

## 小尺寸锂硅团簇 $\text{Si}_n\text{Li}$ ( $n=1\sim10$ ) 的理论研究

王志强, 雷雪玲, 吴木生, 刘 刚, 徐 波, 欧阳楚英

(江西师范大学 物理与通信电子学院, 南昌 330022)

**摘 要:** 采用密度泛函理论研究了锂硅团簇  $\text{Si}_n\text{Li}$  ( $n=1\sim10$ ) 的结构、稳定性和电子性质。计算结果表明锂原子处于硅团簇表面并且位于硅原子的桥位更稳定。 $\text{Si}_n\text{Li}$  团簇结合能表明锂原子的嵌入提高了硅团簇的稳定性。另外, 锂原子的结合能说明锂与硅团簇的相互作用随着硅团簇尺寸的减小而增强, 由此得到锂离子电池硅基负极材料嵌锂过程粉末化的一个重要原因。锂硅团簇的电离势、电子亲和势、化学势与能隙均表明  $\text{Si}_4\text{Li}$  与  $\text{Si}_7\text{Li}$  更容易失去一个  $\alpha$  电子形成阳离子团簇。

**关 键 词:** 硅基负极材料; 锂硅团簇; 基态结构; 电子性质

中图分类号: O469 文献标识码: A

## Theoretical Studies on the Small Sized Lithium-silicon Clusters $\text{Si}_n\text{Li}$ ( $n=1\sim10$ )

WANG Zhi-Qiang, LEI Xue-Ling, WU Mu-Sheng, LIU Gang, XU Bo, OUYANG Chu-Ying

(College of Physics and Communication electronics, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China)

**Abstract:** Theoretical studies on the structures, stabilities and electronic properties of  $\text{Si}_n\text{Li}$  ( $n=1\sim10$ ) clusters were carried out by the density functional theory (DFT). The results show that lithium atom prefers to stay at the surface of cluster and likes to be adsorbed on the bridge site. The binding energies indicate that the stabilities of  $\text{Si}_n\text{Li}$  clusters can be enhanced by adsorption of lithium atom. Additionally, lithium atom binding energies show that the interaction between lithium atom and silicon cluster increases as decreasing the cluster size, which is an important factor for the amorphization process upon lithiation of the silicon based anode materials for Li-ion batteries. The ionization potential, electron affinity potential, chemical potential and energy gap of the  $\text{Si}_n\text{Li}$  clusters all indicate that  $\text{Si}_4\text{Li}$  and  $\text{Si}_7\text{Li}$  are easier to lose  $\alpha$  electron to form cationic clusters.

**Key words:** silicon based anode material; lithium-silicon cluster; ground state structure; electronic property

目前, 商业化锂离子电池负极材料一般采用石墨类碳材料, 其理论比容量较低, 只有  $372 \text{ mAh/g}$ <sup>[1]</sup>, 这限制了锂离子电池比能量的进一步提高。硅基负极材料是一种非常具有发展前途的锂离子电池负极材料, 具有很高的理论储锂比容量  $4200 \text{ mAh/g}$ <sup>[2]</sup>, 并且其资源丰富、成本低, 并对环境无污染, 因此成为理论研究和应用研究的热点。然而, 硅基负极材料在充放电过程中会发生较大的体积膨胀, 易导致材

料结构的坍塌和电极材料的脱落, 从而使得电极材料失去电接触, 最终导致电池的循环性急剧下降。最近研究表明, 当硅的颗粒达到纳米量级时, 其充放电过程中体积膨胀能够得到较好的缓解, 循环性能有所提高<sup>[3]</sup>。显然, 随着硅电极材料粉末化程度加剧, 达到一定程度会出现硅团簇。研究锂原子(离子)与硅团簇的相互作用对于分析硅基材料的储锂机理和理解其粉末化过程非常重要。

收稿日期: 2013-04-01; 收到修改稿日期: 2013-04-12

基金项目: 国家自然科学基金(11264014, 11064004, 10964012); 江西省自然科学基金(2010GZW0028)

National Natural Science Foundation of China (11264014, 11064004, 10964012); Natural Science Foundation of Jiangxi Province (2010GZW0028)

