left(1 + \beta^n \xi_{ij}^{n_i}\right)^{-1/(2n)}, \quad (3)$$

$$\xi_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_C(r_{ij}) g(\theta_{ijk}), \quad (4)$$

$$g(\theta_{ijk}) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{\left[d^2 + (h - \cos \theta_{ijk})^2\right]}, \quad (5)$$

где параметры  $n, n_i, \beta$  задают силу связи в зависимости от окружения,  $\xi_{ij}$  — эффективное координационное число, определяющее среднее число ближайших соседей с учетом не только расстояний между ними, но и угла связи  $\theta_{ijk}$ . Этот потенциал достаточно точно описывает взаимодействия частиц в полупроводниках, в которых структура в значительной степени влияет на свойства материала. Параметры этого эмпирического потенциала подобраны из экспериментов.

Взаимодействия между атомами Si, принадлежащими разным листам силицена, атомами и ионами Li, описывались потенциалом Морзе [19]

$$\Phi(r) = D_e [\exp\{-2\alpha(r - r_e)\} - 2 \exp\{-\alpha(r - r_e)\}], \quad (6)$$

где  $D_e$  — глубина потенциальной ямы,  $\alpha$  — параметр жесткости,  $r_e$  — равновесная длина связи. Параметры потенциала Морзе для описания Si–Si, Li–Li и Ni–Ni взаимодействий взяты из работ [19–21]. Для представления перекрестных взаимодействий Si–Li, Ni–Li и Si–Ni параметры получаются из простых интерполяционных соотношений [19]. Для описания межатомных взаимодействий в никелевой подложке использован потенциал погруженного атома ЕАМ [22].

Исследуемая система представляла собой два листа силицена (канал), расположенные на подложке Ni(III). Поверхность листа силицена имела реконструкцию  $4 \times 4$ , где 6 из 18 атомов кремния единичной ячейки смещены на расстояние 0.074 нм перпендикулярно поверхности вверх или вниз для верхнего или нижнего листов соответственно. Согласно проведенным ранее МД расчетам [23], оптимальные значения для величины зазора канала  $h_g$  и расстояния между силиценовым каналом и металлической подложкой  $r_{Cu-Si}$  — это 0.75 нм и 0.27 нм соответственно. Совершенные листы силицена содержали по 300 атомов Si. Моновакансии в этих листах создавались путем удаления атомов кремния в 9 местах, равномерно распределенных по поверхности двумерной структуры. Первоначальные размеры  $x \times y$  листов силицена исследуемой системы (до начала цикла литизации/делитизации) составляли  $4.85 \times 4.2$  нм. Моделирование выполнялось в NVT ансамбле при температуре 300 К. В начале каждого расчета (до реализации процесса интеркаляции лития) проводилась геометрическая оптимизация системы в течение 100 000 временных шагов.

Процесс интеркаляции лития представлял собой ритмичное введение ионов (по одному) в канал, направляемых постоянным электрическим полем напряженностью  $10^3$  В/м. Эта величина, обеспечивающая прохождение ионом лития рассматриваемого силиценового канала, подбиралась нами эмпирически в предварительно проведенных МД расчетах. При зарядке современных литий-ионных аккумуляторов постоянным током

используется напряженность электрического поля в диапазоне  $10^3$ – $10^4$  В/м. Есть предложение для литий-металлических батарей проводить зарядку импульсным током, когда пиковая напряженность поля достигает значений  $10^6$  В/м [24]. Вошедший в канал ион, спустя 10 пс, закрепляется в нем, приобретает недостающий электрон, и становится нейтральным атомом. Заполнение канала литием заканчивается, как только атомы Li перестают входить в канал. После этого начинается процесс деинтеркаляции. В этом случае поле напряженностью  $10^5$  В/м обратного направления выводит ион  $\text{Li}^+$  из канала. Назначенный для выхода из канала атом Li “теряет” электрон, и в виде иона  $\text{Li}^+$  под действием электрического поля выводится из канала. Время, отведенное для выхода иона, составляет 20 пс. Как правило, за это время ион успевает выйти из канала.

Модифицированный нами код LAMMPS, выполняющий параллельные вычисления, использовался для проведения МД расчетов [25]. Были введены фрагменты программы для расчета кинетических и механических свойств системы. Расчеты выполнены на гибридном вычислителе кластерного типа “УРАН” при ИММ УрО РАН с пиковой производительностью 216 Тфлоп/с и 1864 CPU.

