

InSb 的 Li 嵌入电压轮廓曲线从头计算*

刘慧英¹⁾ 侯柱锋²⁾ 朱梓忠²⁾ 黄美纯²⁾ 杨 勇³⁾

¹⁾ (集美大学计算科学与应用物理系, 厦门 361021)

²⁾ (厦门大学物理系, 厦门 361005)

³⁾ (厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

(2004 年 2 月 2 日收到; 2004 年 3 月 12 日收到修改稿)

InSb 是很有应用前途的 Li 离子电池非碳类负极材料. 使用基于密度泛函理论的第一原理赝势法, 计算了 InSb 在 Li 嵌入时的 125 种不同情况下的总能、形成能以及平衡体积等, 进而参考电压轮廓实验曲线, 筛选出了若干条理论上可能的反应路径, 得到了 Li 嵌入时的电压轮廓曲线. 结果表明, 从体 InSb 相到 Li_3Sb 相之间没有中间经历五个相及五个相以上的反应路径; 中间经历一个相的最可能反应过程为 $\text{Li} + \text{In}_4\text{Sb}_4 \rightarrow \text{Li}_1\text{In}_4\text{Sb}_4, 11\text{Li} + \text{Li}_1\text{In}_4\text{Sb}_4 \rightarrow \text{Li}_{12}\text{Sb}_4 + 4\text{In}$; 中间经历四个相的仅有一条反应路径: $\text{Li} + \text{In}_4\text{Sb}_4 \rightarrow \text{Li}_1\text{In}_4\text{Sb}_4, 2\text{Li} + \text{Li}_1\text{In}_4\text{Sb}_4 \rightarrow \text{Li}_3\text{In}_4\text{Sb}_4, 4\text{Li} + \text{Li}_3\text{In}_4\text{Sb}_4 \rightarrow \text{Li}_7\text{In}_3\text{Sb}_4 + \text{In}, 3\text{Li} + \text{Li}_7\text{In}_3\text{Sb}_4 \rightarrow \text{Li}_{10}\text{In}_2\text{Sb}_4 + \text{In}, 2\text{Li} + \text{Li}_{10}\text{In}_2\text{Sb}_4 \rightarrow \text{Li}_{12}\text{Sb}_4 + 2\text{In}$.

关键词: InSb, Li 嵌入, 电压轮廓曲线, 从头计算

PACC: 7115A, 7115H, 7115M, 3130

1. 引 言

InSb 具有典型的闪锌矿结构, 是很有应用前景的 Li 离子电池负极材料, 是目前 Li 电池电极材料研究热点之一^[1-6]. 近年来, 在实验方面采用 x 射线衍射等手段已对 InSb 作为 Li 离子电池负极材料的性质进行了一些研究^[1-4], 但实验上对 Li 嵌入过程的讨论还存在一些分歧. 例如, Vaughey 等人^[1]推断的 Li 嵌入过程为 $2\text{Li} + \text{InSb} \rightarrow \text{Li}_2\text{InSb}$, 进而为 $x\text{Li} + \text{Li}_2\text{InSb} \rightarrow \text{Li}_{2+x}\text{In}_{1-x}\text{Sb} + x\text{In} (x_{\max} = 1)$; Kropf 等人^[2]推断的 Li 嵌入过程为 $\text{Li} + \text{InSb} \rightarrow \text{LiInSb}$, 进而为 $(x - y)\text{Li} + \text{LiInSb} \rightarrow \text{Li}_x\text{In}_{1-y}\text{Sb} + y\text{In}$. 另外, Hewitt 等人^[3]推断的 Li 嵌入过程则为 $x\text{Li} + \text{InSb} \rightarrow \text{Li}_x\text{InSb} (x_{\max} = 0.27)$, 进而为 $(3 - x)\text{Li} + \text{Li}_x\text{InSb} \rightarrow \text{Li}_3\text{Sb} + \text{In}$. 到目前为止, 实验上对 Li 在 InSb 中的嵌入过程还没有形成统一的描述, 有必要从第一原理的理论方面来研究 Li 在 InSb 中的插入过程, 这将有助于对 InSb 作为负极材料电化学性质的更深入理解, 对于实际设计以 InSb 作为负极的 Li 离子电池也有重要的参考价值.

