

InSb 的锂嵌入形成能第一原理计算^{*}

刘慧英¹⁾²⁾ 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)

(2002 年 9 月 9 日收到, 2002 年 10 月 14 日收到修改稿)

InSb 材料在近来的锂离子电池负极材料研究中受到了重视. 使用基于局域密度泛函理论的第一原理赝势法, 计算了锂离子电池非碳类负极材料 InSb 各种锂嵌入情况时的形成能以及相应的电子结构. 讨论了锂嵌入时的体积变化、能带结构、电子态密度以及电荷分布等性质. 计算发现, 闪锌矿结构的 InSb 材料, 锂嵌入到主体材料的间隙位置时的形成能平均每个锂原子都在 2.2eV 左右.

关键词: InSb, 锂嵌入形成能, 电子结构, 第一原理计算

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

1. 引 言

锂离子电池由于具有电压高、比能量大、充放电寿命长、无污染、安全性能好等优点, 在便携式设备、电动车等领域展示了良好的应用前景, 日益受到广泛关注. 电池的进步很大程度上取决于电极新材料的进展, 目前已实际用于锂离子电池的负极材料, 基本上是石墨和各种碳材料, 但是碳负极材料存在一些自身缺陷^[1]. 近年来, 各类金属间化合物包括 InSb 作为新型的锂离子电池负极材料受到相当的重重视^[2-6].

某种材料是否适于作为锂离子电池负极材料, 要考虑诸多因素. 比如质量比容量、体积膨胀状况等. 具有典型闪锌矿结构的 InSb, 作为锂离子电池负极材料具有一定的优势. 尽管实验上对 InSb 已有较仔细的研究, 但实验结果还有一些分歧. 例如, Vaughey 等人^[6]的实验指出, 在限定反应初始阶段, 两个锂原子可以被插入到 InSb 中形成 Li_2InSb 相, $2\text{Li} + \text{InSb} \rightarrow \text{Li}_2\text{InSb}$, 它显示了相对于 InSb 较小的体积膨胀率(5.6%). 在限定反应之后, InSb 电极具有 300mAh/g 的可再充电容量. 而 Hewitt 等人^[3]的研究

则表明, 在限定反应初始阶段, 每单位原胞的 InSb 仅能有 0.27 个锂原子插入, $x\text{Li} + \text{InSb} \rightarrow \text{Li}_x\text{InSb}$ ($x_{\text{max}} = 0.27$) 这个插入数量(约为 30mAh/g)仅仅是全部容量 679mAh/g 的很小部分. 鉴于不同实验结果还有明显差异, 有必要从理论上研究闪锌矿结构的 InSb 在锂嵌入时材料的性质, 这对设计铟锑金属间化合物的锂离子电池负极材料也有一定的参考价值. 使用第一原理方法计算锂离子电池电极材料的性质已有一些成功的例子^[7-9]. 本文使用第一原理赝势法计算了锂插入闪锌矿结构 InSb 时嵌入形成能以及相应体积变化, 同时给出了各种嵌入情况下的电子能带结构、电子态密度以及电荷分布等性质. 计算结果显示, 对于闪锌矿结构的 InSb, 锂插入主体材料间隙位置的嵌入形成能都在 2.2eV 左右.

2. 理论与方法

计算基于局域密度泛函理论, 采用第一原理赝势法^[10], 交换关联势使用 Ceperley-Alder 给出的公式^[11]. 晶体波函数用平面波展开^[12]. 本计算中平面波切断动能为 16.0Ryd. 自洽迭代过程使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

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10174058)及福建省高等学校科技项目(批准号: ZA02242)资助的课题.

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.