Коэффициент подвижности атомов лития в силиценовом канале рассчитывался через средний квадрат смещения атомов  $\langle [\Delta r(t)]^2 \rangle$

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2\Gamma t} \langle [\Delta r(t)]^2 \rangle_{t_0}. \quad (7)$$

Здесь  $\Gamma = 3$  размерность пространства. Через  $\langle \dots \rangle_{t_0}$  обозначено усреднение по начальным моментам времени.

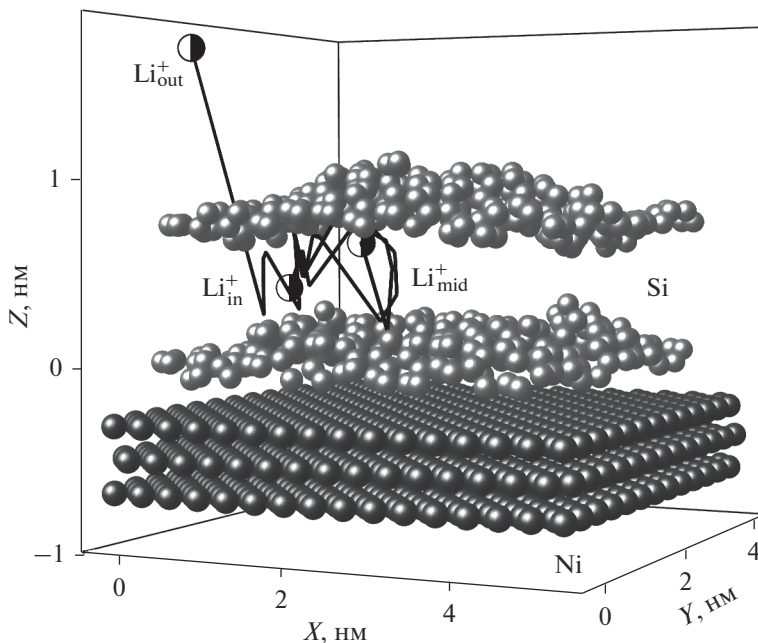
Шероховатость поверхности листа силицена (или среднее арифметическое отклонение профиля) вычислялась как [26]

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |z_i - \bar{z}|, \quad (8)$$

где  $N$  — число узлов (атомов) на листе силицена,  $z_i$  — смещение атома  $i$  в направлении оси  $oz$ ,  $\bar{z}$  — среднее значение координаты  $z$  для силицена, величины  $z_i$  и  $\bar{z}$  определяются в один и тот же момент времени.

## РЕЗУЛЬТАТЫ МД РАСЧЕТА

Конфигурация силиценового канала с моновакансиями, расположенного на подложке Ni(III), приведена на рис. 1. Она относится к моменту полного завершения одного цикла литизации/делитизации. Искажения листов свидетельствуют о том, что после одного цикла литиирования форма канала не восстанавливается полностью до первоначального состояния. В табл. 1 приведены данные по изменению объема силиценового канала в момент максимального заполнения литием и после полной деинтеркаляции. Во всех случаях, кроме завершения деинтеркаляции лития в канале из дефектного силицена, наблюдается уменьшение объема межлистового пространства. Рис. 1 отражает конфигурацию канала с моновакансиями, объем которого увеличился на 2.34%. После прохождения интеркаляции, канал с дефектными стенками имеет более плотное заполнение литием (на 23%), чем канал с совершенными листами. Это связано с тем, что литий преимущественно занимает свободные места в самой двумерной структуре (что подтверждается *ab initio* расчетами [7]). При заполнении канала, литий “стягивает” листы силицена, и объем канала уменьшается. В случае силицено-