本文用第一原理赝势法计算了不同比例的 Li 在插入闪锌矿结构的 InSb 时形成的 125 相的总能、结合能、体积等. 进而参考电压轮廓实验曲线, 计算了各相间转换的嵌入形成能及相对体积变化, 筛选出若干条理论上可能的反应路径, 并对其进行了讨论, 从而推断出最可能的反应路径, 得到了 Li 嵌入时的电压轮廓曲线. 使用第一原理赝势法计算不同电极材料 Li 离子电池的平均电压已有一些成功的例子^[7-9]. 据我们所知, 结合计算与实验反推其反应路径的做法尚未多见.

2. 理论与方法

本文的理论计算方法基于密度泛函理论, 使用的第一原理正则守恒的赝势. 各原子的赝势由 Hamann 等人^[10]给出的方法来构造, 晶体波函数用平面波展开^[11], 交换关联势则使用 Ceperley-Alder 给出的公式^[12]. 晶体波函数展开时平面波的数量由平面波的切断动能 E_{cut} 决定, 我们在计算中不断增大 E_{cut} , 观察系统能量的变化, 最后确定 Li 嵌入 InSb 体系的平面波切断动能为 16.0 Ryd. 自洽迭代过程使

*国家自然科学基金(批准号:10374076, 10274064 和 29925310)及福建省教育厅基金(批准号:ZA02242)资助的课题.

用了简约布里渊区中 $4 \times 4 \times 4$ 个 k 点,该切断动能和 k 点的数目都已经过优化,再增大平面波切断动能或 k 点数,体系的总能量差小于 1 mRyd. 为了确定体系的平衡体积,我们不断改变体系的晶格常数,计算出相应的总能量,再通过 Rose 公式^[13]拟合体系的态方程,得到相应的平衡晶格常数、总能等.

计算中,以闪锌矿结构 InSb 化合物为 Li 离子电池负极材料,无论是 Li 插入到 InSb 间隙位置,还是 Li 替位到 InSb 中 In 的位置,我们假设都没有改变其闪锌矿结构. 计算时使用的超原胞为边长等于 a_0 的立方体 (In_4Sb_4), a_0 为 InSb 的晶格常数. Li 的插入、替位过程的反应可以使用下式表示:

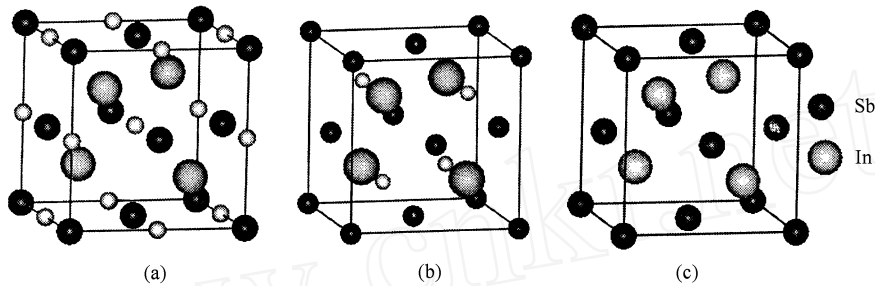
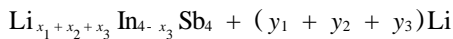
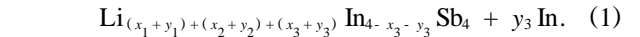


