

第一性原理计算在锂离子电池硅碳负极材料中的研究进展

杨 森, 郑 康, 赵 宁

(辽宁工程技术大学材料科学与工程学院, 辽宁 阜新 123000)

摘 要: 硅碳复合材料及化合物结合了硅的高储锂性能及碳的结构优异性, 然而, 其复杂的电化学行为和充放电过程中的体积变化为亟待解决的问题。第一性原理计算作为一种有效的理论工具, 在预测和揭示电极材料特性、理解原子尺度电化学机理等方面发挥着重要作用。首先概述第一性原理计算方法, 并结合学者近年来利用第一性原理对典型硅碳复合材料及化合物锂离子电池负极材料的研究成果, 然后提出锂离子电池硅碳负极材料扩散动力学、界面反应、力学性能和热力学稳定性规律。再从密度泛函理论、算法结合和实验结合 3 方面对锂离子电池硅碳负极材料第一性原理计算进行了展望, 期待开发出性能更优的新型硅碳负极材料, 助力新能源领域发展。

关键词: 第一性原理; 锂离子电池; 硅碳负极材料; 锂离子扩散机制; 界面反应; 力学性能; 热力学稳定性

中图分类号: TQ152 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)01-0148-13

网络出版时间: 2024-11-20



锂离子电池作为储能器件之一, 因其高能量密度、长循环寿命、宽工作电位窗口和对环境友好等特性, 已在众多领域得到广泛应用, 包括便携式电子设备、电动汽车以及大规模储能系统等^[1]。然而, 随着新能源汽车市场的迅速扩张, 对锂离子电池在能量密度、循环稳定性以及安全性等方面提出了更高的要求。因此, 探索并开发新型高性能负极材料成为提升锂离子电池性能的主要方法^[2]。目前, 硅基负极材料因其高理论比容量($4200 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$)、低脱锂电位以及资源丰富等优势, 被视为下一代锂离子电池理想负极材料的候选之一^[3]。然而在充放电过程中硅会发生显著的体积膨胀($>300\%$), 这一特性极易导致电极极化、材料粉化、固体电解质界面膜(SEI 膜)的重构、Coulomb 效率降低以及容量持续衰减, 严重阻碍了硅基负极材料的商业化应用^[4]。为了克服硅基负极材料固有的缺陷, 研究学者提出了多种解决方案, 其中硅碳负极材料备受关注。在硅碳体系中, 硅作为活性物质提高储锂容量, 碳既能缓冲充放电过程中硅的体积变化, 还能避免硅在充放电过程中发生团聚。因此硅碳负极材料综合了硅与碳二者的优点, 提高了材料的循环稳定性, 增强了电极的导电性, 减少了 SEI 膜的不稳定重构, 从而显著提升锂离子电池的电化学性能^[5]。同时, 基

于第一性原理的计算方法为深入理解硅碳复合材料的微观结构与宏观性能之间的关系提供了强有力的理论支持^[6]。第一性原理计算能够精确模拟材料的电子结构及离子输运过程等, 为设计高性能硅碳复合材料提供了理论依据^[7]。

迄今为止, 许多实验研究表明硅碳复合材料具有优异的电化学性能^[8-9], 众多学者讨论了硅碳材料用作锂离子电池负极材料研究进展^[10-11]。然而, 缺乏第一性原理对硅碳负极材料的综合论述。因此, 本文旨在归纳近年来基于第一性原理计算锂离子电池负极硅碳负极材料的研究成果。首先阐述第一性原理计算方法、在不同类型硅碳负极材料中的研究进展, 再从锂离子扩散动力学、界面反应、力学性能和热力学稳定性 4 个方面分析硅碳负极材料反应机制, 并对未来硅碳复合材料的研究方向进行展望。

1 第一性原理计算方法概述

第一性原理计算方法, 也称为从头算方法, 不依赖于任何实验数据或经验参数, 从最基本的物理规律出发, 利用数学和物理上的近似处理, 以及 5 个基本的物理参数, 即电子质量、电荷量、Planck 常量、光速和 Boltzman 常量, 计算出微观体系的能量和电子结构等^[12], 从而分析材料的结构、性质和行为。

收稿日期: 2024-08-19。 修订日期: 2024-09-11。

基金项目: 辽宁省教育厅科研项目(JYTMS20230800)。

第一作者: 杨 森(1983—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2024-08-19. Revised date: 2024-09-11.

First author: YANG Sen (1983—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: sanmuziysys@163.com

目前模拟计算使用的软件主要有 Vienna Ab-initio Simulation Package(VASP)^[13]、Materials Studio(MS)^[14]、Gaussian^[15]、ABINIT^[16]、Quantum Espresso(QE)^[17]、SIESTA^[18]、Cambridge Sequential Total Energy Package(CASTEP)^[19]、Crystal Maker^[20]等。计算方法包括密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)^[21]和哈特里-福克(Hartree-Fock, HF)^[22]。DFT 将多电子问题简化为单电子问题, 计算量相对较小, 且能给出相对准确的结果, 因此得到了广泛应用。HF 将多电子体系的波函数表示为单电子波函数的乘积, 并通过变分法求解单电子波函数和能量, 虽考虑了电子间的交换作用, 但忽略了电子间的关联作用, 在处理强关联体系时, 其精度不如 DFT 方法, 因此在实际应用中往往受到限制。

在锂离子电池领域, 第一性原理常用来计算以下几个方面^[23]:

1) 工作电压

在电池容量一定的情况下, 若其正极材料的电压较高, 而负极材料电压相对较低, 则能够产生较高的工作电压, 从而赋予电池较高的能量密度。借助第一性原理, 可通过式(1)对材料的平均嵌锂电压进行计算。

$$V = \frac{-(E_{\text{Deint}} + xE_{\text{Li}} - E_{\text{Perf}})}{xF} \quad (1)$$

式中: E_{Deint} 和 E_{Perf} 分别为嵌锂前后材料的基态总能量, eV; E_{Li} 为固体中每个锂原子的能量, eV; x 为嵌锂原子数量; F 为 Faraday 常数, $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。式(1)是在 0 K 温度下的一种近似计算, 因为在该温度下, 材料的零点振动能和熵的项相较于内能项而言较小, 以至于能够忽略不计。在 0 K 时, 能够使用内能来代替 Gibbs 自由能进行计算。

2) 电子传导性和离子扩散性

电子传导性决定了电池的内阻和充放电速率。离子扩散性则影响 Li^+ 的迁移速率, 进而影响电池的倍率性能和循环寿命。锂离子电池电极材料中 Li^+ 的扩散能垒是一个关键指标, 通过第一性原理计算得到, 扩散能垒越低, 意味着 Li^+ 的扩散速率越快, 从而提高倍率性能。在脱锂/嵌锂过程中, 电子的传导性对 Li^+ 的扩散有重要影响, 优异的电子传导性能能够有效降低其电池内阻。为了评估材料对系统电子传导性的影响, 可以通过计算电子态密度来实现。

3) 结构稳定性

在充放电过程中, 材料的体积变化及结构重构是决定其循环稳定性和使用寿命的关键因素。第一性原理计算不仅能够模拟这一过程, 评估材料的结

构稳定性, 还能深入探索材料在充放电循环中的动态行为, 预测可能发生的相变和失效机制。同时在复合材料体系中, 通过计算某一材料对另一个材料的结构作用, 揭示出各组分之间的相互作用机制, 为深入理解材料的充放电行为、优化材料设计以及开发新型高性能电池材料提供强有力的理论支持。

4) 储锂容量

锂离子电池电极材料的性能评估中, 储锂容量是一个至关重要的指标。借助第一性原理的计算方法, 能够通过探究材料对 Li 原子的吸附能力来有效评估其储锂容量, 这一过程可通过式(2)来实现。若材料对 Li 原子的吸附能较大, 并且随着 Li 原子逐渐增加, 吸附能的降低速率能够保持平缓, 这意味着该材料在存储更多锂离子时仍能保持相对稳定的吸附能力, 能够具备较大的储锂容量。

$$E_{\text{ads}} = \frac{E_{\text{host}+n\text{Li}} - E_{\text{host}} - nE_{\text{Li}}}{n} \quad (2)$$

式中: $E_{\text{host}+n\text{Li}}$ 和 E_{host} 分别为吸附 n 个 Li 原子后材料的整体能量和材料主体能量, eV; n 为材料吸附 Li 原子的个数。

5) 界面结构和热力学性能

界面结构对电池的性能和稳定性至关重要。第一性原理计算能够模拟电极材料与电解液、隔膜等界面的相互作用, 揭示界面处的电子结构和化学反应机制。而电池的热力学性能影响其安全性能和循环寿命。通过第一性原理计算, 能够预测材料的热稳定性、热导率和热膨胀系数等关键参数, 为电池的热管理提供理论依据。