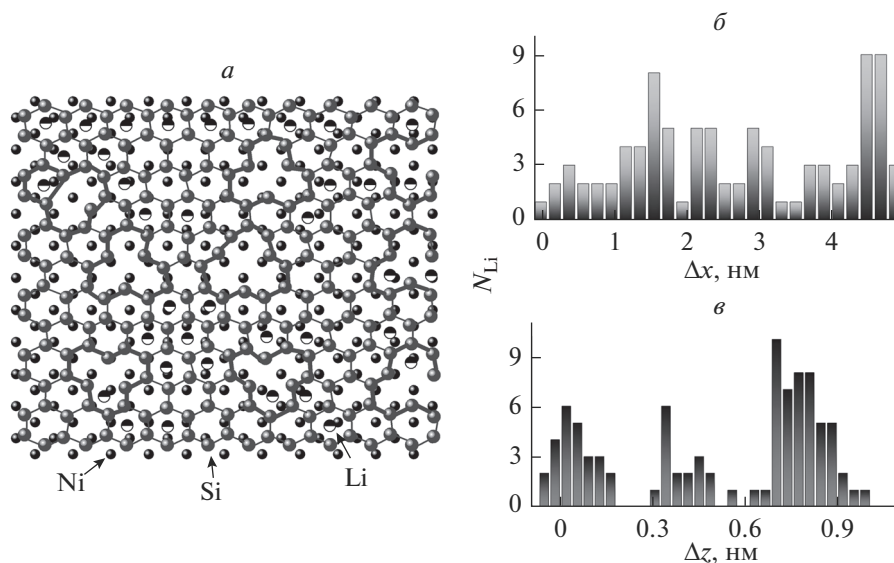


**Рис. 1.** Конфигурация системы “двухслойный силицен с моновакансиями на Ni(III) подложке” после завершения полного цикла литизации/делитизации; траектория одного из ионов лития в процессе литизации ( $\text{Li}_{\text{in}}^+$  и  $\text{Li}_{\text{mid}}^+$  – начальная и конечная точки) и делитизации ( $\text{Li}_{\text{mid}}^+$  и  $\text{Li}_{\text{out}}^+$  – начальная и конечная точки).

вого канала с моновакансионными дефектами, находящегося на Ag(III) подложке, были получены идентичные результаты: после завершения интеркаляции объем канала уменьшился на 3.8%, а после деинтеркаляции – увеличился на 2.2% [12]. Согласно квантово-механическим расчетам, объем силицевого канала не должен изменяться после выполнения однократного циклирования [16]. В ходе проведения циклирования в нашей модели обнаружено значительное увеличение расстояния между никелевой подложкой и прилегающим к ней листом силицена (см. табл. 1).

**Таблица 1.** Характеристики совершенного и дефектного силицевого канала, находящегося на подложке Ni(III), после одного цикла литизации/делитизации

Тип вакансии в листе силицена	Предельное число атомов лития, интеркалируемых в канал	Изменение объема канала при его максимальном заполнении литием и после полной деинтеркаляции		Изменение расстояния между подложкой и каналом	
		интеркаляция	деинтеркаляция	интеркаляция	деинтеркаляция
Совершенный	74	-21.8%	-5.8%	+30.7%	+64.4%
Моновакансии	91	-10.3%	+2.34%	+59.25%	+51.85%



**Рис. 2.** Схематичное представление горизонтальной проекции части нижнего листа силицена с моновакансиями на слое подложки Ni(III) и распределение лития по площади листа (а); горизонтальные (продольные) (б) и вертикальные (е) профили плотности лития в силиценовом канале с моновакансиями на Ni(III) подложке.

Приведенная на рис. 1 траектория иона лития демонстрирует пример транспорта иона внутри канала: от точки  $Li_{in}^+$  до точки  $Li_{mid}^+$  — движение иона в процессе литизации, перемещение иона между точками  $Li_{mid}^+$  и  $Li_{out}^+$  — процесс делитизации. Кроме внешнего электрического поля, в основном управляющего движением иона, немаловажным фактором является поле атомов Si. Соударение с атомами листов силицена может в значительной степени корректировать траекторию лития, изгибая ее и замедляя транспорт ионов в канале.

Изображение горизонтальной проекции части нижнего листа силиценового канала, модифицированного моновакансиями, и верхнего слоя Ni(III) подложки, позволяет проследить за расположением атомов лития относительно атомных проекций силиценового листа и подложки в момент полной литизации (рис. 2а). Преимущественное местоположение Li — это центр шестизвенного Si-кольца. Такое расположение является энергетически наиболее выгодной локацией для адатома согласно квантово-механическим расчетам [14, 15]. В случае адсорбции лития в силицене при концентрациях более 20%, данное размещение его атомов является предпочтительным [7] (по сравнению с местоположениями Li над серединой Si–Si связи). Полученное в наших МД расчетах среднее расстояние Li–Si в случае совершенного силицена составляет 2.55 Å, в *ab initio* расчетах [7] эта величина равна 2.61 Å. Следует отметить, что внедряемый в канал Li почти никогда не занимает вакантное место в дефекте.