图 1 超原胞及 Li 占据的三种间隙和替位位置图



该过程中, Li 可能占据的位置分为三部分(如图 1 所示),即图 1(a)最小的球所示的间隙位置 $(0.5, 0.5, 0.5)$, $(0.5, 0.0, 0.0)$, $(0.0, 0.5, 0.0)$ 和 $(0.0, 0.0, 0.5)$; 图 1(b)最小的球所示的间隙位置 $(0.75, 0.75, 0.75)$, $(0.75, 0.25, 0.25)$, $(0.25, 0.25, 0.75)$ 和 $(0.25, 0.75, 0.25)$; 图 1(c)最大的球所示的替位位置,即原来 In 占据的位置 $(0.25, 0.25, 0.25)$, $(0.25, 0.75, 0.75)$, $(0.75, 0.75, 0.25)$ 和 $(0.75, 0.25, 0.75)$. (1)式中 x_1, x_2, x_3 分别表示该反应前已经占据到上述三种位置的 Li 的个数, y_1, y_2, y_3 则表示该反应过程中分别插入或替位到该三部分位置上的 Li 的个数. 这样,该过程的嵌入形成能 E 可以定义为

$$E = \frac{1}{y_1 + y_2 + y_3} \left[E_{\text{tot}}(\text{Li}_{x_1+x_2+x_3}\text{In}_{4-x_3}\text{Sb}_4, V_0) + (y_1 + y_2 + y_3) E(\text{Li}) - E_{\text{tot}}(\text{Li}_{(x_1+y_1)+(x_2+y_2)+(x_3+y_3)}\text{In}_{4-x_3-y_3}\text{Sb}_4, V) - y_3 E(\text{In}) \right], \quad (2)$$

$$\frac{V_0 - V}{V_0} \times 100\%, \quad (3)$$

Li 插入前后的体积变化可以作为判断电极材料性能的重要参数.

即为 Li 插入前后体系总能量之差再除以 $y_1 + y_2 + y_3$, 代表平均一个 Li 插入的形成能, 其中

$$E_{\text{tot}}(\text{Li}_{x_1+x_2+x_3}\text{In}_{4-x_3}\text{Sb}_4, V_0)$$

和

$$E_{\text{tot}}(\text{Li}_{(x_1+y_1)+(x_2+y_2)+(x_3+y_3)}\text{In}_{4-x_3-y_3}\text{Sb}_4, V)$$

分别为 Li 插入前体系 $\text{Li}_{x_1+x_2+x_3}\text{In}_{4-x_3}\text{Sb}_4$ 的总能量和 Li 插入后体系

$$\text{Li}_{(x_1+y_1)+(x_2+y_2)+(x_3+y_3)}\text{In}_{4-x_3-y_3}\text{Sb}_4$$

的总能量; V_0, V 分别为 Li 插入前后两体系的平衡体积(即分别对应于各自体系总能量极小时的原胞体积); $E(\text{Li})$ 和 $E(\text{In})$ 分别表示单个 Li 原子和单个 In 原子的能量, 其值分别为 - 5.27 和 - 52.60eV (在本文使用的赝势法下). 由于 Li 的替位或嵌入会导致主体材料的体积变化, 相对体积变化定义为

对于通过固体物理中成熟的第一原理方法来计算 Li 嵌入的电压, Courtney 等人^[7]给出一种计算的近似方法, 并已证明该方法的理论计算结果与实验很好地符合. 当反应物到生成物的转换是两个相时, 可以定义 Li 嵌入的平均电压为 $V = - G/x$, 式中 x 指 Li 迁移的数量,

$$G = E + P V - T S$$

为 Gibbs 自由能的改变. 自由能改变量中的 E 为内能的变化(数量级在 0.1—4.0 eV/Li), $P V$ 的数量级为 10^{-5} eV/Li, 而 $T S$ 大小的数量级为 $k_B T$, 它在工作温度下也远小于 E . 所以, 可作进一步近似为

$$V = - E/x. \quad (4)$$

这就是我们计算电压轮廓曲线的公式.

由于 Li 是一价的, 对比电压 V 的(4)式和形成能 E 的(2)式, 可得 $V = E/e$, e 为电子的电荷, 即形成能与电压有相似的变化曲线.