计算中假设以闪锌矿结构的 InSb 化合物为锂离子电池的负极材料,锂仅仅嵌入到闪锌矿结构 InSb 主体晶格的间隙位置上,而且嵌入前后没有改变其闪锌矿结构.计算时使用的原胞为边长等于 a_0 的立方体,例如,当没有锂嵌入时,它就是 InSb 的结晶学原胞, a_0 就为 InSb 的晶格常数.有锂嵌入时,过程为 $x\text{Li} + \text{In}_4\text{Sb}_4 \rightarrow \text{Li}_x\text{In}_4\text{Sb}_4$.对于这样的原胞,锂在 InSb 材料中嵌入时的形成能 E 可以定义为

$$E = \frac{1}{x} [E_{\text{tot}}(\text{In}_4\text{Sb}_4, \Omega_0) + xE(\text{Li}_{\text{atomic}}) - E_{\text{tot}}(\text{Li}_x\text{In}_4\text{Sb}_4, V_0)]. \quad (1)$$

它表示锂嵌入前后体系总能量之差.其中 $E_{\text{tot}}(\text{In}_4\text{Sb}_4, \Omega_0)$ 和 $E_{\text{tot}}(\text{Li}_x\text{In}_4\text{Sb}_4, V_0)$ 分别为锂嵌入 InSb 之前的总能量和锂嵌入后 $\text{Li}_x\text{In}_4\text{Sb}_4$ 体系的总能量; Ω_0, V_0 分别为锂嵌入前后体系的平衡体积(即对应于体系总能量极小时的原胞体积); x 为锂的嵌入比例.第二项中 $E(\text{Li}_{\text{atomic}})$ 表示单个独立锂原

子的能量,其值为 5.27eV(在本文使用的赝势下).总能量差已经除上 x ,即代表了平均一个锂嵌入的形成能.由于锂的嵌入会导致主体材料的体积膨胀,相对的体积膨胀定义为

$$\frac{V_0 - \Omega_0}{\Omega_0} \times 100\%. \quad (2)$$

尽管实验上锂在嵌入或脱嵌过程中材料的结构可能发生复杂变化,但是本文的理论计算仅处理终态与初态的总能量,没有描述嵌入或脱嵌的过程.

3. 结果与讨论

分别计算了 $\text{Li}_x\text{In}_4\text{Sb}_4$ 在锂嵌入量分别为 $x = 0, 1, 4, 7, 8$ 几种情况下的体系总能量、平衡晶格常数(即平衡体积)以及相应的锂嵌入形成能和体积变化,其中 $x = 4$ 的情况考虑了两种不同可能的锂嵌入位置,结果列于表 1.锂嵌入前后相应的原胞结构如图 1 所示.此外,计算还得到了各嵌入情况下的能带结构、电子态密度以及电荷密度等性质.