6) DFT 方法模拟 SEI 膜重构

SEI 膜是锂离子电池稳定性和耐久性的关键因素, 采用 DFT 方法对 SEI 膜的形成进行研究, 首先构建电极、溶剂及 SEI 膜成分(SFC)聚集体的模型系统, 计算 SFC 在溶液中的溶解能和 SFC 在电极和溶剂之间界面处的粘附能, 以分析其聚集倾向。Sodeyama 等^[24]提出了一种新的 SEI 膜形成机制, 即“近岸聚合机制”。在这个机制中, 电解质的还原分解总是发生在负极表面, 形成的 SFC 会解吸到电解液中。然后, SFC 在电极的“近岸区域”聚集, 由于电极表面上 SFC 的进一步供应, 电极和 SFC 聚集体之间的自由电解质区域会收缩, 实现 SEI 膜重构的过程。

2 第一性原理在硅碳负极材料中应用

常见的硅碳负极材料包含硅/石墨复合材料、硅/碳纳米管复合材料、硅/石墨烯复合材料、碳化硅

(SiC)等^[25]。

2.1 硅/石墨负极材料

石墨作为层状结构的碳材料，具有良好的导电性和结构稳定性^[26]。硅与石墨的复合可以利用石墨的层状结构来容纳硅的体积变化，同时提高整体材料的导电性^[27]。通过第一性原理计算能够模拟硅/石墨复合材料的层间作用、体积膨胀缓解以及导电性增强等关键特性，为评估其作为锂离子电池负极材料提供理论依据。

然而微晶石墨中的杂质和碳缺陷通常阻碍其作为锂离子电池负极材料的实际应用^[28]。因此 Liu 等^[29]将实验与第一性原理计算相结合，采用 DFT 方法，发现在化学气相沉积过程中微晶石墨的杂质和碳缺陷为催化硅沉积提供了活性位点，构建硅/石墨 Si/G)、K₂O 掺杂石墨(Si/K₂O-G)和碳缺陷石墨(Si/defect-G)模型进行吸附模拟。计算结果显示，G、K₂O-G 和 defect-G 的吸附能分别为−0.425、−1.567 eV 和−2.355 eV，这表明杂质和碳缺陷的存在能够增强硅在石墨表面的吸附能力。

同样 Guifo 等^[30]也基于 DFT 方法，研究了不同晶面取向和锂化程度的晶体硅/石墨的表面和晶界，Li⁺能够稳定在硅和硅/石墨复合材料的表面和晶界，但无论其晶体取向如何，都难以吸附在石墨表面，这也证实了石墨的储锂容量相对较低，且在高电流密度下石墨作锂离子电池负极材料性能会下降。图 1 为 6 种二元锂硅材料相图，发现硅和锂的合金化会导致体积变化。对于稳定相，摩尔体积往往与形成能成正比，其中 Li₅Si₂ 表现出最低的形成能和最小的摩尔体积，在相图中表现出较高的稳定性。此外，Li_xSi 和 Li_yC 表面及 Li_xSi–Li_yC 界面的形成是吸热过程，意味着这些界面的形成需要热处理或电化学循环过程中的额外驱动力，该界面往往会产生具有方向性的机械应力场，这对理解并评估整个系统的力学性能至关重要。

综上所述，学者通过第一性原理计算发现了石墨中的杂质和碳缺陷能够增强硅在石墨表面的吸附能力，缓解了硅在充放电过程中的体积膨胀问题。同时锂化程度的增加会导致结构转变，影响材料的热力学稳定性。

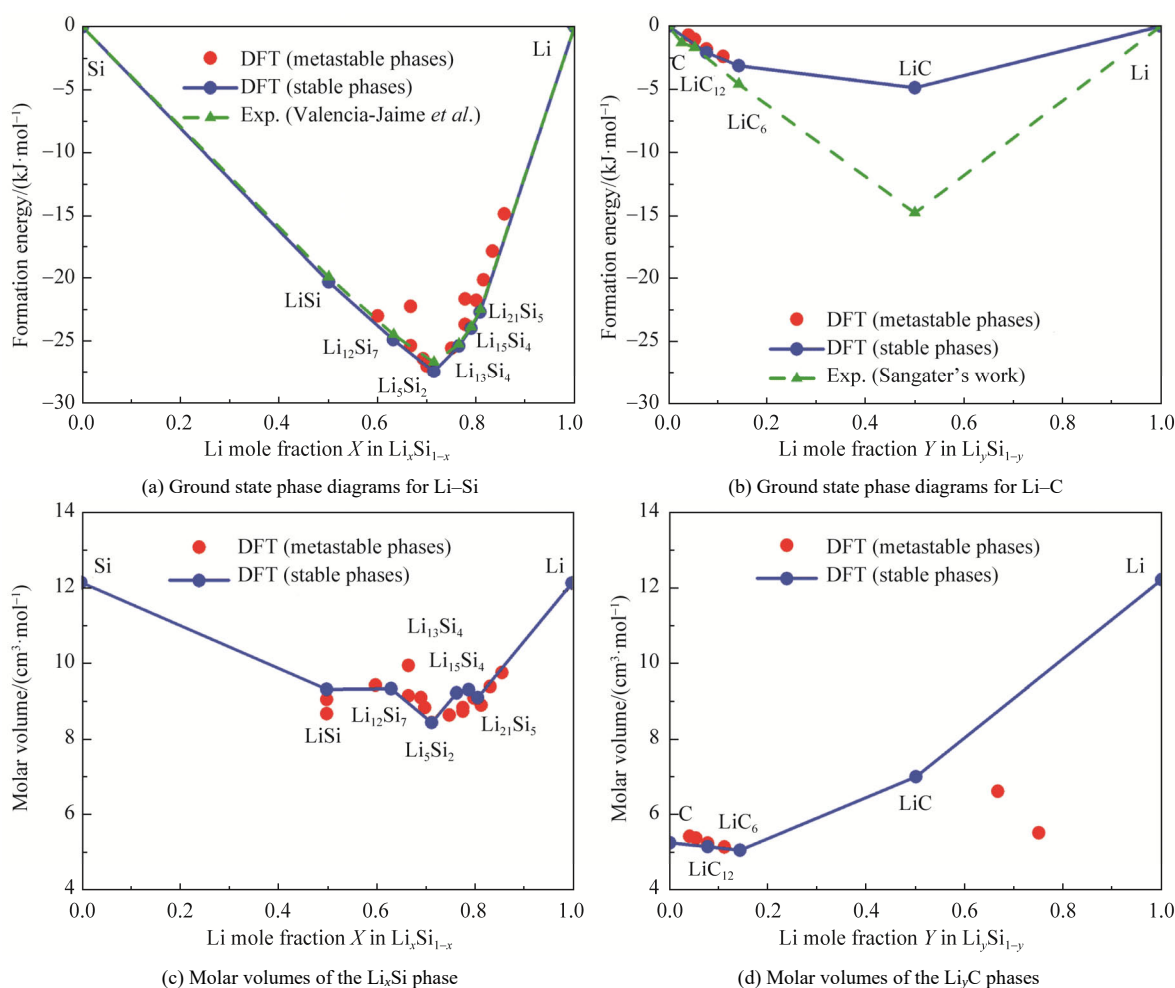


图 1 二元 Li-Si 和 Li-C 体系的基态相性质^[30]
Fig. 1 Ground state phase properties of binary Li-Si and Li-C systems^[30]

2.2 硅/碳纳米管负极材料

碳纳米管以其独特的一维管状结构、优异的导电性和显著的物理力学性能, 在锂离子电池负极材料领域展现出广阔的应用前景^[31]。碳纳米管按管壁层数分为单壁碳纳米管和多壁碳纳米管两种^[32]。相比于单壁碳纳米管, 多壁碳纳米管常用作商业化锂离子电池导电剂, 这得益于多壁碳纳米管优异的导电性能及其制造成本较低^[33]。然而, 多壁碳纳米管能够吸附并与 Li^+ 发生反应, 进而降低了锂离子电池的首次 Coulomb 效率^[34]。因此, 单壁碳纳米管逐渐被引起重视^[35]。由于硅基负极材料在锂离子电池的锂化过程中, 硅的体积显著膨胀会产生巨大应力^[36], 而单壁碳纳米管具有更高的柔韧性, 这种内部压力可能导致其在结构上承受比多壁碳纳米管更大的形变。同时学者也基于第一性原理计算对硅/单壁碳纳米管进行了研究^[37-38], 有助于深入理解硅/单壁碳纳米管复合材料的结构稳定性、导电网络以及硅与碳纳米管之间的协同效应, 为设计高性能的锂离子电池负极材料提供理论依据。