3. 结果与讨论

对比前述 Hewitt, Vaughey 等研究组的实验研究结果发现: 尽管各自推断的反应过程不同, 但得到的电压轮廓曲线大致相同, 如图 2 所示^[3]. Hewitt 等人^[3]的报道指出: 在 0.65V 以上的放电循环, Li_3Sb 和 In 相可能已经形成. 为了从理论上计算电压轮廓的变化规律, 我们假设以 InSb 为初始反应物, 以 Li_3Sb 为该限定循环的终极生成物, 通过计算从 InSb 到 Li_3Sb 所经历各相的形成能, 来推出电压轮廓曲线. Li_3Sb 为 BiF_3 型立方结构, 空间群为 $Fm\bar{3}m$, 该结构中 Sb 的面心立方框架得到保持. 使用立方体的 In_4Sb_4 超元胞, 计算了由于 Li 的嵌入从 InSb 到 Li_3Sb 所经历的所有中间相 (即 $x_1, x_2, x_3; y_1, y_2, y_3$ 各自分别取值为 0, 1, 2, 3, 4 时的情况) 的体系平衡晶格常数 (即平衡体积)、总能量以及结合能等. 在本文使用的超元胞下, Li 插入到 InSb 中生成 Li_3Sb , 根据 Li 插入到间隙位置的数量及位置的不同, Li 替代并挤出 In 的数量及位置的不同, 可能有的相总共有 125 个. 所以, 从 InSb 到 Li_3Sb 可能的反应路径有上万条, 人为地计算和分析每一条路径中每两相间的形成能非常困难, 必须通过编写计算机程序来筛选复杂的可能反应路径. 我们注意到, 可能发生的反应路径必须遵循以下两个原则: 1) 在嵌入反应过程中, 上述三种间隙或替代位置上占据的 Li 的个数只能增加或不变; 2) 由图 2 可知, Li 在插入过程中电压为正值, 且随插入时间 (Li 插入量) 的增加, 电压跌落, 那么形成能在插入过程中也应为正值, 且随 Li 插入量的增加而减小. 在用第一原理赝势法计算了不同比例 Li 插入闪锌矿结构 InSb 时各相的总能、结合能、体积的基础上, 通过编写计算机程序计算了每两相间的形成能, 并根据以上两个原则对反应路径进行了筛选. 筛选结果表明: 从 InSb 到 Li_3Sb 之间没有符合上述两项原则的中间经历五相及五相以上

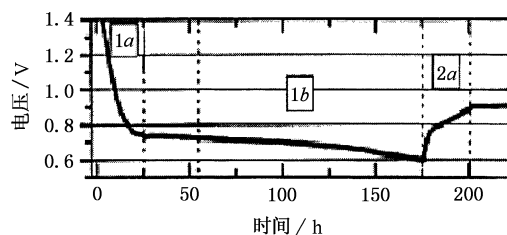


图 2 Li 插入到 InSb 中的电压-时间变化曲线

的反应路径; 中间经历一个相的共有 20 条路径; 中间经历 4 个相的仅有唯一一条路径, 下面分别讨论这两种情况.