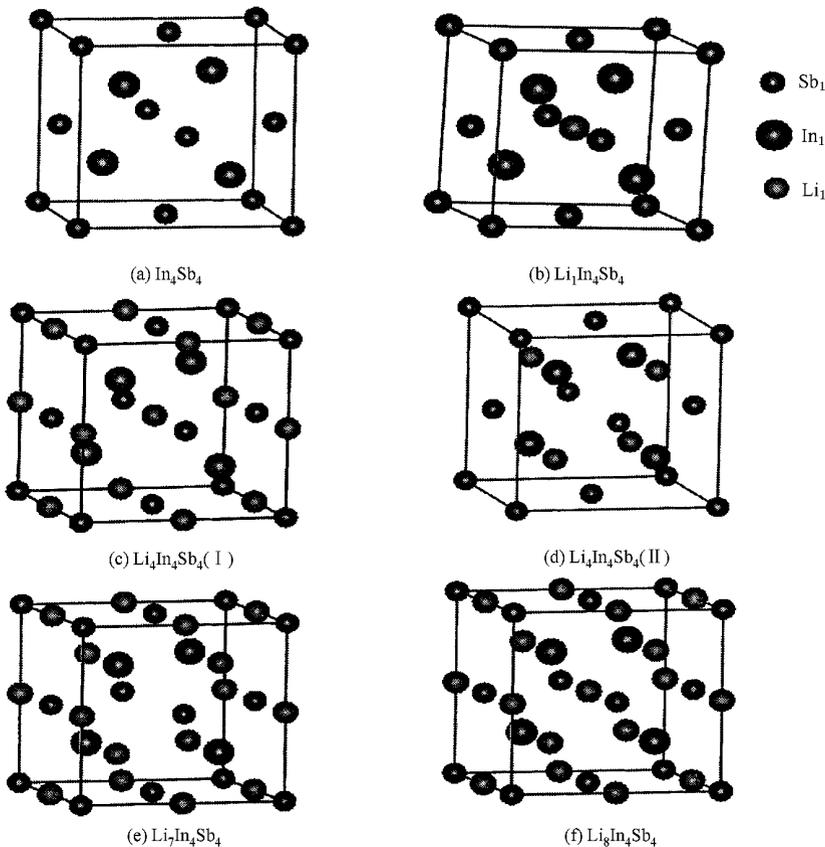


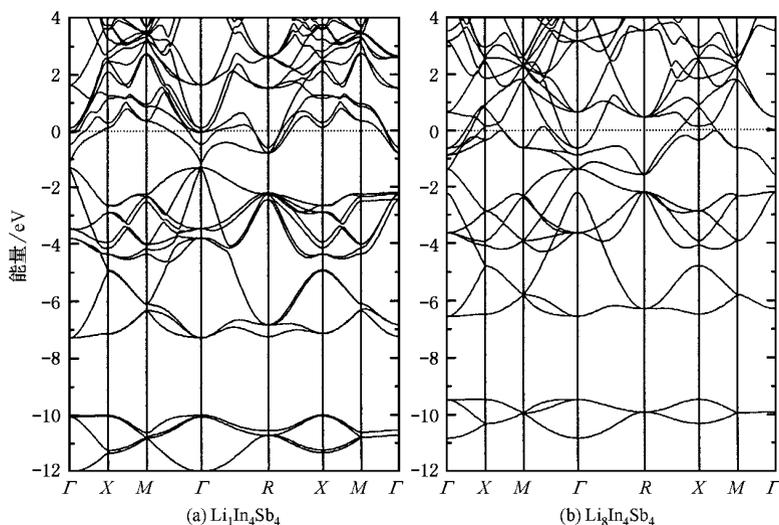
图 1 闪锌矿结构的 InSb 和各种比例锂嵌入时的产物 $\text{Li}_x\text{In}_4\text{Sb}_4$ 的晶体原胞

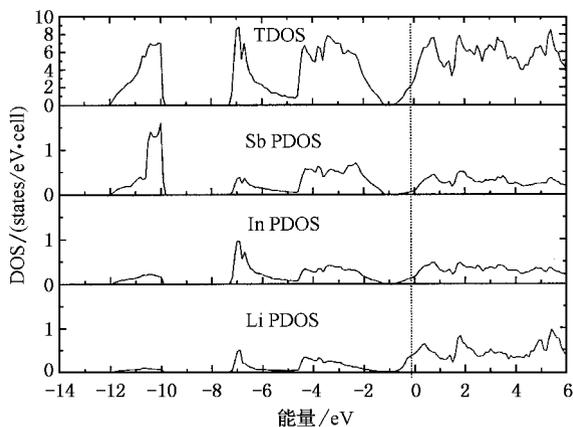
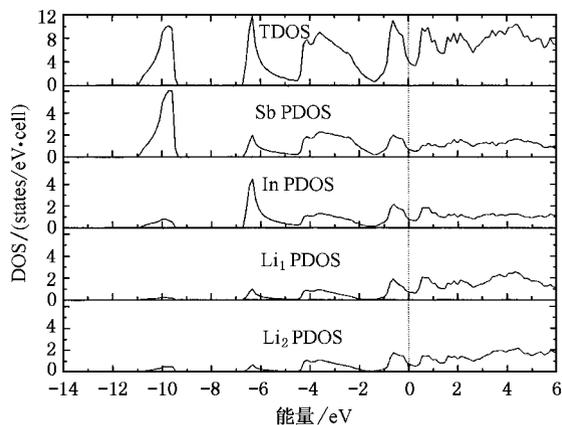
表 1 In_4Sb_4 和锂嵌入后 $\text{Li}_x\text{In}_4\text{Sb}_4$ 的晶格常数、体积、总能量、体积膨胀比及锂嵌入形成能