作者简介: 王志强(1989-), 男, 硕士研究生. E-mail: wangzq3614@163.com

通讯作者: 雷雪玲, 副教授. E-mail: xueling@mail.ustc.edu.cn

长期以来,人们采用了各种理论与实验方法对硅团簇进行了详细的研究<sup>[4-6]</sup>,得到一些有价值的结论。例如,Yoo 等<sup>[4]</sup>采用 basin-hopping 全局优化方法寻找了  $\text{Si}_n$  ( $n=3\sim 30$ )团簇的基态结构,并分析了硅团簇的结构特征及其生长模式。Bulgakov 等<sup>[6]</sup>采用真空飞秒激光烧蚀硅的实验方法制备了中性  $\text{Si}_n$  ( $n=1\sim 7$ )及阳离子  $\text{Si}_n^+$  ( $n=1\sim 10$ )团簇,并通过飞行时间质谱研究提出并讨论了几种硅团簇的可能形成机理。对于锂硅团簇,Sporea 等<sup>[7]</sup>利用基于密度泛函理论的 B3LYP 方法研究了  $\text{Si}_n\text{Li}_p^{(+)}$  ( $n=1\sim 6$ ,  $p=1\sim 2$ )团簇,发现  $\text{Si}_n\text{Li}_p$  和  $\text{Si}_n\text{Li}_p^+$ 团簇仍然保持纯硅团簇的结构框架,锂吸附于其表面,并且锂离子吸附在硅原子的顶位而锂原子趋向处于硅原子的桥位。与其它锂硅团簇相比, $\text{Si}_4\text{Li}$  团簇更容易失去一个电子形成阳离子团簇。Hao 等<sup>[8]</sup>采用 G3 理论方法研究了纯硅团簇  $\text{Si}_n$  和阴离子锂硅团簇  $\text{Si}_n\text{Li}^-$  ( $n=2\sim 8$ )的电子结构和电子亲和势。类似地,Haeck 等<sup>[9]</sup>利用理论结合实验的方法研究了锂硅团簇  $\text{Si}_n\text{Li}_m$  ( $n=5\sim 11$ ,  $m=3\sim 6$ )的电离能与几何结构。最近,Tam 等<sup>[10]</sup>采用实验结合理论计算的方法研究了中性及阳离子锂硅团簇  $\text{Si}_n\text{Li}_m^{0/+}$  ( $n=2\sim 11$ ,  $m=1\sim 2$ )的绝热电离势及垂直电离势,结果表明垂直电离势计算值与实验值符合较好。此外,他们还提出了单个或两个锂掺杂的中性及阳离子锂硅团簇的生长机制。

由上述可知,对于硅团簇的研究一般是寻找基态结构并探讨其生长模式,对于锂硅团簇的研究一般局限于寻找基态结构并分析其稳定性和电子性质。到目前为止,还没发现基于锂硅团簇对锂离子电池硅基材料粉末化原因的研究。本工作采用基于密度泛函理论的 B3LYP 方法系统地研究了小尺寸锂硅团簇  $\text{Si}_n\text{Li}$  ( $n=1\sim 10$ )的结构、稳定性及电子性质,并由此分析了锂离子电池硅基材料在脱嵌锂过程中粉末化的机理。

## 1 计算细节

全部计算采用 Gaussian03 程序包<sup>[11]</sup>。选择含有电子交换关联修正的 B3LYP 混合泛函(由 Becke 提出的杂化交换函数和 Lee-Yang-Parr 提出的相关函数)和全电子基组 6-311g (d)对纯硅团簇及锂硅团簇的几何结构、稳定性及电子性质进行计算。计算过程中原子的受力及力的均方根的收敛判据为  $10^{-4}$  a.u.,原子的位移及位移的均方根的收敛判据为  $10^{-3}$  a.u.。对所有优化的异构体进行频率检查,有虚频的消除虚频,直到优化的每一个结构都没有虚频,保证其是势能面上的局域极小值。所有能量考虑了零点能

修正。对于每一个尺寸的异构体,我们定义能量最低且没有虚频的结构为基态结构。

为了测试研究选取的计算参数,首先计算二聚体  $\text{Si}_2$  和  $\text{SiLi}$  的键长、结合能及电离势,并与已有的实验及理论计算结果对比。研究计算  $\text{Si}_2$  的键长和垂直电离势分别是 0.2287 nm 和 8.55 eV,与实验值 0.2246 nm<sup>[7]</sup>和 7.90 eV<sup>[7]</sup>符合较好。计算  $\text{SiLi}$  的键长、结合能和电离势分别为 0.2368 nm、1.597 eV 和 6.637 eV,与理论值 0.2369 nm、1.570 eV 和 6.647 eV<sup>[7]</sup>也符合很好。测试结果说明研究选取的计算参数能够较好描述计算体系中 Si-Si 及 Si-Li 的相互作用。