В ходе проведенного МД расчета обнаружено, что не все вакансии сохраняют свой первоначальный вид в процессе литизации. Поскольку присутствует тенденция к сокращению числа оборванных связей, которые существуют на границе дефекта, то в

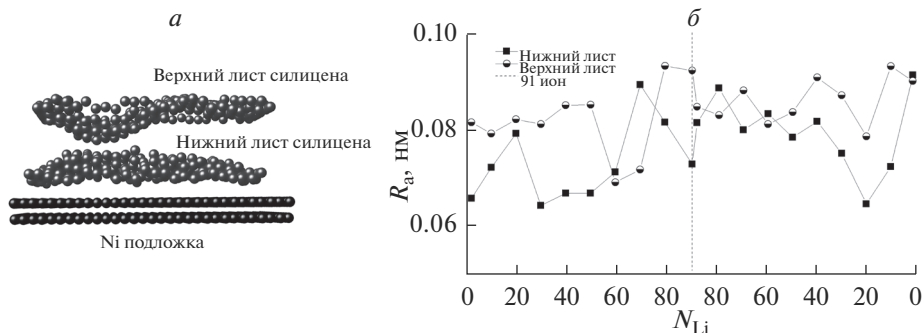


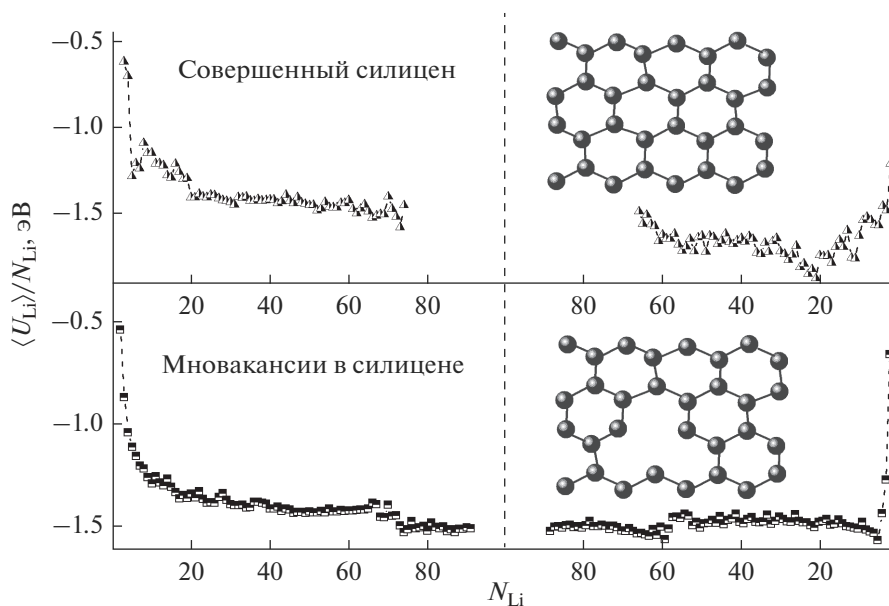
Рис. 3. Схематичное представление ( $xz$ -проекция) расположения силицевого канала на подложке Ni(III) после завершения цикла интеркаляции/деинтеркаляции Li (а); изменение шероховатости нижнего и верхнего листов силицена с моновакансиями на Ni(III) подложке в ходе интеркаляции и деинтеркаляции лития (б).

ходе расчета наблюдается трансформация моновакансии в одно 5-звенное и одно 8-звенное кольца. Такая перестройка структуры согласуется с *ab initio* расчетами [27].

Горизонтальный профиль плотности распределения лития (рис. 2б) свидетельствует о неравномерном размещении атомов Li вдоль канала с небольшим уплотнением в середине и более значительным — в конце канала. В вертикальном профиле плотности (рис. 2в) можно выделить три зоны уплотнения, наиболее заселенной из которых является зона, находящаяся ближе к верхнему уровню канала. Отметим, что большая часть атомов лития всегда располагается ближе к верхнему листу силицена. Так, в случае канала с дефектами, 54.9% атомов лития в момент полной литизации локализованы вблизи верхнего листа. Доля атомов Li в свободном пространстве между силицевыми листами невелика.

В ходе однократного циклирования оба листа силицевого канала оказываются довольно сильно изогнутыми (рис. 3а). К естественному рифлению силицена (0.074 нм) добавляется вертикальное искажение, обусловленное взаимодействием между листами двумерной структуры и литием, а также между листами и подложкой (оказывается более значительным для нижнего листа).