Wang 等^[39]采用第一性原理中的 DFT 方法探索了单壁碳纳米管提升硅基负极材料电化学性能的原因, 结果表明, 锂化过程中硅发生的体积膨胀在单壁碳纳米管内部产生了大约 14% 的拉伸应变, 这种应变效应增强了 Li 与 C 之间的化学结合力。如图 2a 所示, 这种化学-力学耦合效应使单壁碳纳米管缺陷位点上的 sp^2 -C 转变为 sp^3 杂化的 Li—C 键, 在此转变过程中, 原本相邻的 2 个 C 原子间的 σ 键发生断裂, 使界面处产生了新的 Si—C 化学键, 增强硅的结构稳定性。随着这种化学-力学耦合效应的持续作用, 使负极材料的三维结构原位重建, 构建出一个具备高电子和离子传导性的增强网络, 从而提升其导电性能。然而, 不同长度类型的碳纳米管, 其离子扩散和电化学性能存在显著差异, 随后 He 等^[40]探究了长型和短型碳纳米管缓解硅基负极材料循环不稳定性的区别。发现 SEI 膜中 Li^+ 扩散能垒的增加是由碳纳米管上的巨大压应力引起的, 且压应力与 SEI 膜能垒之间呈线性相关, 如图 2b 所示, 即压应力越大, Li^+ 在通过 SEI 膜时所需克服的能量障碍越大。而不同长度类型碳纳米管在硅中具有不同的压应力, 导致不同的“针刺效应”(即应力集中导致的局部破坏)。图 2c 和图 2d 为不同长度碳纳米管的“针刺效应”, 特别是在短型碳纳米管上“针刺效应”更明显^[41]。当硅基材料发生显著的体积膨胀时,

短型碳纳米管因其更强的刚性特性, 压缩应力更大。这种高强度的压力不仅导致 SEI 膜与石墨层在循环过程中发生断裂, 还促进了氟化锂(LiF)的生成, 进而加剧了 SEI 膜对 Li^+ 的扩散障碍。而长型碳纳米管更柔韧且刚性更小, 具有更低的压缩应力和更小的“针刺效应”。有助于缓解充放电过程中 SEI 膜的不稳定性, 从而提高锂离子电池的循环寿命。

综上所述, 学者通过第一性原理揭示了单壁碳纳米管提升硅基负极材料电化学性能的原因, 且长型单壁碳纳米管具有更小的压缩应力和“针刺效应”, 更能够提高锂离子电池的电化学性能。这些研究促使深入理解电极内所有必要组分之间的原位界面优化调整的重要性, 以及压应力、SEI 膜和 Li^+ 扩散能垒之间的结构-性能关系, 为高性能电极的发展提供了新的视角。

2.3 硅/石墨烯负极材料

石墨烯作为一种具有优异导电性和机械强度的二维碳材料, 与硅复合有望解决充放电时体积膨胀这一问题。硅/石墨烯复合材料的结构在二维平面上相对简单, 但在垂直方向上(即硅与石墨烯的界面处)可能存在复杂的相互作用, 在进行第一性原理计算时需要关注层间相互作用, 如范德华力等^[42]。

最初 Chou 等^[43]采用 DFT 方法, 研究了硅/石墨烯(Si/Gra)复合材料锂化过程中的界面作用, 通过计算锂化 Si/Gra 界面的原子排列和成键机制, 发现在图 3a 模型中, 电荷从 Li 转移到 Si 和 C(在石墨烯中)上, 石墨烯上多余的电荷产生了电场, 吸引 Li 阳离子而排斥 Si 阴离子, 这之间的静电作用使石墨烯附近产生独特的 Li—Si 交替分层结构。该分层结构能够增强电荷存储能力, 提高其电化学性能。通过计算界面对 Li^+ 扩散的影响, 发现 Li^+ 在 Si/Gra 界面相较于在单 Si 扩散中表现出更高的迁移率, 这种易于发生的界面扩散有助于实现高性能负极的充放电速率。计算体系的能量学和结构演化, 结果显示在锂化过程中, Li^+ 主要倾向于与 Si 基体结合, 而非 $\text{Li}_x\text{Si/Gra}$ 界面处, 可预测 Si/Gra 复合物的理论容量和电压曲线接近纯 Si。该研究有助于深入理解硅/石墨烯复合材料锂化过程中界面作用对其电化学性能的影响, 并为其他锂化复合材料系统的比较研究提供一个基础框架。

Wang 等^[44]在实验的基础上, 研究了 Li^+ 在硅/石墨烯复合材料水平方向和垂直方向上的扩散特性。发现在一定距离内, 随着石墨烯与硅的距离越来越近, Li^+ 沿水平方向的能垒也会减小。但若距离

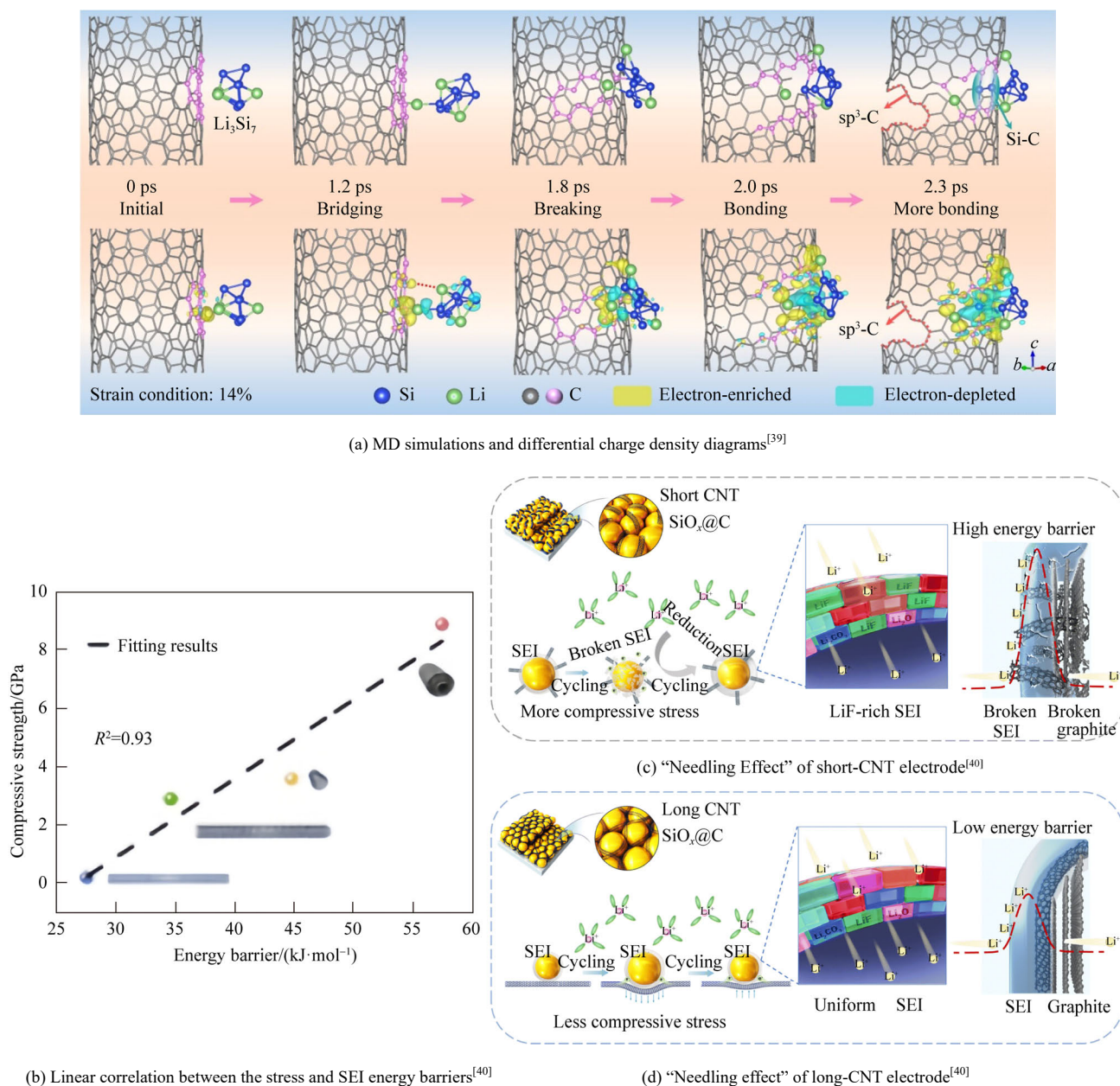


图2 硅/碳纳米管复合材料电化学-力学特性

Fig. 2 Electrochemical-mechanical properties of silicon/carbon nanotube composites