团簇初始结构的选取对于寻找基态结构非常重要。首先参考已有的文献报道<sup>[4-5, 12]</sup>构造纯硅团簇  $\text{Si}_n$  ( $n=2\sim 11$ )的基态结构,然后通过添加锂原子或用锂原子替换不等价位置的硅原子设计锂硅团簇  $\text{Si}_n\text{Li}$  ( $n=1\sim 10$ )的初始结构。最后在中性锂硅团簇的基态结构基础上添加一个正电荷或一个负电荷优化锂硅阳(阴)离子团簇结构。对于每一个考虑的初始结构,我们计算了不同自旋多重度的能量,最后确定其基态结构。

## 2 结果分析与讨论

### 2.1 几何构型

采用上述计算方法优化得到纯硅团簇  $\text{Si}_n$  ( $n=2\sim 11$ )及中性和带电锂硅团簇  $\text{Si}_n\text{Li}^m$  ( $n=1\sim 10$ ,  $m=0, +1, -1$ )的基态结构,如图 1 所示。从图 1 可以看出, $\text{Si}_2$  是线性结构, $\text{Si}_3$  和  $\text{Si}_4$  团簇的基态结构分别为平面的等腰三角形与菱形。从  $n=5$  开始出现立体结构, $\text{Si}_5\sim\text{Si}_7$  团簇的基态结构分别为三角双锥、四角双锥和五角双锥。 $\text{Si}_8\sim\text{Si}_{10}$  团簇的基态结构分别为双戴帽、三戴帽和四戴帽八面体。不难发现, $\text{Si}_8$ 、 $\text{Si}_9$  和  $\text{Si}_{10}$  都是在  $\text{Si}_6$  的结构基础上逐渐生长起来的。优化硅团簇的基态结构与文献[5]报道相一致。

对于中性和带电锂硅团簇  $\text{Si}_n\text{Li}^m$  ( $n=1\sim 10$ ,  $m=0, +1, -1$ )的基态结构,除了  $n=3$  和 4,其余尺寸带电团簇与中性团簇结构类似。 $n=3$  时,阳离子锂硅团簇表现出四面体结构,而  $n=4$  时,阴离子呈现出立体结构。从图 1 还可以看出锂原子处于纯硅团簇的外围时更稳定,该结果与文献[7]一致。进一步观察发现无论中性还是带电锂硅团簇,锂原子都处于硅原子的桥位,这不同于文献[7]的报道结果。对比锂硅团簇与纯硅团簇的基态结构,发现锂原子的嵌入并没有改变纯硅团簇的结构框架,与文献[7]的结论一致。优化结果还表明中性锂硅团簇中锂与最近邻硅的距离在 0.26 nm 左右,通过对比带电团簇与中

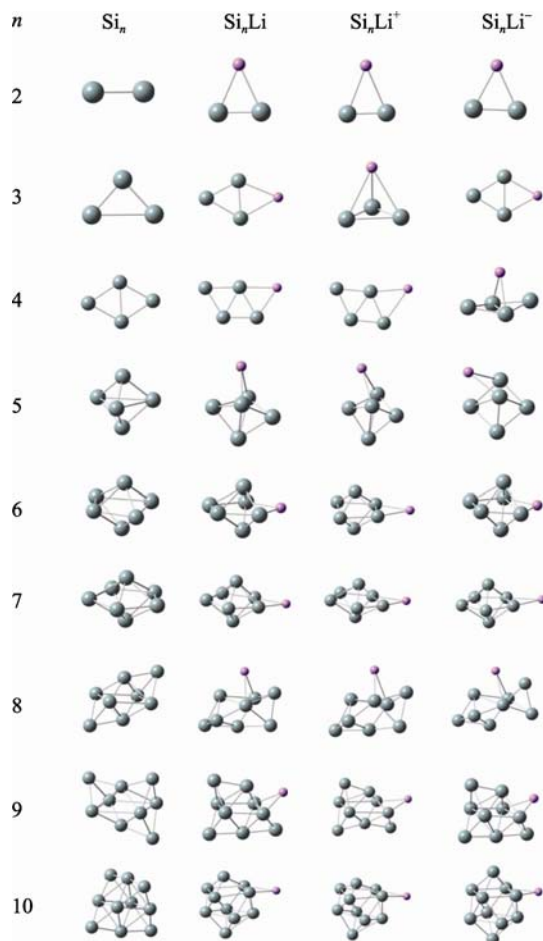


图 1  $\text{Si}_n$  ( $n=2\sim10$ ) 和  $\text{Si}_n\text{Li}^m$  ( $n=2\sim10, m=0, 1, -1$ ) 的优化后的结构