В ходе заполнения канала литием и его деинтеркаляции, шероховатость (среднее вертикальное отклонение)  $R_a$  как верхнего, так и нижнего листов силицена, изменяется немонотонно (рис. 3б). Вертикальная средняя линия в виде пунктира (аналогично на рис. 4, 5) соответствует максимальной степени насыщения канала литием. Эта линия проходит через значение  $N_{Li} = 91$  (число атомов лития в канале), когда в кремниевых листах присутствуют моновакансии. Как при литизации, так и делиитизации, значение  $R_a$  по завершению процесса оказывается выше, чем в его начале. При этом  $R_a$  нижнего листа почти всегда ниже, чем у верхнего, что свидетельствует о стабилизирующем влиянии никелевой подложки. К тому же, к верхнему листу силицена “прикрепляется” больше атомов лития, чем к нижнему. Это создает дополнительную степень шероховатости. В среднем, после проведения однократного циклирования, шероховатость силицевого канала, полученная в настоящих МД расчетах на Ni(III) подложке, оказывается ниже, чем в аналогичных МД исследованиях на подложках Ag(III) или Cu(III) [11–14].

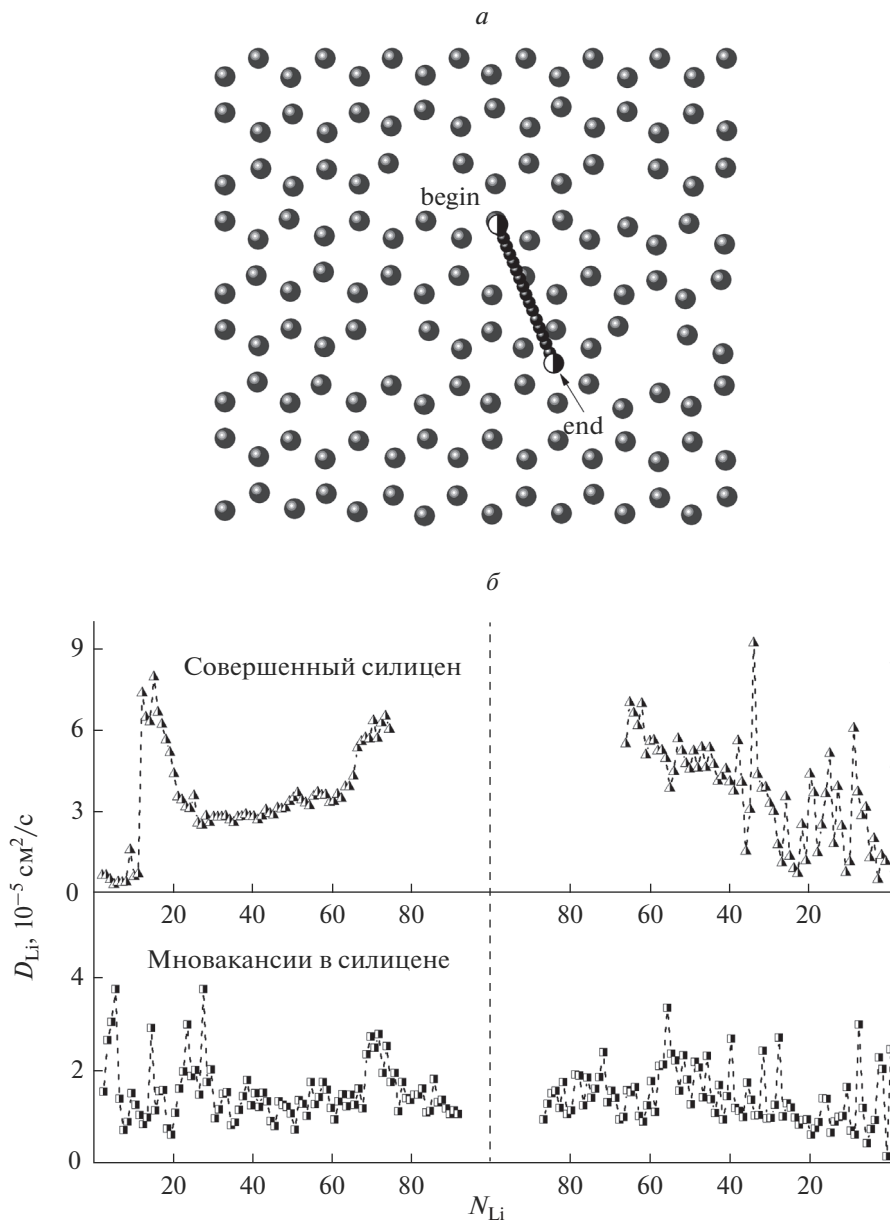


**Рис. 4.** Внутренняя энергия атомов лития в процессе интеркаляции (слева) и деинтеркаляции (справа) в совершенном и дефектном силициновых каналах на Ni(III) подложке,  $N_{Li}$  – количество атомов лития в канале; на вставках справа показаны планарные конфигурации совершенного и модифицированного моновакансиями силицена, когда в канале находится 25 атомов Li.

Удельная внутренняя энергия  $U_{Li}$  атомов Li снижается с увеличением их количества при интеркаляции, что связано с ионным подталкиванием атомов Li в энергетически более выгодные положения (рис. 4). Особенно сильное воздействие иона  $Li^+$  на родственные ему атомы, вызывающее уменьшение величины  $U_{Li}$ , наблюдается на начальном этапе интеркаляции, когда в канале находится не более 20 атомов Li. В начале деинтеркаляции энергия  $U_{Li}$  может снижаться из-за продолжающейся структурной релаксации. Затем она принимает приблизительно постоянные значения, и в самом конце деинтеркалирования значительно увеличивается, т.к. доля кинетической энергии в этот период становится доминирующей. На вставках справа приведены фрагменты конфигураций совершенного и модифицированного моновакансиями силицена при деинтеркаляции, когда  $N_{Li} = 25$ . В среднем, внутренняя энергия атомов лития, внедряемых в канал, построенный из совершенного силицена ( $-1.5$  эВ/атом), на 7.5% ниже энергии атомов лития, интеркалируемых в канал с монодефектными листами ( $-1.42$  эВ/атом).

На рис. 5а показано смещение атома лития вдоль поверхности дефектного силицинового листа после интеркаляции в канал. Когда канал наполнен небольшим количеством атомов лития, вновь появляющийся электрически нейтральный атом Li, не испытывая действия внешнего поля, совершает прямолинейное поступательное движение, пока не закрепится над центром шестизвенного кольца (наиболее выгодное положение адатома в плоскости двумерной структуры [7]). В дальнейшем, по мере за-





**Рис. 5.** Схематическое представление смещения атома лития вдоль поверхности дефектного силицевого листа (а); коэффициент самодиффузии лития в процессе интеркаляции (слева) и деинтеркалирования (справа) в совершенном и дефектном (с моновакансиями) силицевых каналах на Ni(III) подложке (б).

полнения канала литием, атом совершает лишь колебательные движения около этой “точки равновесия” в канале.

Коэффициент самодиффузии  $D$  атомов Li проявляет сильные флуктуации на начальном этапе интеркаляции, что связано с достаточно большой свободой для переме-