过近, 则能垒会急剧增加, 甚至高于单体硅。且在垂直方向上, Li^+ 的插层深度要比单体硅深。该复合材料系统中的反应活化能为 0.028 eV , 这表明 Li^+ 迁移所需的能垒越低, 越有利于锂离子的快速迁移。该结论为 Li^+ 在硅碳复合材料中的扩散行为提供了新的认识, 有助于为其他复合负极材料的建模提供相应的结构设计思路, 以获得坚固、高能量密度的锂离子电池。

随后 Gao 等^[45]建立了 2 种典型的模型(即混合模型和核-壳模型), 模拟 Li^+ 在硅/石墨烯复合材料中的扩散行为, 如图 3b 所示, 发现在 2 种模型中碳层的加入都增强了材料中 Li^+ 扩散性能, 硅的体积膨

胀都会被抑制。在混合模型中 Li^+ 首先在硅中扩散, 但在核-壳模型中 Li^+ 要首先穿过碳层再扩散至硅中, 因此扩散速度就受到碳层厚度的影响, 扩散速率比混合模型低于约 50%。然而, 在锂离子扩散过程中核-壳型材料抑制硅体积膨胀的能力更强, 体积膨胀比混合模型减小 16%。

除此之外, 学者还对不同类型硅纳米结构(例如: 硅纳米团簇、硅纳米线等)与石墨烯复合进行第一性原理研究。如图 4 所示, 吴江滨等^[46]对不同晶向硅纳米团簇与石墨烯复合材料进行了深入研究, 重点探讨了其结构稳定性以及储锂性能。研究结果显示, 硅纳米团簇和石墨烯之间能够形成较强的 Si—C

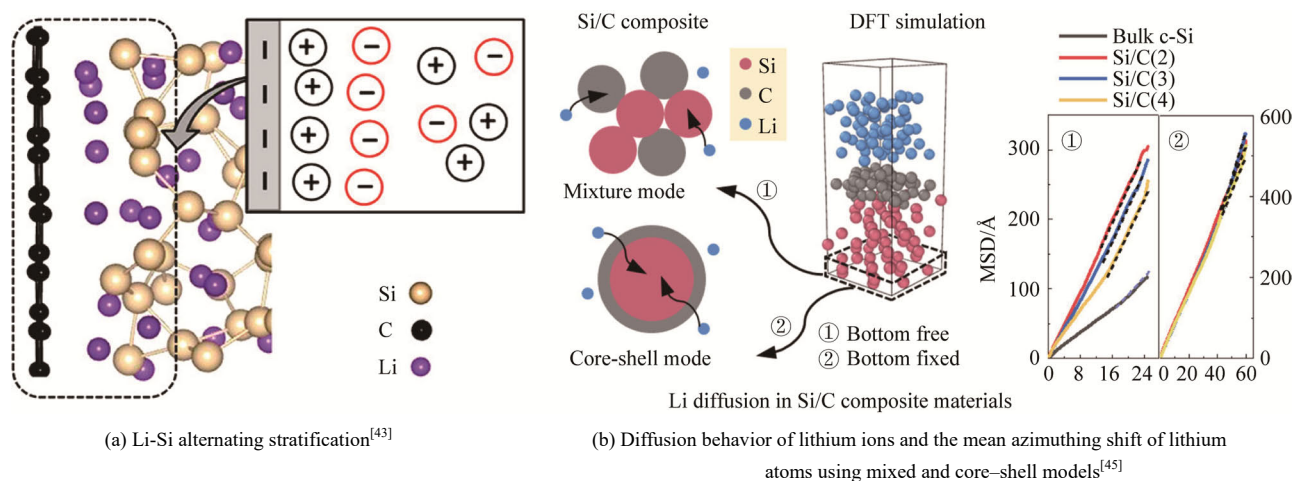


图 3 硅/石墨烯复合材料锂离子扩散与结构特性
Fig. 3 Lithium-ion diffusion and structural properties of silicon/graphene composites

键, 在[111]晶向的硅纳米团簇中, 单键能较大, 因此其结构最为稳定。这一现象的原因在于, 硅的[111]晶向具有六角晶格结构, 与石墨烯作用时, 两者的原子相对位置匹配度较高, 因此对石墨烯结构的破坏最小, 更容易形成稳定的化学键。进一步计算其嵌锂吸附能, 发现硅团簇中靠近石墨烯界面处的储锂位置更加有利于锂的吸附, 同时石墨烯的独特结构对硅在嵌锂过程中所产生的结构破坏具有显著的缓解作用。张园园等^[47]研究了不同构型硅纳米线嵌入石墨烯中的电子特性, 如图 5 所示, 有扶手椅型、锯齿型、直线型-I、直线型-II 4 种构型。计算发现锯齿型形成能为正值, 该结构不稳定。直线型-I 硅纳米线嵌入结构展现出带隙特性, 这主要归因于其内部相邻硅原子间以及硅原子与碳原子间的

成键作用。这些原子间的轨道杂化表现为畸变的 sp^2 杂化形式, 进而促使带隙提高。带隙的宽度会受到硅含量变化的影响, 导致结构从直接带隙半导体转变为间接带隙半导体。相比之下, 直线型-II 和扶手椅型结构则展现出导体性质, 这主要源于它们独特的轨道杂化方式: 价带顶是由碳原子和硅原子的 p 轨道杂化构成, 而导带底部则是由碳原子的 p_z 轨道和硅原子的 p_z 轨道交叠所形成。与之前的研究相比, 这一发现为调节石墨烯带隙以及将石墨烯从半导体改性为导体提供了一种有效方法, 为石墨烯在电子器件领域的应用开辟了新路径。

综上所述, 研究学者通过第一性原理计算发现石墨烯附近产生独特的分层结构, 能够增强电荷存储能力, 且 Li^+ 扩散特性受石墨烯与硅距离影响, 表

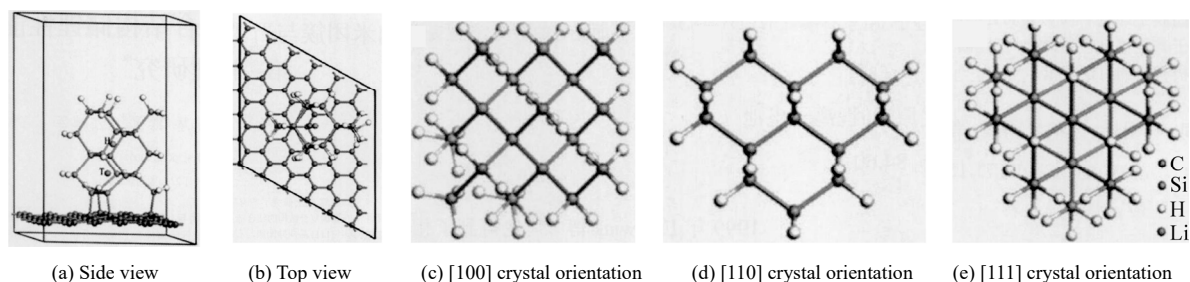


图 4 硅纳米团簇石墨烯复合模型^[46]
Fig. 4 Silicon nanocluster graphene composite model^[46]

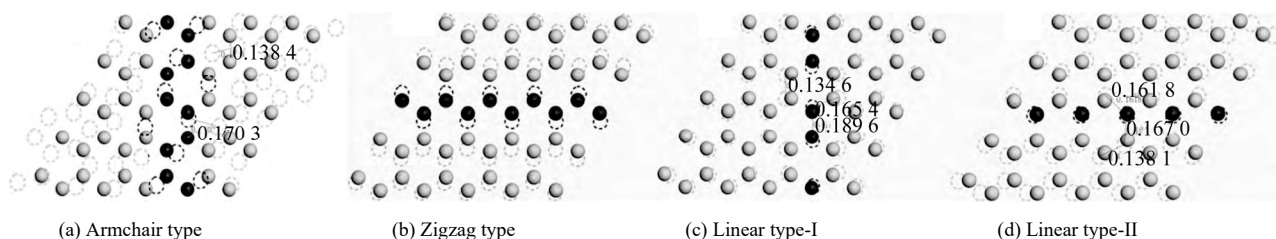


图 5 4 种硅纳米线嵌入石墨烯结构模型^[47]
Fig. 5 Four types of silicon nanowire embedded graphene structure models^[47]