Fig.1 The ground state structures of  $\text{Si}_n$  ( $n=2\sim11$ ) and  $\text{Si}_n\text{Li}^m$  ( $n=2\sim10, m=0, +1, -1$ ) clusters

The big (gray) and small (purples) balls denote Si and Li atoms, respectively

性团簇的锂硅键长发现, 阳离子簇的锂硅键长变大而阴离子簇的锂硅键长变小。

## 2.2 稳定性

### 2.2.1 结合能

结合能是反映团簇中原子结合强弱及团簇稳定性的物理量。为了说明锂原子嵌进硅团簇前后硅团簇的稳定性, 分别定义纯硅团簇、中性及阳离子锂硅团簇的结合能为

$$E_b(\text{Si}_n) = (nE_{\text{Si}} - E_{\text{Si}_n}) / n \quad (1)$$

$$E_b(\text{Si}_n\text{Li}^{(0/+)}) = (nE_{\text{Si}} + E_{\text{Li}} - E_{\text{Si}_n\text{Li}^{(0/+)}}) / n \quad (2)$$

$E_{\text{Si}}$  和  $E_{\text{Li}}$  分别表示孤立硅原子和锂原子的能量,  $E_{\text{Si}_n}$  和  $E_{\text{Si}_n\text{Li}^{(0+)}}$  分别表示基态结构硅团簇与中性及阳离子锂硅团簇的能量。由图 2 可知,  $\text{Si}_n$ 、 $\text{Si}_n\text{Li}$  和  $\text{Si}_n\text{Li}^+$  团簇的结合能均随着硅原子数的增加而逐渐增大,  $n=7$  时变化趋于平稳。锂硅中性团簇的结合能大于纯硅团簇的结合能, 说明锂原子嵌进硅团簇后

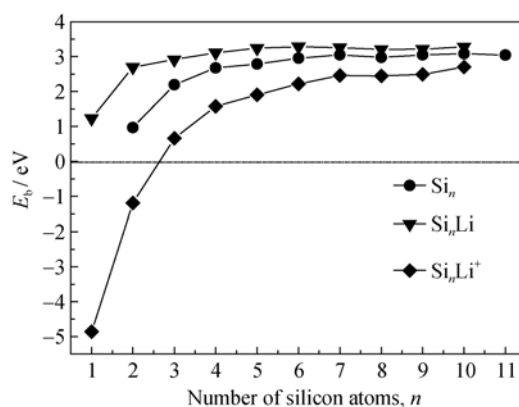


图 2  $\text{Si}_n$ 、 $\text{Si}_n\text{Li}$  和  $\text{Si}_n\text{Li}^+$  的结合能随 Si 原子数的变化。

Fig.2 The binding energies of  $\text{Si}_n$ ,  $\text{Si}_n\text{Li}$  and  $\text{Si}_n\text{Li}^+$  as a function of the number of Si atom

锂硅团簇的稳定性加强。中性锂硅团簇的结合能大于阳离子锂硅团簇的结合能, 说明中性锂硅团簇带一个正电荷之后稳定性下降。这是由于带正电荷的锂硅团簇中 Li 与最近邻 Si 的距离大, 体系的能量升高, 其稳定性降低。另一方面, 当硅原子数大于 2 时, 中性的锂硅团簇和阳离子锂硅团簇的结合能均为正值, 说明锂原子和锂离子都能稳定地嵌入硅团簇而形成锂硅团簇。