нения иона  $\text{Li}^+$  в мало заполненном канале (рис. 5б). Затем значения коэффициента  $D$  либо на короткий период стабилизируются (как в случае с совершенными силиценовыми листами), либо сразу возрастают (случай листов с моновакансиями) из-за интенсивной структурной перестройки упаковки атомов  $\text{Li}$ . Поведение величины  $D$  на начальном этапе деинтеркаляции сильно зависит от наличия или отсутствия дефектов в силицене. На заключительной стадии деинтеркаляции коэффициент  $D$ , как правило, возрастает, т.к. движение иона в канале становится все более свободным. Среднее значение  $D_{\text{Li}}$  для системы с совершенными силиценовыми листами составляет  $3.67 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ , а для канала с дефектными силиценовыми стенками —  $1.48 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ . Большая “заселенность” канала литием в случае наличия в листах моновакансий препятствует интенсивному движению атомов  $\text{Li}$ , вызывая снижение коэффициента самодиффузии. Для сравнения, экспериментальное значение коэффициента диффузии лития в схожей двумерной структуре — двухслойном графене — оценивается как  $7 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  [28].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В молекулярно-динамическом эксперименте рассмотрен процесс интеркаляции/деинтеркаляции лития (циклирование) в системе “двухслойный силицен на подложке  $\text{Ni}(\text{III})$ ”. Показано, что совершенный силиценовый канал может заполняться до 74, а канал, модифицированный моновакансиями — до 91 атома лития. При этом  $\text{Si-Si}$  связи двумерной структуры не разрушаются. В течение всего однократного циклирования (до 2.5 нс) подобные однотипные системы, имеющие дефекты в силицене в виде моно-, би-, и тривакансий, устойчивы, а при наличии гексавакансий они имеют тенденцию к разрушению силицена. Наиболее энергетически выгодным расположением интеркалированного лития в канале является его размещение над центрами шестизвенных кремниевых колец. При этом, верхний лист силицена на 15–20% оказывается более “заполненным” литием, чем нижний. Взаимодействие между литием и силиценом достаточно сильное. Найдя свое энергетически наиболее выгодное положение, атом лития совершает колебательные движения вокруг него, а не перемещается по каналу. Тенденции к формированию кластеров лития (которые могут стать начальной фазой зарождения дендритов) в модели не наблюдалось. Это указывает на стабильность силиценового анода по отношению к выполнению рабочих циклов  $\text{Li}$ . В тоже время, взаимодействие лития с двумерной структурой оказывается не настолько сильным, чтобы приводить к разрушению решетки силицена. Коэффициент самодиффузии атомов лития в целом является возрастающей (при интеркаляции) и убывающей (при деинтеркаляции) функцией числа атомов  $\text{Li}$  в совершенном канале. Величины  $D_{\text{Li}}$  монотонно флуктуирует, когда листы силицена содержат моновакансии. В среднем, величина  $D_{\text{Li}}$  для системы с совершенными силиценовыми листами заметно выше, чем для канала с дефектными стенками.

Подложка  $\text{Ni}(\text{III})$  проявляет себя как надежный материал для поддержки двухслойного силиценового канала. В отличие от других металлов ( $\text{Ag}$ ,  $\text{Cu}$ ), канал не изменяет значительно свой объем по завершении одного цикла интеркаляции/деинтеркаляции и имеет в целом умеренные значения шероховатости.

Широкая распространенность кремния, высокая емкость силицена по отношению к адсорбции лития, гибкость двумерной структуры и маленький барьер для диффузии лития в канале могут обеспечить приоритетное использование силицена в литий-ионных батареях. Применение никелевой подложки в силиценовом аноде позволит получить высокую плотность энергии и удлиненный жизненный цикл ЛИБ.