表 1 符合上述两项原则的中间经历一个相的各路径的形成能、体积变化、总形成能

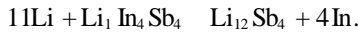
路径	初始相	中间相	终极相	E_{12}	V_{12}	E_{23}	V_{23}	E_{12}
	x_1, x_2, x_3	x_1, x_2, x_3	x_1, x_2, x_3	/eV	/%	/eV	/%	+ E_{23}
1	0 0 0	0 4 0	4 4 4	2.22	19	1.72	- 22	3.94
2	0 0 0	0 3 0	4 4 4	2.13	14	1.80	- 19	3.93
3	0 0 0	0 1 0	4 4 4	2.04	5.0	1.87	- 12	3.91
4	0 0 0	0 2 0	4 4 4	2.06	9.0	1.85	- 16	3.91
5	0 0 0	2 1 0	4 4 4	2.01	13	1.85	- 18	3.86
6	0 0 0	3 1 0	4 4 4	2.06	16	1.80	- 21	3.86
7	0 0 0	1 1 0	4 4 4	1.97	9.0	1.87	- 15	3.84
8	0 0 0	4 0 0	4 4 4	2.02	17	1.82	- 21	3.84
9	0 0 0	3 0 0	4 4 4	1.95	12	1.87	- 18	3.82
10	0 0 0	0 4 1	4 4 4	1.97	10	1.83	- 16	3.80
11	0 0 0	3 2 1	4 4 4	1.91	13	1.87	- 18	3.78
12	0 0 0	4 2 1	4 4 4	1.95	16	1.80	- 20	3.75
13	0 0 0	3 3 1	4 4 4	1.99	16	1.74	- 21	3.73
14	0 0 0	3 4 2	4 4 4	1.92	12	1.79	- 17	3.71
15	0 0 0	4 3 1	4 4 4	2.02	20	1.61	- 23	3.63
16	0 0 0	3 4 0	4 4 4	2.30	27	1.31	- 28	3.61
17	0 0 0	3 4 1	4 4 4	2.06	20	1.54	- 23	3.60
18	0 0 0	4 4 2	4 4 4	1.95	15	1.58	- 20	3.53
19	0 0 0	4 4 1	4 4 4	2.09	23	1.26	- 25	3.35
20	0 0 0	4 4 0	4 4 4	2.32	29	1.02	- 29	3.34

表 1 列出中间经历一个相的所有 20 条路径. x_1, x_2, x_3 分别表示图 1 中三部分间隙和替位位置上占据的 Li 的个数, $E_{12}, V_{12}, E_{23}, V_{23}$ 分别表示由初始相到中间相及由中间相到终极相的形成能和相应的体积变化, $E_{12} + E_{23}$ 即为从初始相到终极相的总形成能. 理论上, 若形成能较大, 一旦能够生成, 则生成的材料较稳定, 就整个反应过程而言, 形成能之和越大, 反应越容易发生. 表 1 的 20 条路径中, 第 1, 2, 3, 4 条路径的形成能之和较大, 但第 1 条路径 ($V_{12} = 19\%, V_{23} = - 22\%$) 和第 2 条路径 ($V_{12} = 14\%, V_{23} = - 19\%$) 的反应过程应不易实现, 因为该反应路径使材料在反应前后的体积变化很大, 这会造成材料的瓦解或相变. 第 4 条较第 3 条路径的相对体积变化稍大一些. 综合各因素, 第 3 条路径的

反应过程应是最容易发生,其次是第 4 条路径. 第 3 条路径的反应过程分两步:第一步在 InSb 的上述的第二部分间隙位置插入一个 Li



第二步插入、替位同时进行,并挤出 In,



本文推断的反应过程与 Hewitt 等人的推断相近,相当于 $x = 0.25$. 该反应过程的原胞结构如图 3 所示. 另外,我们发现一个 Li 插入到第二部分间隙位置 (0.75, 0.75, 0.75) 的形成能为 2.04eV (见表 1),较插入到第一部分间隙位置 (0.5, 0.5, 0.5) 的形成能 1.84eV^[6]大.