化学式	x	晶格常数 /nm	体积 / 10^{-3}nm^3	总能量 /eV	体积膨胀 /%	锂嵌入形成能 /eV	晶格结构图
In_4Sb_4	0	0.631	251.24	-834.87	—	—	见图 1(a)
$\text{Li}_1\text{In}_4\text{Sb}_4$	1	0.639	260.92	-841.99	3.85	1.84	见图 1(b)
$\text{Li}_4\text{In}_4\text{Sb}_4$ (I)	4	0.664	292.75	-864.01	16.52	2.01	见图 1(c)
$\text{Li}_4\text{In}_4\text{Sb}_4$ (II)	4	0.668	298.08	-864.81	18.64	2.21	见图 1(d)
$\text{Li}_7\text{In}_4\text{Sb}_4$	7	0.684	320.01	-887.84	27.37	2.30	见图 1(e)
$\text{Li}_8\text{In}_4\text{Sb}_4$	8	0.687	324.24	-895.61	29.06	2.32	见图 1(f)

理想的 InSb 晶体结构具有立方对称性,我们对它的晶格常数的理论计算值为 0.631nm ,较实验值 0.646nm ^[3]小了 2.4% .对 InSb 晶体本身的计算得到了直接带隙的半导体性质,能带结果也与已有理论结果^[13]相一致.当锂嵌入 InSb 后,体系的体积有所膨胀,膨胀比与锂的嵌入量以及嵌入的位置有关,见表 1.当一个 InSb 结晶学原胞中嵌入一个锂时(即 In_4Sb_4 中有一个锂,相当于每个 InSb 中嵌入 0.25 个锂原子),体积膨胀为 3.85% ,这一情况可与 Hewitt 等人^[3]的每个 InSb 中嵌入 0.27 个锂原子的情况相近.这种情况下体系的体积膨胀相当小,锂嵌入形成能为 1.84eV .另一种极端情况是,一个结晶学原胞中嵌入 8 个锂而形成 $\text{Li}_8\text{In}_4\text{Sb}_4$,这相当于闪锌矿结构中的所有间隙位置全部都嵌入了锂原子,也相当于 Vaughy 等人^[6]的每个 InSb 中嵌入两个锂原子的情况(即生成 Li_2InSb).根据我们的计算,此时体系的体积膨胀达到了 29.6% ,总形成能为 18.56eV .

Hewitt 等人^[3]与 Vaughy 等人^[6]推断的反应过程不同,其相应的质量比容量就有差异.从理论上而言,若形成能较大,一旦能够生成,则生成的材料较稳定,虽然 Vaughy 等人推断的 Li_2InSb 生成物有较大的形成能,但该反应的体系体积膨胀将达到 29.6% ,这一反应过程应不易实现,因为材料在反应前后体积变化大,会造成材料的瓦解或相变(要完整描述反应的路径必须计算势能面,这需要大量的计算,超出本文的讨论).Hewitt 等人^[3]推断的每个 InSb 中嵌入 0.27 个锂原子的情况,其体积膨胀仅为 3.85% 左右,应是实际中较容易实现的.当嵌入量为 $x=4$ 时,即每个 InSb 晶胞中 50% 的间隙位置已经被锂占据,锂嵌入时可占据两种不同的间隙位置,其锂嵌入形成能也有所不同,以及引起的体系体积改变也不同.锂在嵌入闪锌矿 InSb 后占据 $(1/4, 1/4, 1/4)$ 的间隙位置时(图 1(d)),锂嵌入形成能为 2.21eV ,比占据 $(1/2, 1/2, 1/2)$ 的间隙位置时(图 1(c))的锂嵌入形

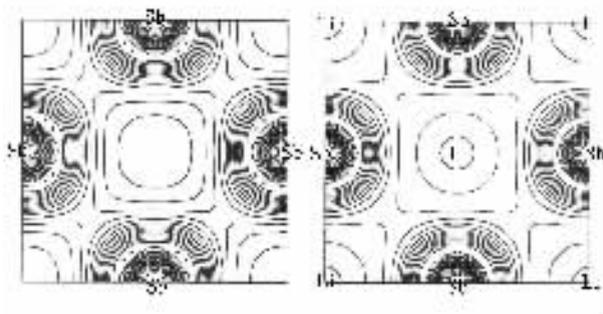
图 2 $\text{Li}_1\text{In}_4\text{Sb}_4$ 和 $\text{Li}_8\text{In}_4\text{Sb}_4$ 的能带结构(虚线表示费米能级位置)