Работа выполнена в рамках соглашения № 075-03-2020-582/1 от 18.02.2020 г. (номер темы 0836-2020-0037).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Huang T., Tian B., Guo J., Shu H., Wang Y., Dai J. Semiconducting borophene as a promising anode material for Li-ion and Na-ion batteries // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2019. V. 89. P. 250–255.
2. Xu S., Fan X., Liu J., Jiang Q., Zheng W., Singh D.J. Adsorption of Na on silicene for potential anode for Na-ion batteries // *Electrochimica Acta.* 2019. V. 297. P. 497–503.
3. Chiappe D., Scalise E., Cinquanta E., Grazianetti C., van den Broek B., Fanciulli M., Houssa M., Molle A. Two-dimensional Si nanosheets with local hexagonal structure on a MoS<sub>2</sub> surface // *Adv. Mater.* 2014. V. 26. № 13. P. 2096–2101.
4. Fleurence A., Friedlein R., Ozaki T., Kawai H., Wang Y., Yamada-Takamura Y. Experimental evidence for epitaxial silicene on diboride thin films // *Phys. Rev. Lett.* 2012. V. 108. № 24. P. 245501(1–7).
5. Tao L., Cinquanta E., Chiappe D., Grazianetti C., Fanciulli M., Dubey M., Molle A., Akinwande D. Silicene field-effect transistors operating at room temperature // *Nat. Nanotechnol.* 2015. V. 10. № 3. P. 227–231.
6. Wang M., Liu L., Liu C.-C., Yao Y. Van der Waals heterostructures of germanene, stanene, and silicene with hexagonal boron nitride and their topological domain walls // *Phys. Rev. B.* 2016. V. 93. № 15. P. 155412(1–6).
7. Xu S., Fan X., Liu J., Singh D.J., Jiang Q., Zheng W. Adsorption of Li on single-layer silicene for anodes of Li-ion batteries // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. V. 20. № 12. P. 8887–8896.
8. Galashev A.Y., Zaikov Yu.P. Properties and application of ultrathin carbon and silicon films. N.Y.: NOVA Science Publishers, 2018. 333 p.
9. Galashev A.Y., Ivanichkina K.A. Computer study of the properties of silicon thin films on graphite // *Rus. J. Phys. Chem A.* 2017. V. 91. № 12. P. 2448–2452.
10. Galashev A.Y., Rakhmanova O.R., Ivanichkina K.A. Graphene and graphite supports for silicene stabilization: a computer study // *J. Struct. Chem.* 2018. V. 59. № 4. P. 877–883.
11. Galashev A.Y., Ivanichkina K.A., Vorob'ev A.S., Rakhmanova O.R. Structure and stability of defective silicene on Ag(001) and Ag(111): a computer experiment // *Phys. Solid State.* 2017. V. 59. № 6. C. 1242–1252.
12. Galashev A.Y., Ivanichkina K.A. Computer study of atomic mechanisms of intercalation/deintercalation of Li ions in a silicene anode on an Ag(111) substrate // *J. Electrochem. Soc.* 2018. V. 165. P. A1788–A1796.
13. Galashev A.Y., Ivanichkina K.A., Rakhmanova O.R., Zaikov Yu.P. Physical aspects of the lithium ion interaction with the imperfect silicene located on a silver substrate // *Letters on Materials.* 2018. V. 8. № 4. P. 463–467.
14. Galashev A.Y., Ivanichkina K.A. Computer test of a new silicene anode for lithium-ion batteries // *Chemelectrochem.* 2019. V. 6. № 5. P. 1525–1535.
15. Lin X.Q., Ni J. Much stronger binding of metal adatoms to silicene than to graphene: a first-principles study // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2012. V. 86. № 7. P. 075440(1–7).
16. Tritsaris G.A., Kaxiras E., Meng S., Wang E. Adsorption and diffusion of lithium on layered silicon for Li-ion storage // *Nano Letters.* 2013. V. 13. № 5. P. 2258–2263.
17. Xin Y., Yu Y.-X. Adsorption and mobility of lithium on pristine and Stone-Thrower-Wales defective silicene // *MEEP 2015. Proc. Int. Conf. Mater. Chem. & Environ. Protection.* Amsterdam: Atlantis Press, 2015. P. 50–54.
18. Tersoff J. Chemical order in amorphous silicon carbide // *Phys. Rev. B.* 1994. V. 49. № 23. P. 16349–16352.
19. Yu R., Zhai P., Li G., Liu L. Molecular dynamics simulation of the mechanical properties of single-crystal bulk Mg<sub>2</sub>Si // *J. Electron. Mater.* 2012. V. 41. P. 1465.
20. Das S.K., Roy D., Sengupta S. Volume change in some substitutional alloys using Morse potential function // *J. Phys. F: Metal. Phys.* 1977. V. 7. № 1. P. 5–14.
21. Li M., Wang Y. Molecular-dynamics simulation of the Ag/Ni interface // *Appl. Phys. A.* 1995. V. 61. № 4. P. 431–434.

22. *Foiles S.M., Baskes M.I., Daw M.S.* Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys // *Phys. Rev. B.* 1986. V. 33. № 12. P. 7983–7991.
23. *Rakhmanova O.R., Galashev A.Y.* Motion of a lithium ion over a graphene–silicene channel: A computer model // *Rus. J. Phys. Chem. A.* 2017. V. 91. № 5. P. 921–925.
24. *Li Q., Tan S., Li L., Lu Y., He Y.* Understanding the molecular mechanism of pulse current charging for stable lithium-metal batteries // *Sci. Adv.* 2017. V. 3. № 7. P. e1701246.
25. *Plimpton S.J.* Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics // *Comp. Phys.* 1995. V. 117. № 1. P. 1–19.
26. *Galashev A.E., Polukhin V.A.* Removal of copper from graphene by bombardment with argon clusters: computer experiment // *Phys. Metals & Metallogr.* 2014. V. 115. № 7. P. 697–704.
27. *Berdiyrov G.R., Peeters F.M.* Influence of vacancy defects on the thermal stability of silicene: a reactive molecular dynamics study // *RSC Adv.* 2014. V. 4. № 3. P. 1133–1137.
28. *Kuhne M., Paolucci F., Popovich J., Ostrovsky P.* Ultrafast lithium diffusion in bilayer graphene. // *Nature Nanotech.* 2017. V. 12. № 9. P. 895–901.