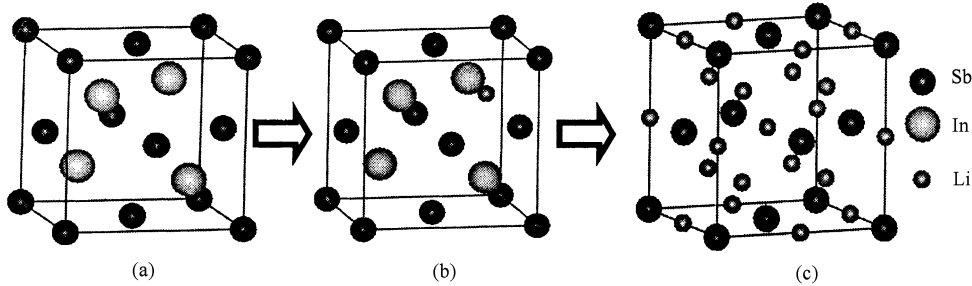


图 3 InSb (a), Li₁In₄Sb₄ (b) 和 Li₃Sb (c) 原胞结构图

从图 2 可见,在 0.75V 以前电压线较陡,0.75 到 0.65 之间电压曲线为较平缓的倾斜线. 此倾斜线说明在这段时间发生的化学反应也可能中间经历多个相. 根据上述两个原则筛选结果表明中间经历四相的反应路径仅有一条,相应的形成能和体积变化量列于表 2.

表 2 符合上述两项原则中间经历四相的唯一一条路径的形成能及体积变化

1 起始相	2 中间相	3 中间相	4 中间相	5 中间相	6 终极相
x_1, x_2, x_3	x_1, x_2, x_3	x_1, x_2, x_3	x_1, x_2, x_3	x_1, x_2, x_3	x_1, x_2, x_3
0 0 0	0 1 0	2 1 0	3 3 1	4 4 2	4 4 4
$E_{12} \quad V_{12}$		$E_{23} \quad V_{23}$		$E_{34} \quad V_{34}$	
/ eV / %		/ eV / %		/ eV / %	
2.04 5.0		2.00 8.0		1.98 3.0	
				$E_{45} \quad V_{45}$	
				/ eV / %	
				1.85 - 2.0	
				$E_{56} \quad V_{56}$	
				/ eV / %	
				1.58 - 20	

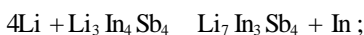
表 2 所示路径的反应过程分为 5 步:第一步在 InSb 的第二部分间隙位置插入一个 Li,



第二步在第一部分间隙位置插入两个 Li,



第三步插入、替位同时进行,



第四步插入、替位也是同时进行,



第五步替位而生成 Li₃Sb:



有了这样明确的反应过程,使用 (4) 式和计算得到的形成能,就可以得到相应的电压轮廓曲线,结果见图 4. 从图 4 可见,各步反应的电压随插 Li 个数的增加而缓慢减小. 除了最后一步的相对体积变化稍大外 (20%),各步的相对体积变化都较小,理论上该反应路径为较可能发生的途径.

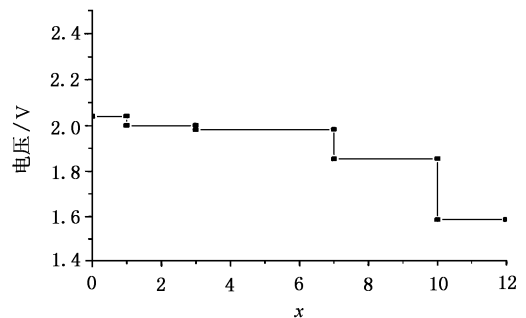


图 4 电压随插 Li 个数变化的轮廓图

4. 结 语

本文使用基于平面波展开的第一原理赝势法,研究了 Li 离子电池非碳类负极材料 InSb 的各种 Li 嵌入时的总能、结合能、体积变化等;进而参考电压轮廓实验曲线,计算了各相间转换的嵌入形成能及相对体积变化,筛选出若干条理论上可能的反应路径,并对其进行了讨论,从而推断出最可能的反应路径,并从理论上得到了电压变化的轮廓曲线. 本文

的理论结果对设计和改进以 In₃Sb 金属间化合物为基础的 Li 离子电池有一定的参考价值.