本研究分别对  $\text{Si}_1\text{Li}^+$  和  $\text{Si}_2\text{Li}^+$  的自然电荷布局进行分析, 发现  $\text{Si}_1\text{Li}^+$  团簇中锂与硅上所带的自然电荷分别为 0.335 e 和 3.665 e,  $\text{Si}_2\text{Li}^+$  团簇中锂与两个硅上所带的自然电荷分别为 0.511 e、3.745 e 和 3.745 e。可见,  $\text{Si}_1\text{Li}^+$  与  $\text{Si}_2\text{Li}^+$  团簇中硅与锂都带正电荷, 由于库伦排斥作用使得该结构不能够形成, 即其结合能小于零。

为了进一步研究硅电极粉末化过程中与锂的相互作用, 我们计算了锂与不同尺寸硅团簇的结合能, 其定义如下:

$$E_{\text{Li-Si}} = E(\text{Li}) + E(\text{Si}_n) - E(\text{Si}_n\text{Li}) \quad (3)$$

$E(\text{Li})$ 、 $E(\text{Si}_n)$  和  $E(\text{Si}_n\text{Li})$  分别表示孤立锂原子、中性硅团簇和中性锂硅团簇基态结构的能量。(3)式定义的结合能表示 Li 原子嵌入(结合)到硅团簇中后团簇体系总能量的变化。一般来说, 结合能越高, 说明 Li 原子越容易嵌入并形成  $\text{Si}_n\text{Li}$  团簇。锂原子结合能随硅团簇尺寸的变化如图 3 所示, 总之, 锂原子结合能的变化趋势为随着硅团簇尺寸的减小而振荡增大, 说明锂与硅团簇的相互作用随着硅团簇尺寸的减小而增强。在实际锂离子电池中, 硅基材料在嵌锂过程中会产生高达 300% 的体积膨胀, 因此在多次脱/嵌锂的过程中, 由于这种机械的体积膨胀和缩小, 硅基材料的颗粒会越来越小, 进而容易形

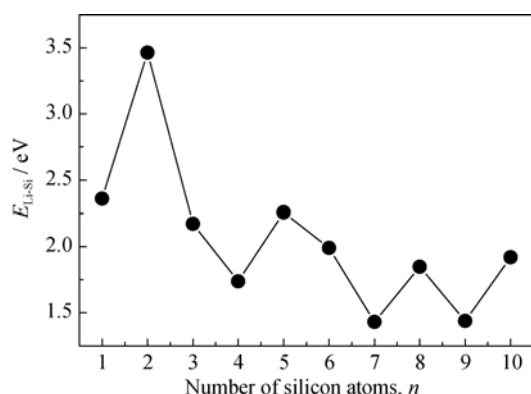


图3 锂原子结合能随 Si 原子数的变化

Fig.3 The Li atom binding energy as a function of the number of Si atom

成锂硅团簇(图2中锂硅中性团簇的结合能大于纯硅团簇的结合能也说明了这一点)。由于尺寸越小的锂硅团簇中锂与硅的相互作用越强,这些团簇一旦形成后,其尺寸将有继续变小的趋势,因此,硅和锂的这种相互作用可以加速硅基材料的粉末化。

## 2.2.2 二阶能量差分

为了进一步分析硅团簇和锂硅团簇的相对稳定性,我们计算了硅团簇和锂硅团簇的二阶能量差分,其定义式为:

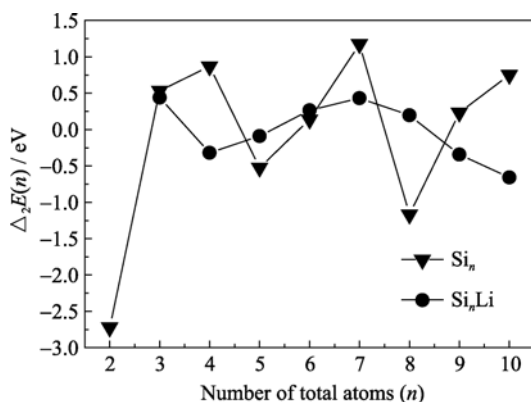
$$\Delta_2 E(\text{Si}_n\text{Li}) = E(\text{Si}_{n+1}\text{Li}) + E(\text{Si}_{n-1}\text{Li}) - 2E(\text{Si}_n\text{Li}) \quad (4)$$

二阶能量差分( $\Delta_2 E$ )能够很好地反应出团簇的相对稳定性,  $\Delta_2 E$  值越大,说明团簇相对于其近邻团簇越稳定。图4显示出硅团簇在  $n=4$  和 7 时具有极大值,说明  $\text{Si}_4$  和  $\text{Si}_7$  团簇相对于近邻团簇稳定,此结论与文献[8]中的结果一致。锂硅团簇的  $\Delta_2 E$  在  $n=7$  时取得极大值,表明  $\text{Si}_6\text{Li}$  团簇相对于近邻团簇稳定。