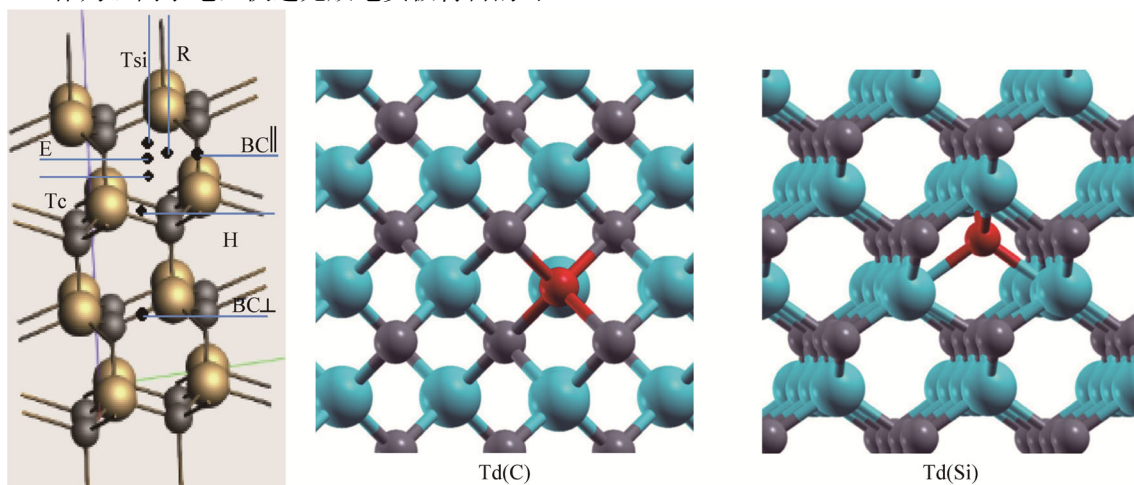
现出复杂的能垒变化。在不同模型中 Li^+ 扩散速率和缓解体积膨胀效果不同。将不同类型硅纳米结构与石墨烯复合时, 也产生不同的界面作用。这些研究有助于深入理解硅/石墨烯复合材料锂化过程中界面作用对其电化学性能的影响, 并为硅碳复合材料的改性提供了有效思路。

2.4 碳化硅负极材料

与上述常见的硅/碳复合材料不同, SiC 材料指的是由硅原子和碳原子组成的新结构物质。它具有多种不同类型的结构, 例如 2H、6H 和 3C- SiC 等(字母“H”和“C”表示六方和立方体, 而“2”、“6”和“3”表示重复单元中双原子层的数量)^[48]。 SiC 作为一种由硅原子和碳原子通过共价键结合形成的化合物, 结合了硅和碳的优点, 具有高导电性和热稳定性。其独特的结构使得碳化硅在锂离子电池负极材料领域具有独特的优势。第一性原理计算可以深入探索碳化硅的化学键合情况、嵌锂机制。

Majid 等^[49]首次对 Li^+ 插层在 2H- SiC 中的结构特性及其电子性质进行深入的理论分析。通过对 7 个高对称性插层位的锂化能进行计算, 发现与碳四面体构型相关的 Tc 是最优的嵌入位, 见图 6a。存在 Si 空位的情况下, Li^+ 与 2H- SiC 的反应表现为放热反应, Li^+ 嵌入含有 2H- SiC 的 Si 单空位后被电离, 从而将其 2s 轨道的电子提供给碳原子。当 Li^+ 沿着六方环连接的路径通过碳原子时, 沿 y 轴和 z 轴移动的扩散能垒最小, 能垒的计算结果与通过位置 Tc 的插层能最低值一致低。低扩散能垒将有利于锂离子的快速移动, 这意味着该锂离子电池具备快速充电能力, 表明了 2H- SiC 作为锂离子电池快速充放电负极材料的可

行性。此外, 主体材料的电子性质对于理解这一过程至关重要, 当锂原子嵌入 2H- SiC 后, Fermi 能级向导带方向移动。嵌入更多锂原子时, Fermi 能级进一步向导带移动, 远离空位态, 且电荷转移现象与单个锂原子嵌入时相似, 即锂原子都将其 2s 轨道电子转移到了主体结构中, 这进一步证实了锂原子嵌入后材料所表现出的金属性导电行为。Sharif 等^[50]研究了 6H- SiC 的电子特性。发现通过调控 6H- SiC 中 Si 的占比, 可以有效调节其电学性能。具体而言, 当 Si 原子的数量从 50% 逐步提升至 66.66% 时, 6H- SiC 的禁带宽度从 2.98 eV 缩小到 1.54 eV。观察到这种带隙的减小是由于引入了额外 Si 的 s/p 轨道, 使导带和价带接近, 进而影响了 Fermi 能级的位置, 在带隙缩小的过程中, 随着导带底向能量较低方向移动, Fermi 能级也相应地接近导带, 促进了电子的跃迁和传导。进一步计算了电子电导率的变化, 表明随着 Si 原子数量的增加, 6H- SiC 的电导率提高, 这是由于空穴密度的增加, 这一变化通过光谱响应峰向近红外及可见光区域的移动得到了验证, 进一步证实了 Si 含量变化对 6H- SiC 电学性能的积极影响。Sakai 等^[51]研究了 Li^+ 嵌入 3C- SiC 的电子和结构性能的影响。如图 6b, 发现由 4 个碳原子包围的 Td 间隙位是最优嵌入位。 Li^+ 的嵌入会导致电子掺杂以及能带间距的减小。当锂原子插入硅空位时, 硅空位-锂复合物的能量最低, 表明空位的产生使 SiC 有可能成为锂离子电池的负极材料。还发现 3C- SiC 中的锂原子向 3C- SiC 提供电子, 这表明通过嵌入进行电子掺杂是一种新的方式。掺杂到导带中的电子与锂离子相互作用并减小原始价带和导带之间的带间距。



(a) Location of seven intercalation sites for lithium atom in $2 \times 2 \times 2$ supercell of bulk 2H- SiC ^[49]

(b) Lithium atom intercalated to Td(C) and Td(Si) interstitial sites of 3C- SiC ^[51]

图 6 锂原子嵌入碳化硅的位点

Fig. 6 Sites of lithium atom intercalation in silicon carbide

3 分析与讨论

通过上述硅碳负极材料第一性原理计算的归纳与分析,对锂离子电池硅碳复合材料及化合物负极材料的反应机理总结如下。

3.1 锂离子扩散动力学

第一性原理研究通过模拟锂离子在硅碳负极材料中的运动轨迹,计算材料中的电子结构、电荷转移等性质,可以深入理解锂离子的扩散机制。

1) 硅/石墨复合材料中锂离子首先倾向于嵌入石墨层间,形成插层化合物(如 LiC_6),随后部分锂离子进一步扩散至硅中,与硅发生合金化反应。石墨层间的锂离子扩散属于典型的二维扩散机制,而硅颗粒内部的扩散则涉及表面扩散和体相扩散,且硅的体积膨胀会在一定程度上影响锂离子的扩散路径。

2) 硅/碳纳米管复合材料中锂离子则沿着碳纳米管的管壁或管间空隙进行扩散,锂离子在碳纳米管内的扩散遵循一维扩散机制,碳纳米管的电子导电性和机械强度有助于维持结构的稳定性,从而支持锂离子的快速扩散。

3) 硅/石墨烯复合材料中的二维结构为锂离子提供了广阔的扩散空间,锂离子能够直接通过石墨烯层间快速扩散,也能够吸附在石墨烯表面后,再扩散至硅颗粒内部。石墨烯与硅颗粒之间的强相互作用可能形成独特的界面结构,有利于锂离子的快速传输,石墨烯上的多余电荷产生的电场也对锂离子的扩散起到吸引作用。

4) 碳化硅中的锂离子通过插层反应进入碳化硅晶格,或与碳化硅中的碳元素发生合金化反应。碳化硅中的锂离子扩散涉及体相扩散和界面扩散,界面处的电荷转移和电场效应对锂离子的扩散行为具有重要影响,并且碳化硅的储锂机制还包括锂原子的插层和合金化过程,这些过程也会影响锂离子的扩散行为。

3.2 界面反应

SEI 膜的形成是电解液中的溶剂和锂盐在负极表面发生还原反应的产物。对于硅碳复合材料,SEI 膜的形成过程更加复杂,因为硅的体积膨胀会不断破坏和重建 SEI 膜。通过第一性原理计算为不同硅碳负极材料的界面性质及其对 SEI 膜的影响提供了重要的理论支持。

1) 硅/石墨复合材料中的石墨作为碳基质,石墨表面形成的 SEI 膜相对稳定,但硅颗粒的体积膨

胀会破坏与之相邻的 SEI 膜,导致 SEI 膜不断重建,这一过程不仅消耗了电解液中的活性成分,还加剧了应力的累积和释放,对电池的循环稳定性和寿命造成不利影响。

2) 硅/碳纳米管复合材料中的碳纳米管具有独特的管状结构和高比表面积,为锂离子提供了更多的活性位点,这些活性位点有助于电解液中的分解产物在碳纳米管表面优先还原,形成更加致密和稳定的 SEI 膜。这种致密的 SEI 膜层能够有效阻止电解液与硅颗粒的直接接触,减少副反应的发生,提高电池的循环效率和 Coulomb 效率。