- [1] Vaughey J T, Hara J O and Thackeray M M 2000 *Electrochem. Solid-State Lett.* **3** 13
- [2] Kropf A J, Tostmann H, Johnson C S, Vaughey J T and Thackeray M M 2001 *Electrochem. Commun.* **3** 244
- [3] Hewitt K C, Beaulieu L Y and Dahn J R 2001 *Electrochem. Soc.* **148** A402
- [4] Vaughey J T, Johnson C S, Kropf A J, Benedek R, Thackeray M M and Tostmann H 2001 *J. Power Sources* **97-98** 194
- [5] Benedek R, Vaughey J T, Thackeray M M, Yang L H and Prasad R 2001 *J. Power Sources* **97-98** 201
- [6] Liu H Y, Hou Z F, Zhu Z Z, Huang M C and Yang Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1732 (in Chinese) [刘慧英、侯柱锋、朱梓忠、黄美纯、杨 勇 2003 物理学报 **52** 1732]
- [7] Courtney I A, Tse J S, Mao O, Hafner J and Dahn J R 1998 *Phys. Rev. B* **58** 15583
- [8] Aydinol M K, Kohan A F and Ceder G 1997 *J. Power Sources* **68** 664
- [9] Aydinol M K, Kohan A F and Ceder G 1997 *Phys. Rev. B* **56** 1354
- [10] Hamann D R, Schluter M and Chiang C 1979 *Phys. Rev. Lett.* **43** 1494
- [11] Louie S G, Ho K M and Cohen M L 1979 *Phys. Rev. B* **19** 1774
- [12] Ceperley D M and Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [13] Rose J H *et al* 1984 *Phys. Rev. B* **29** 2963

Ab initio calculation of the voltage profile curve of Li insertions in InSb^{*}

Liu Hui-Ying¹⁾ Hou Zhu-Feng²⁾ Zhu Zi-Zhong²⁾ Huang Mei-Chun²⁾ Yang Yong³⁾

¹⁾ (Department of Computational Science and Applied Physics, Jimei University, Xiamen 361021, China)

²⁾ (Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

³⁾ (State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

(Received 2 February 2004; revised manuscript received 12 March 2004)

Abstract

InSb is an important non-carbon-bearing anode material for lithium (ion) batteries. An *ab initio* method with first-principles pseudopotentials based on the density functional theory has been used to calculate the total energies, formation energies and equilibrium volumes of Li intercalations in InSb in 125 possible cases. Comparing with the experimental voltage profile curve, we have picked out the possible reaction routes of Li insertions in InSb and a theoretical voltage profile curve is reached. Our results show that, from bulk InSb to bulk Li₃Sb, there are no possible reaction routes undergoing five or more intermediate phases. The most favored route for undergoing only one intermediate phase is $\text{Li} + \text{In}_4\text{Sb}_4 \rightarrow \text{Li}_1\text{In}_4\text{Sb}_4 \rightarrow 11\text{Li} + \text{Li}_1\text{In}_4\text{Sb}_4 \rightarrow \text{Li}_{12}\text{Sb}_4 + 4\text{In}$; whereas there exists only one reaction route for undergoing four intermediate phases, that is $\text{Li} + \text{In}_4\text{Sb}_4 \rightarrow \text{Li}_1\text{In}_4\text{Sb}_4 \rightarrow 2\text{Li} + \text{Li}_1\text{In}_4\text{Sb}_4 \rightarrow \text{Li}_3\text{In}_4\text{Sb}_4 \rightarrow 4\text{Li} + \text{Li}_3\text{In}_4\text{Sb}_4 \rightarrow \text{Li}_7\text{In}_3\text{Sb}_4 + \text{In} \rightarrow 3\text{Li} + \text{Li}_7\text{In}_3\text{Sb}_4 \rightarrow \text{Li}_{10}\text{In}_2\text{Sb}_4 + \text{In} \rightarrow 2\text{Li} + \text{Li}_{10}\text{In}_2\text{Sb}_4 \rightarrow \text{Li}_{12}\text{Sb}_4 + 2\text{In}$.

Keywords: InSb, Li insertion, voltage profile curve, *ab initio* calculation

PACC: 7115A, 7115H, 7115M, 3130

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10374076, 10274064 and 29925310), and the Foundation from the Education Bureau of Fujian Province, China (Grant No. ZA02242).