## 2.3 电子性质

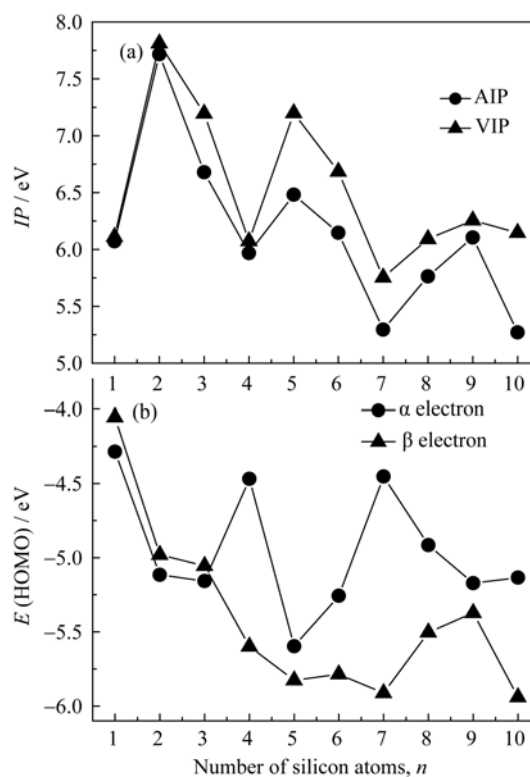
### 2.3.1 电离势、电子亲和势和电子化学势

为了分析锂硅团簇得失电子的能力,计算了其

图4  $\text{Si}_n(n=1\sim 11)$ 与  $\text{Si}_n\text{Li}(n=1\sim 10)$ 团簇的二阶能量差分随总原子数的变化Fig.4  $\Delta_2 E$  of  $\text{Si}_n$  and  $\text{Si}_n\text{Li}$  clusters as a function of the total number of atoms

电离势和电子亲和势。电离势有绝热电离势和垂直电离势,前者指从中性原子或分子中失去一个电子得到稳定的阳离子所需要的能量,用 AIP 表示;后者指从中性原子或分子中失去一个电子其结构未弛豫所需要的能量,用 VIP 表示。图5(a)显示出锂硅团簇绝热电离势与垂直电离势随团簇尺寸的增加具有相同的变化趋势,即随团簇尺寸的增大而振荡减小,并且都在  $n=4$  和 7 时具有极小值,说明  $\text{Si}_4\text{Li}$  与  $\text{Si}_7\text{Li}$  团簇更容易失去一个电子形成阳离子簇。为了进一步说明此问题,我们同样给出了  $\alpha$  电子与  $\beta$  电子的最高占据分子轨道(HOMO)能量随团簇尺寸的变化,如图5(b)所示。一般情况下,分子占据轨道能量越高越容易失去一个电子形成阳离子团簇。由图5(b)可知,  $\alpha$  电子的 HOMO 在  $n=4$  和 7 时具有两个极大值,说明  $\text{Si}_4\text{Li}$  和  $\text{Si}_7\text{Li}$  容易失去一个  $\alpha$  电子形成阳离子簇,这与电离势结果相一致。

电子亲和势有绝热电子亲和势和垂直电子亲和势,前者指中性原子或分子得到一个电子形成稳定的阴离子所放出的能量,用 AEA 表示;后者指从中性原子或分子中得到一个电子其结构未弛豫所放出的能量,用 VEA 表示。图6(a)说明垂直电子亲和势与绝热电子亲和势都随团簇尺寸的增加而振荡增大,并且在  $n=4$  和 7 时具有极小值,说明  $\text{Si}_4\text{Li}$  和  $\text{Si}_7\text{Li}$

图5 锂硅团簇电离势(a)和  $\alpha$  电子与  $\beta$  电子 HOMO 能级(b)随 Si 原子数的变化Fig.5 The IP (a) and the HOMO energies (b) of  $\text{Si}_n\text{Li}$  clusters as a function of the number of Si atom