3) 硅/石墨烯复合材料中的石墨烯层状结构使得电解液能够均匀地分散在其表面,形成更均匀、更稳定的 SEI 膜。这种均匀的 SEI 膜层能够减少因 SEI 膜不均匀导致的应力集中现象,提高电池的机械稳定性和循环寿命。同时,石墨烯的柔韧性还能够有效缓解硅颗粒的体积膨胀应力,进一步保护 SEI 膜的完整性。

4) 碳化硅的高硬度和耐磨性使其在充放电过程中能够有效抵抗机械应力,保护 SEI 膜免受机械破坏。同时,碳化硅表面的化学性质也对 SEI 膜的形成和稳定性起到积极作用,使得 SEI 膜能够在碳化硅表面稳定存在并发挥良好的离子导电性。这些因素的共同作用,使得碳化硅材料在锂离子电池中具有良好的应用前景。

3.3 力学性能

通过第一性原理计算,可以模拟硅在碳材料中的嵌入和脱出过程,分析不同类型碳材料对硅体积膨胀的缓冲作用。

1) 硅/石墨复合材料中的微晶石墨所含杂质以及碳的结构缺陷,能够有效地为硅提供活性位点,这一独特性有助于缓解硅在充放电循环过程中所面临的体积膨胀问题。另外,要实现硅/石墨复合材料的界面形成,通常需要借助热处理或电化学循环中的额外驱动力来实现,而这一过程往往会导致界面区域产生一个具有特定方向性的机械应力场。

2) 在硅/碳纳米管复合材料中,由于碳纳米管拥有更高的柔韧性,这种特性使得其在面对内部压力时,可能承受比多壁碳纳米管更大的结构形变。特别是拉伸应变的存在,这种应变效应不仅增强了 Li 与 C 之间的化学结合力,还使界面处产生了新的 Si—C 化学键,增强硅的结构稳定性。且不同长度的碳纳米管在硅基体中产生了不同的压应力分布。

3) 在硅/石墨烯复合材料中,硅与石墨烯层间

存在范德华力等相互作用,核-壳型材料因碳层厚度使层间距离变大,分子间相互作用范围减小,导致层间范德华力等作用减弱,使核-壳型材料在抑制硅体积膨胀方面展现出了更强的力学性能。

4) 碳化硅与基体材料之间的紧密界面结合可以有效传递应力,防止裂纹的扩展,从而提高材料的抗疲劳和抗蠕变性能。这些性能的提升有助于复合材料在循环使用中保持结构的完整性,间接缓解体积膨胀带来的负面影响。

3.4 热力学稳定性

DFT 通过计算硅碳负极材料的形成能、结合能、反应活性以及在不同温度、压力条件下的自由能变化,从而评估其热力学稳定性。

1) 硅/石墨复合材料由于石墨的层状结构稳定,与硅复合后,形成能相对较低。且石墨与硅之间的结合能较高,使得复合材料具有较好的结构稳定性。而石墨的惰性使得复合材料在热力学上相对稳定,不易与其他物质发生反应。在常规条件下,该复合材料的自由能变化较小,热力学性能稳定。

2) 硅/碳纳米管复合材料由于其特殊结构,与硅复合时需要较高的能量,形成能相对较高。且碳纳米管的高强度和韧性使得与硅结合后形成的复合材料具有较高的结合能。碳纳米管的表面性质可能影响复合材料的反应活性,但总体上仍表现出一定的热力学稳定性。在高温高压条件下,硅/碳纳米管复合材料热力学稳定性随自由能发生较大变化。

3) 硅/石墨烯复合材料中的石墨烯二维结构使得其与硅复合时的形成能适中。石墨烯与硅之间相互作用强,结合能高,使得复合材料具有优异的结构稳定性。而且在较宽的温度和压力范围内,硅/石墨烯复合材料的自由能变化较小,表现出良好的热力学稳定性。

4) 碳化硅形成能相对较高,因为需要打破原有的硅和碳之间的键合,并形成新的键合。碳化硅中的硅和碳原子通过强共价键紧密结合在一起。共价键的存在,使得碳化硅中的原子排列紧密,不易发生位错和滑移,在常温下表现出较低的反应活性,因此其结构稳定性和热力学稳定性较高。

4 结论与展望

4.1 结论

本文阐述第一性原理计算方法和典型锂离子电池硅碳负极材料第一性原理的研究进展,揭示锂离子电池硅碳负极材料扩散动力学、界面反应、力学

性能和热力学稳定性规律,得到以下结论。

1) 从锂离子扩散动力学角度,锂离子在硅碳负极材料中的扩散机制复杂,受材料结构和化学成分影响显著。硅/石墨复合材料中的锂离子倾向于先嵌入石墨层间,再扩散至硅中,属于二维扩散;硅/碳纳米管复合材料中的锂离子进行一维扩散,扩散方向主要沿碳纳米管管壁或管间空隙;硅/石墨烯复合材料中的二维结构有利于锂离子快速扩散;碳化硅中锂离子表现为体相和界面扩散,受电荷转移和电场效应影响。

2) 从界面反应角度,SEI 膜的形成对硅碳负极材料的性能至关重要,其稳定性和均匀性影响电池的循环寿命和效率。硅/石墨复合材料中的硅体积膨胀会破坏与之相邻的 SEI 膜,导致继续产生新的 SEI 膜;硅/碳纳米管复合材料中,碳纳米管的独特管状结构和高比表面积为锂离子提供了更多的活性位点,使 SEI 膜更加稳定;硅/石墨烯复合材料具备层状结构,促进电解液均匀地分散在复合材料表面,使形成的 SEI 膜更加均匀;碳化硅具有较高硬度和耐磨性,使其在充放电过程中抵抗机械应力能力增强,有效保护 SEI 膜。

3) 从力学性能角度,不同类型的碳材料对硅体积膨胀具有不同的缓冲作用。硅/石墨复合材料中,微晶石墨的杂质和缺陷结构有助于缓解硅的体积膨胀问题;硅/碳纳米管复合材料中,碳纳米管的柔韧性有助于承受更大的结构形变,增强硅的结构稳定性;硅/石墨烯复合材料中,核-壳材料更有利于抑制硅的体积膨胀;碳化硅与基体材料的界面紧密结合有助于提高材料的抗疲劳性能,缓解体积膨胀造成的电化学性能降低。

4) 从热力学稳定性角度,通过对形成能、结合能、反应活性及自由能变化的计算来评估其热力学稳定性。硅/石墨复合材料得益于石墨的层状结构,具有较低的形成能、较高的结合能、不易发生反应,表现出良好的热力学稳定性;硅/碳纳米管复合材料因其特殊结构而具有较高的结合能,热力学稳定性在高温高压条件下受自由能影响较大;硅/石墨烯复合材料凭借石墨烯的二维结构,形成能适中、结合能较高,热力学性能稳定;碳化硅形成能较高,硅和碳原子间的强共价键使其具有较高的结构稳定性和良好的热力学稳定性。

4.2 展望

1) 传统的 DFT 方法由于缺乏对非局域电子关联的描述,难以准确模拟分子间作用力,在计算材

料结构参数、力学性质及能量性质等方面存在较大误差。为克服该局限, 引入范德华密度泛函方法, 并在此方法上采用 optB86b 方法引入 Becke 86 交换泛函, 能够实现对广义梯度近似的有效修正。不仅能够减少交换泛函在短距离下的过强排斥作用, 还能提高 DFT 计算方法的准确性。

2) 为了提高第一性原理的计算效率, 并深入分析锂离子电池硅碳负极材料储锂机制, 将第一性原理计算与机器学习、相场方法及多尺度模拟技术相结合, 通过机器学习加速数据解析与模型优化, 相场方法捕捉微观结构演变, 结合分子动力学与有限元分析等方法, 从微观角度揭示锂离子电池宏观反应机理。交叉学科融合将极大提升材料研发的精准度与效率, 扩大硅碳负极材料在新能源领域的应用范围。

3) 由于实验成本高、实验条件苛刻、实验数据重复性低等因素, 采用第一性原理与实验研究相结合, 通过对比计算预测与实验结果, 验证和完善第一性原理计算方法的准确性, 推动理论计算与实验研究的协同发展。有望开发出具有更高比容量、更好循环稳定性和更快充放电速率的新型硅碳负极材料, 推广应用在钠离子电池等领域, 为新能源领域的发展带来更大的突破。

参考文献:

- [1] SCHMUCH R, WAGNER R, HÖRPEL G, et al. Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries[J]. *Nat Energy*, 2018, 3: 267–278.
- [2] LU Y, ZHANG Q, CHEN J. Recent progress on lithium-ion batteries with high electrochemical performance[J]. *Sci China Chem*, 2019, 62(5): 533–548.
- [3] ZHAN X, LI M, LI S, et al. Challenges and opportunities towards silicon-based all-solid-state batteries[J]. *Energy Storage Mater*, 2023, 61: 102875.
- [4] MICHAN A L, DIVITINI G, PELL A J, et al. Solid electrolyte interphase growth and capacity loss in silicon electrodes[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(25): 7918–7931.
- [5] MA J, SUNG J, HONG J, et al. Towards maximized volumetric capacity via pore-coordinated design for large-volume-change lithium-ion battery anodes[J]. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 475.
- [6] WU M, CAI G K, LI Z, et al. Structures and properties of carbon-doped silicon as anode material for lithium ions battery: A first-principles study[J]. *Vacuum*, 2024, 225: 113222.
- [7] OUYANG Z Y, XU X D, CHE C R, et al. First principles investigations on the carbon-related defects in silicon[J]. *Phys Status Solidi B*, 2024: 2400254.
- [8] QIN G Q, JIA Z T, SUN S Y, et al. Carbon-coated Si nanosheets as anode materials for high-performance lithium-ion batteries[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2024, 7(7): 7595–7604.
- [9] XU X T, MU X, HUANG T, et al. Robust silicon/carbon composite anode materials with high tap density and excellent cycling performance for lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2024, 614: 234992.
- [10] YANG L, LI S N, ZHANG Y M, et al. Multi-scale design of silicon/carbon composite anode materials for lithium-ion batteries: A review[J]. *J Energy Chem*, 2024, 97: 30–45.
- [11] SADDIQUE J, WU M J, ALI W, et al. Opportunities and challenges of nano Si/C composites in lithium ion battery: A mini review[J]. *J Alloys Compd*, 2024, 978: 173507.
- [12] 张培新, 陈建华, 魏群, 等. 掺杂材料分子模拟与计算[M]. 北京: 科学出版社, 2012.
- [13] NIEVES-PÍREZ I, MUÑOZ A, ALMEIDA F, et al. Energy efficiency and performance analysis of a legacy atomic scale materials modeling simulator (VASP)[J]. *J Supercomput*, 2024, 80(11): 16679–16702.
- [14] 许真铭, 刘庆生, 陈江安. Materials Studio 软件在计算化学和计算材料学课程教学中的应用[J]. *大学化学*, 2024, 39(1): 332–339.
- [15] XU Zhenming, LIU Qingsheng, CHEN Jiang'an. *China Ind Econ*, 2024, 39(1): 332–339.
- [16] TARDIO S, CUMPSO P J. Practical estimation of XPS binding energies using widely available quantum chemistry software[J]. *Surf Interface Anal*, 2018, 50(1): 5–12.
- [17] ROMERO A H, ALLAN D C, AMADON B, et al. ABINIT: Overview and focus on selected capabilities[J]. *J Chem Phys*, 2020, 152(12): 124102.
- [18] CARNIMEO I, AFFINITO F, BARONI S, et al. Quantum ESPRESSO: One further step toward the exascale[J]. *J Chem Theory Comput*, 2023, 19(20): 6992–7006.
- [19] GARCÍA A, PAPIOR N, AKHTAR A, et al. Siesta: Recent developments and applications[J]. *J Chem Phys*, 2020, 152(20): 204108.
- [20] SMITH M, TAMERUS A, HASNIP P. Portable acceleration of materials modeling software: CASTEP, GPUs, and OpenACC[J]. *Comput Sci Eng*, 2022, 24(1): 46–55.
- [21] 温亚娟. 典型热电材料的第一原理计算[D]. 杭州: 杭州电子科技大学, 2014.
- [22] WEN Yajuan. First-principles study of several typical thermoelectric materials[D]. Hangzhou: Hangzhou Dianzi University, 2014.
- [23] CALLOW T J, HANSEN S B, KRAISLER E, et al. First-principles derivation and properties of density-functional average-atom models[J]. *Phys Rev Research*, 2022, 4(2): 023055.
- [24] PARK J, JUNG J H, JUNG K W, et al. Ab initio potential energy surfaces calculation via restricted Hartree-Fock for molecular dynamics simulation: A comprehensive review[J]. *J Korean Phys Soc*, 2024, 84(7): 550–565.
- [25] 宋刘斌, 黎安娴, 肖忠良, 等. 第一性原理在锂离子电池电极材料中的应用研究[J]. *化工学报*, 2019, 70(6): 2051–2059.
- [26] SONG Liubin, LI Anxian, XIAO Zhongliang, et al. *CIESC Journal*, 2019, 70(6): 2051–2059.
- [27] SODEYAMA K, USHIROGATA K, OKUNO Y, et al. SEI film formation mechanism based on aggregation configurations of electrolyte decomposed products: DFT-MD study[J]. *Meet Abstr*, 2016, MA2016–02(4): 570.
- [28] MAN Q Y, AN Y L, LIU C K, et al. Interfacial design of silicon/carbon anodes for rechargeable batteries: A review[J]. *J Energy Chem*, 2023,

- 76: 576–600.
- [26] QIU T, LIANG L H. Research on the thickness effect and micro-fracture mechanism of graphite sheets with layered structures[J]. *Diam Relat Mater*, 2024, 143: 110908.
- [27] DOSE W M, PIERNAS-MUÑOZ M J, MARONI V A, et al. Capacity fade in high energy silicon-graphite electrodes for lithium-ion batteries[J]. *Chem Commun*, 2018, 54(29): 3586–3589.
- [28] YANG C, ZHANG Y L, ZHOU J H, et al. Hollow Si/SiO_x nanosphere/nitrogen-doped carbon superstructure with a double shell and void for high-rate and long-life lithium-ion storage[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(17): 8039–8046.
- [29] LIU B, HUANG P, LIU M Q, et al. Utilization of impurities and carbon defects in natural microcrystalline graphite to prepare silicon-graphite composite anode for high-performance lithium-ion batteries[J]. *J Mater Sci*, 2021, 56(31): 17682–17693.
- [30] OLOU'OU GUIFO S B, MUELLER J E, HENRIQUES D, et al. First-principles calculations of bulk, surface and interfacial phases and properties of silicon graphite composites as anode materials for lithium ion batteries[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2022, 24(16): 9432–9448.
- [31] GUO X B, YANG Z T, WANG W, et al. Silicon/carbon nanotubes anode for lithium-ion batteries: Synthesis, interface and electrochemical performance[J]. *Surf Interfaces*, 2024, 48: 104223.
- [32] 张迎晓, 周帆, 赖陈, 等. 碳纳米管材料的制备及其应用研究进展[J]. *稀有金属材料与工程*, 2024, 53(6): 1781–1796.
- ZHANG Yinxin, ZHOU Fan, LAI Chen, et al. *Rare Metal Mater Eng*, 2024, 53(6): 1781–1796..
- [33] CHEN Y F, DU N, ZHANG H, et al. Facile synthesis of uniform MWCNT@Si nanocomposites as high-performance anode materials for lithium-ion batteries[J]. *J Alloys Compd*, 2015, 622: 966–972.
- [34] WANG Y, WANG R S, ZHU H Z, et al. Atomic layer deposition of ultrathin Al₂O₃ layer on carbon nanotube anodes for potassium ion batteries with high initial coulombic efficiency and electrochemical performance[J]. *Adv Mater Technol*, 2023, 8(17): 2300435.
- [35] KAROUSIS N, TAGMATARCHIS N, TASIS D. Current progress on the chemical modification of carbon nanotubes[J]. *Chem Rev*, 2010, 110(9): 5366–5397.
- [36] KANG H E, KO J, SONG S G, et al. Recent progress in utilizing carbon nanotubes and graphene to relieve volume expansion and increase electrical conductivity of Si-based composite anodes for lithium-ion batteries[J]. *Carbon*, 2024, 219: 118800.
- [37] HE Z Y, XIAO Z X, YUE H J, et al. Single-walled carbon nanotube film as an efficient conductive network for Si-based anodes[J]. *Adv Funct Materials*, 2023, 33(26): 2300094.
- [38] NAJIM A, BAJJOU O, BAKOUR A, et al. Electronic and optical properties of SWCNTs and spin-orbit coupling effect on their electronic structures: First-principle computing[J]. *J Electron Spectrosc Relat Phenom*, 2023, 265: 147321.
- [39] WANG H L, CHAO Y F, LI J Z, et al. What is the real origin of single-walled carbon nanotubes for the performance enhancement of Si-based anodes?[J]. *J Am Chem Soc*, 2024, 146(25): 17041–17053.
- [40] HE Z Y, ZHANG C X, ZHU Y K, et al. The acupuncture effect of carbon nanotubes induced by the volume expansion of silicon-based anodes[J]. *Energy Environ Sci*, 2024, 17(10): 3358–3364.
- [41] ZHANG Z W, LI Y Z, XU R, et al. Capturing the swelling of solid-electrolyte interphase in lithium metal batteries[J]. *Science*, 2022, 375(6576): 66–70.
- [42] WANG M, YANG C X, LENG X Y, et al. The interface effect on the lithiation of silicon/graphene composites: The first principles study[J]. *Int J Quantum Chem*, 2024, 124(3): 27343.
- [43] CHOU C Y, HWANG G S. Role of interface in the lithiation of silicon-graphene composites: A first principles study[J]. *J Phys Chem C*, 2013, 117(19): 9598–9604.
- [44] WANG G Q, XU B, SHI J, et al. Confined Li ion migration in the silicon-graphene complex system: An *ab initio* investigation[J]. *Appl Surf Sci*, 2018, 436: 505–510.
- [45] GAO X, LU W Q, XU J. Insights into the Li diffusion mechanism in Si/C composite anodes for lithium-ion batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13(18): 21362–21370.
- [46] 吴江滨, 钱耀, 郭小杰, 等. 硅纳米团簇与石墨烯复合结构储锂性能的第一性原理研究[J]. *物理学报*, 2012, 61(7): 145–151.
- WU Jiangbin, QIAN Yao, GUO Xiaojie, et al. *Acta Phys Sin*, 2012, 61(7): 145–151.
- [47] 张园园, 吕燕伍. 石墨烯中嵌入硅纳米线的第一性原理研究[J]. *人工晶体学报*, 2018, 47(1): 77–85.
- ZHANG Yuanyuan, LV Yanwu. *J Synthetic Crystals*, 2018, 47(1): 77–85.
- [48] CHEN H, HUA Y R, LUO N J, et al. Lithiation abilities of SiC bulks and surfaces: A first-principles study[J]. *J Phys Chem C*, 2020, 124(13): 7031–7038.
- [49] MAJID A, FATIMA S A, UD-DIN KHAN S, et al. Assessment of 2H-SiC based intercalation compound for use as anode in lithium ion batteries[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(4): 5297–5305.
- [50] SHARIF M N, YANG J S, ZHANG X K, et al. Tailoring electronic properties of 6H-SiC with different composition of silicon by first-principles calculations[J]. *Adv Theory Simul*, 2024, 7(6): 2400245.
- [51] SAKAI Y, OSHIYAMA A. Electron doping through lithium intercalation to interstitial channels in tetrahedrally bonded SiC[J]. *J Appl Phys*, 2015, 118(17): 175704.