(a) $\text{Li}_1\text{In}_4\text{Sb}_4$ (b) $\text{Li}_8\text{In}_4\text{Sb}_4$ 图3 $\text{Li}_1\text{In}_4\text{Sb}_4$ 和 $\text{Li}_8\text{In}_4\text{Sb}_4$ 总态密度(TDOS)和原子分态密度(PDOS) (虚线表示费米能级位置)

成能大了 0.20eV . 这表明锂嵌入后, 应优先占据 $(1/4, 1/4, 1/4)$ 的间隙位置. 锂占据 $(1/4, 1/4, 1/4)$ 的间隙位置所引起的体系体积膨胀约为 18.64% , 而占据 $(1/2, 1/2, 1/2)$ 间隙位置引起的体积膨胀略小, 为 16.52% . 从表 1 可看到, 砷锑金属间化合物中锂嵌入间隙格点时, 嵌入量较大时引起体系的体积变化也较大, 各种情况下平均一个锂的嵌入形成能都在 2.2eV 左右.

本文的计算还得到了各嵌入情况下的能带结构、电子态密度以及电荷密度等性质. 这里仅就两种较典型的情况加以讨论, 即 $x=1$ 的 $\text{Li}_1\text{In}_4\text{Sb}_4$ 和 $x=8$ 的 $\text{Li}_8\text{In}_4\text{Sb}_4$. 对于 $\text{Li}_1\text{In}_4\text{Sb}_4$ 的情况, 从它的能带图以及态密度图(见图 2(a))和图 3(a))的分析看到, 费米能级以下 $-12 \sim -10\text{eV}$ 之间的能带主要来自锑原子的 s 电子, 铟原子也有一点贡献(来自 s 电子和 p 电子). 在 $-7 \sim -5\text{eV}$ 之间的色散则来自锑原子的 p 电子、

铟原子的 s 电子以及锂原子的电子的贡献, 其中铟原子的 s 电子的贡献略大些. 在 -5eV 至费米能级之间的色散, 则来自锑原子的 p 电子、铟原子的 p 电子以及锂原子的电子的贡献. 对于费米能级处的态密度, 锑原子、铟原子和锂原子的价电子均有所贡献, 而锂原子的价电子的贡献最大, 这与预期的结果相一致(因为该体系可看作为半导体性质的 InSb 中掺入了金属性的锂). 对于 $\text{Li}_8\text{In}_4\text{Sb}_4$ 的情况, 嵌入的锂占满了闪锌矿结构的 InSb 中所有的间隙格点, 费米能级以下的各能带与嵌入一个锂的 $\text{Li}_1\text{In}_4\text{Sb}_4$ 情况相比, 能带的宽度减小了. 由于嵌入大量的锂的价电子的影响, 费米能级附近的带相对于 $\text{Li}_1\text{In}_4\text{Sb}_4$ 的情况有了较大的改变. 费米能级处的态密度明显增加, 这表明体系中的电子共有化程度提高, 金属性增强. $\text{Li}_8\text{In}_4\text{Sb}_4$ 中锑和铟之间的共价性相互作用在大量锂嵌入后已经明显减弱, 即锂的嵌入屏蔽了铟和锑之间的相互作用(这一点在下面的电荷密度图中也将可以看到). 另外 $\text{Li}_8\text{In}_4\text{Sb}_4$ 体系与 $\text{Li}_1\text{In}_4\text{Sb}_4$ 情况相比, 原胞的对称性大大提高, 能级的简并度也增加了.