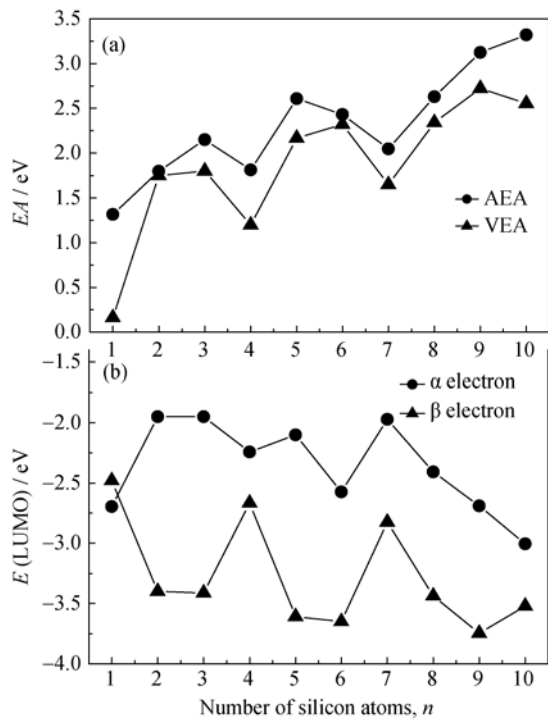


图 6 锂硅团簇电子亲和势(a)和  $\alpha$  电子与  $\beta$  电子 LUMO 能级 (b)随 Si 原子数的变化  
Fig. 6 The EA (a) and the LUMO energies (b) of  $\text{Si}_n\text{Li}$  clusters as a function of the number of Si atom

团簇难于捕获一个电子形成阴离子簇。同样, 我们给出了最低未占据分子轨道(LUMO)的能量随团簇尺寸的变化, 如图 6 (b)所示。分子未占据轨道能量越低越容易得到一个电子形成阴离子团簇。由图 6 (b)可以看出  $\beta$  电子的 LUMO 能量在  $n=4$  和 7 时具有极大值, 说明  $\text{Si}_4\text{Li}$  和  $\text{Si}_7\text{Li}$  团簇较难得到一个  $\beta$  电子形成阴离子簇, 此结论与电子亲和势相一致。

电子化学势表示分子或团簇失去电子的能力, 电子化学势越大说明分子越易失去电子, 其定义式为:

$$\mu = -\frac{1}{2}(\text{VIP} + \text{VEA}) \quad (5)$$

锂硅团簇的电子化学势计算结果列于表 1, 从表中可以看出  $\text{Si}_4\text{Li}$  与  $\text{Si}_7\text{Li}$  的电子化学势较大, 表明相应团簇更容易失去一个电子形成阳离子团簇, 此结果与电离势和电子亲和势相一致。

2.3.2 能隙和自然电荷布局分析

团簇的能隙可以反映电子从 HOMO 到 LUMO 跃迁的能力, 在一定程度上代表了团簇分子参与化学反应的能力, 即团簇的化学稳定性。能隙的大小为 LUMO 与 HOMO 能级之差。计算的锂硅团簇的能隙如表 1 所示。从表 1 可以看出  $\alpha$  电子能隙在  $n=4$  和 7 时相对较小, 说明  $\text{Si}_4\text{Li}$  与  $\text{Si}_7\text{Li}$  的  $\alpha$  电子更易从 HOMO 跃迁到 LUMO。从  $\beta$  电子能隙可以看出  $n=4$  和 7 时能隙相对较大, 说明  $\text{Si}_4\text{Li}$  与  $\text{Si}_7\text{Li}$  的  $\beta$

表 1 锂硅团簇的能隙(Gap/eV)、电子化学势( $\mu$ /eV)和 Li 原子的自然电荷布局( $Q/e$ )。

Table 1 The HOMO-LUMO gaps, the electronic chemical potential and the natural charges on Li				
Cluster	$\alpha$ -Gap/eV	$\beta$ -Gap/eV	$\mu$ /eV	$Q/e$
$\text{Si}_1\text{Li}$	1.59	1.57	-3.14	0.197
$\text{Si}_2\text{Li}$	3.17	1.58	-4.78	0.202
$\text{Si}_3\text{Li}$	3.21	1.64	-4.50	0.268
$\text{Si}_4\text{Li}$	2.23	2.93	-3.63	0.228
$\text{Si}_5\text{Li}$	3.50	2.22	-4.68	0.155
$\text{Si}_6\text{Li}$	2.68	2.13	-4.50	0.066
$\text{Si}_7\text{Li}$	2.48	3.09	-3.70	0.277
$\text{Si}_8\text{Li}$	2.51	2.07	-4.22	0.134
$\text{Si}_9\text{Li}$	2.48	1.62	-4.49	0.153
$\text{Si}_{10}\text{Li}$	2.13	2.42	-4.35	0.366