Advances in First-Principles Calculations of Silicon–Carbon Anode Materials for Lithium-Ion Batteries

YANG Sen, ZHENG Kang, ZHAO Ning

(College of Material Science and Engineering, Liaoning University of Engineering and Technology, Fuxin 123000, Liaoning, China)

Extended Abstract

Silicon-carbon composite materials and compounds combine the high lithium storage performances of silicon with the structural

excellence of carbon. However, their complex electrochemical behavior and volume changes during charging and discharging are urgent issues to be addressed. As an effective theoretical tool, first-principles calculation plays a crucial role in predicting, revealing the characteristics of electrode materials and understanding electrochemical mechanisms in atomic scale. In this review, the first-principles calculation methods were summarized, and recent research results on first-principles calculations of typical silicon-carbon composite materials and compounds as lithium-ion battery anode materials were represented. The laws of diffusion kinetics, interface reactions, mechanical properties and thermodynamic stabilities of silicon-carbon anode materials for lithium-ion batteries were proposed. Furthermore, the first-principles calculations for silicon-carbon anode materials in lithium-ion batteries were outlooked based on three perspectives like density functional theory (DFT), algorithm integration and experimental integration. The development of novel silicon-carbon anode materials with superior performances were anticipated, thereby contributing to the development of the new energy sector.

Summary and prospects In this review, the first-principles calculation methods and the research progress of the first-principles calculations on typical silicon-carbon anode materials for lithium-ion batteries were elaborated. The diffusion kinetics, interfacial reactions, mechanical properties and thermodynamic stability laws of silicon-carbon anode materials for lithium-ion batteries were revealed.

1) From the perspective of lithium-ion diffusion kinetics, the diffusion mechanism of lithium ions in silicon-carbon anode materials is complex, which is affected by material structure and chemical composition. In silicon/graphite composite materials, lithium ions are prone to first intercalating between graphite layers and then diffusing into silicon, which is regarded as a two-dimensional diffusion. Lithium ions in silicon/carbon nanotube composite materials undergo an one-dimensional diffusion, primarily along the walls or gaps between carbon nanotubes. The two-dimensional structure in silicon/graphene composite materials facilitates a rapid diffusion of lithium ions. Lithium ions in silicon carbide exhibit bulk and interfacial diffusion, which are influenced by charge transfer and electric field effects.

2) From the perspective of interface reaction, the formation of the SEI film is crucial for the performance of silicon-carbon anode materials. Meanwhile, cycle life and efficiency of the batteries are affected by stability and uniformity of SEI film. The volume expansion of silicon in silicon/graphite composite materials can damage the adjacent SEI film, leading to the continued generation of new SEI film. In silicon/carbon nanotube composite materials, more active sites for lithium ions are provided for the unique tubular structure and high specific surface area of carbon nanotubes, making the SEI film more stable. Silicon/graphene composite materials have a layered structure that promotes the uniform dispersion of electrolyte on the surface for the composite materials, resulting in a more uniform SEI film. Silicon carbide has a great hardness and a wear resistance, which enhances its ability to resist mechanical stress during charging and discharging, effectively protecting the SEI film.

3) From the perspective of mechanical properties, different types of carbon materials have different buffering effects on the volume expansion of silicon. Volume expansion problems of silicon are alleviated because of impurities and defect structure of microcrystalline graphite in silicon/graphite composite materials. In silicon/carbon nanotube composite materials, the flexibility of carbon nanotubes helps to withstand greater structural deformation and enhance the structural stability of silicon. In silicon/graphene composite materials, core-shell structures are more conducive to suppressing the volume expansion of silicon. The decrease in electrochemical performance caused by volume expansion is alleviated by the tight interface bonding between silicon carbide and the matrix material, which also helps to improve the fatigue resistance of materials.

4) From the perspective of thermodynamic stability, the thermodynamic stability is assessed through calculations of formation energy, binding energy, reactivity, and changes in free energy. Silicon/graphite composites, benefiting from the layered structure of graphite, exhibit a good thermodynamic stability due to their low formation energy, high binding energy, and low reactivity. Silicon/carbon nanotube composites have a high binding energy due to their unique structure, but their thermodynamic stability is significantly affected by free energy under high-temperature and high-pressure conditions. Silicon/graphene composite materials, leveraging the two-dimensional structure of graphene, have a moderate formation energy and a high binding energy, resulting in a stable thermodynamic performance. Silicon carbide has a high formation energy, and the covalent bonds between silicon and carbon atoms contribute to its high structural stability and good thermodynamic stability.

Conventional DFT method struggles to accurately simulate intermolecular forces due to its lack of description of nonlocal electron correlations, resulting in significant errors in calculating material structural parameters, mechanical properties and energetic properties. To overcome this problem, the van der Waals Density Functional method is introduced. The Becke 86 exchange functional is incorporated by a named optB86b method, enabling effective corrections to the Generalized Gradient Approximation. The excessively strong repulsive interaction of the exchange functional at short distances is reduced, and the accuracy of DFT method is enhanced.

To enhance the computational efficiency of first-principles calculations and have deeper insights into the lithium storage mechanism of silicon-carbon anode materials in lithium-ion batteries, the first-principles calculations and machine learning, phase-field methods, multiscale simulation techniques are integrated. The data analysis and model optimization are accelerated via machine learning. The evolution of microstructures is captured cross phase-field methods. The macroscopic reaction mechanisms of

lithium-ion batteries from a microscopic perspective are revealed based on molecular dynamics and finite element analysis. The precision and efficiency of material development are significantly improved *via* interdisciplinary integration, expanding the application of silicon–carbon anode materials in the field of new energy.

The first-principles calculations and experimental research should be combined due to some factors such as high experimental costs, stringent experimental condition and low data reproducibility. The accuracy of first-principles calculation methods can be validated *via* comparing computational predictions with experimental results, promoting the coordinated development of theoretical calculations and experimental research. It is expected that this will lead to the development of new silicon-carbon anode materials with a higher specific capacity, a better cycle stability, and a faster charge/discharge rate, facilitating their application in sodium-ion batteries and other fields and bringing greater breakthroughs to the development of the new energy field.

Keywords first-principles; lithium-ion battery; silicon carbon anode material; lithium-ion diffusion mechanism; interfacial reaction; mechanical property; thermodynamic stability