(a) $\text{In}_4\text{Sb}_4(200)$ (b) $\text{Li}_8\text{In}_4\text{Sb}_4(200)$ 图4 In_4Sb_4 和 $\text{Li}_8\text{In}_4\text{Sb}_4$ 在 (200) 平面的电荷密度等高线图(图中标明了锂嵌入后所占的位置, 等高线从 $(0 \sim 6.0) \times 10^{-2} e/a.u.^3$, 以 $4.0 \times 10^{-3} e/a.u.^3$ 的量递增)

闪锌矿结构的 InSb 中, 铟和锑之间形成包含离子键成分的共价键. 当锂嵌入主体材料后, 锂的价电子共有化而参与导电, 将导致体系电荷的重新分布. 图 4 给出没有嵌入锂的 InSb 材料和锂嵌入所有间隙空格点的 $\text{Li}_8\text{In}_4\text{Sb}_4$ 材料沿 (200) 面的电荷密度分布情况的对比. 在 In_4Sb_4 的 (200) 面上, 可以看到锑原子周围的电荷分布有较强的方向性(图 4(a)), 而在锂嵌入后的 $\text{Li}_8\text{In}_4\text{Sb}_4(200)$ 面上, 锑原子周围电荷分布的方向性有所减少(图 4(b)). 这也显示锂的嵌入使铟和锑之间的共价相互作用减弱, 即锂部分屏蔽了铟和锑之间的相互作用, 使电子的共有化程度提高.

4. 结 语

本文使用基于平面波展开的第一原理赝势法,研究了锂离子电池非碳类负极材料 InSb 的各种锂嵌入情况时的形成能以及相应的体积变化和电子结构等

性质,讨论了一些典型情况下的能带结构、电子态密度以及电荷密度分布.计算发现,闪锌矿结构的 InSb 材料,锂嵌入到主体材料的间隙位置时的形成能平均每个锂原子都在 2.2eV 左右.本文的理论结果对设计和改进以铟锡金属间化合物为基础的锂离子电池负极有一定的参考价值.

- [1] Qiu W H , Zhang G , Lu S G and Liu Q G 1999 *Solid State Ionics* **121** 73
- [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** (5) A402
- [4] Benedek R , Vaughey J T , Thackeray M M , Yang L H and Prasad R 2001 *J. Power Sources* **97-98** 201
- [5] Vaughey J T , Johnson C S , Kropf A J , Benedek R , Thackeray M M and Tostmann H 2001 *J. Power Sources* **97-98** 194
- [6] Vaughey J T , Hara J O and Thackeray M M 2000 *Electrochem. Solid-State Lett.* **3** 13
- [7] Ceder G *et al* 1999 *Electrochem. Acta* **45** 131
- [8] Courtney I A , Tse J S , Mao O , Hafner J and Dahn J R 1998 *Phys. Rev. B* **58** 15583
- [9] Benco L , Barras J L , Atanasov M , Daul C A and Deiss E 1998 *Solid State Ionics* **112** 255
- [10] Hamann D R , Schluter M and Chiang C 1979 *Phys. Rev. Lett.* **43** 1494
- [11] Ceperley D M and Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [12] Louie S G , Ho K M and Cohen M L 1979 *Phys. Rev. B* **19** 1774
- [13] Li M F 2000 *Semiconductor Physics* (Beijing : Science Press) p18 [in Chinese] 李名复 2000 半导体物理学 (北京 : 科学出版社) 第 18 页]

First-principles calculation on the formation energies of lithium insertion in InSb^{*}

Liu Hui-Ying^{1,2)} 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 9 September 2002 ; revised manuscript received 14 October 2002)

Abstract

InSb as an anode material in lithium batteries has attracted considerable attention in recent investigations. An *ab initio* method with norm-conserving non-local pseudopotentials based on the local density functional theory has been used to investigate the non-carbon-bearing anode material InSb for lithium batteries. The formation energies of lithium intercalation and their electronic structures have been calculated. The changes of volume , band structures , electronic density of states and charge density contour plots for lithium intercalation in InSb are also discussed. We found that the formation energies of Li insertion in InSb are all about 2.2 eV per Li atom.

Keywords : InSb , formation energy of Li insertion , electronic structures , *ab initio* calculation

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

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10174058) and the Scientific Research Foundation of the Higher Education Institutions of Fujian Province , China (Grant No. ZA02242).