电子较难从 HOMO 跃迁到 LUMO。  
为了进一步研究锂硅的相互作用, 本课题组计算了锂硅团簇中锂原子上的自然电荷布局, 如表 1 所示。由表 1 可知锂原子上均带有不同程度的正电荷, 说明在形成锂硅团簇的过程中电荷从锂原子转移到硅原子。仔细观察发现  $\text{Si}_6\text{Li}$  团簇中锂原子上的自然电荷布局最少, 即 Li 原子转移到 Si 原子上的电荷最多, 说明在  $\text{Si}_6\text{Li}$  团簇中锂硅的静电相互作用最强, 再次说明了  $\text{Si}_6\text{Li}$  团簇较相邻团簇稳定。

3 结论

- 通过基于密度泛函理论的 B3LYP 方法对小尺寸锂硅团簇的研究, 有以下几点发现:
- 1) 锂原子的嵌入并没有改变硅团簇的结构框架, 锂原子位于硅团簇的表面并且处于硅原子桥位时最稳定。
  - 2)  $\text{Si}_n\text{Li}$  团簇的结合能大于  $\text{Si}_n$  团簇, 说明锂原子的嵌入增强了硅团簇的稳定性, 即锂原子是容易嵌入的。
  - 3) 锂原子的结合能随硅团簇尺寸的减小而振荡增大, 表明锂硅团簇的形成加速锂离子电池硅基负极材料在脱嵌锂过程中的粉末化。
  - 4)  $\text{Si}_n\text{Li}$  团簇的电离势、电子亲和势、化学势与能隙电子性质的分析表明  $\text{Si}_4\text{Li}$  和  $\text{Si}_7\text{Li}$  团簇更容易失去一个  $\alpha$  电子形成阳离子团簇。

参考文献:

[1] 李昌明, 张仁元, 李伟善. 硅材料在锂离子电池中的应用研究进展. 材料导报, 2006, 20(9):34-37.  
[2] 陈敬波, 赵海雷, 何见超, 等. 锂离子电池硅基复合物负极材料.

- 化学进展, 2009, **21**(10): 2115–2122.
- [3] 汤洁, 刘学武, 隆武强. 锂离子电池硅基负极材料研究进展. 化工新型材料, 2012, **40**(4): 7–9.
- [4] Yoo S, Zeng X C. Global geometry optimization of silicon clusters described by three empirical potentials. *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**(3): 1442–1450.
- [5] 法伟, 罗成林. 硅团簇结构和碎片行为的紧束缚理论方法. 物理学报, 2000, **49**(3): 430–434.
- [6] Bulgakov A V, Ozerov I, Marine W. Silicon clusters produced by femtosecond laser ablation: non-thermal emission and gas-phase condensation. *Appl. Phys. A-Materials Science & Processing*, 2004, **79**(4/5/6): 1591–1594.
- [7] Sporea C, Rabilloud F, Cosson X, *et al.* Theoretical study of mixed silicon-lithium clusters  $\text{Si}_n\text{Li}_p^{(+)} (n=1-6, p=1-2)$ . *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**(18): 6032–6038.
- [8] Hao D S, Liu J R, Yang J C. A Gaussian-3 theoretical study of small silicon-lithium clusters: electronic structures and electron affinities of  $\text{Si}_n\text{Li}^-(n=2-8)$ . *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**(41): 10113–10119.
- [9] Haeck J De, Bhattacharyya S, Le H T, *et al.* Ionization energies and structures of lithium doped silicon clusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**: 8542–8550.
- [10] Tam N M, Ngan V T, Haeck J D, *et al.* Singly and doubly lithium doped silicon clusters: Geometrical and electronic structures and ionization energies *J. Chem. Phys.*, 2012, **136**(2): 024301–1–11.
- [11] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, *et al.* Gaussian 03 (Revision C.02); Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.
- [12] Lemes M R, Marim L R, Dal P J. Study of the ground-state geometry of silicon clusters using artificial neural networks. *Mater. Res.*, 2002, **5**(3): 281–286.