

# Li 嵌入 $Mg_2Ge$ 的反应次序和电子结构变化\*

刘慧英<sup>1)</sup> 朱梓忠<sup>2)†</sup> 杨 勇<sup>3)</sup>

1) 集美大学物理系, 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)

(2007 年 8 月 22 日收到, 2008 年 3 月 10 日收到修改稿)

$Mg_2Ge$  有望成为新的锂离子电池负极材料. 使用基于平面波展开的第一性原理赝势法, 计算并得到了 Li 嵌入  $Mg_2Ge$  负极材料时的反应次序. Li 首先占据其中的间隙位置, 占满间隙位置后随着嵌 Li 量的进一步增加, Li 将逐步替位  $Mg_2Ge$  中一半的 Mg 位置, 直到生成  $Li_2MgGe$ . 计算结果表明, 在整个嵌 Li 过程中主体材料的体积先膨胀后收缩, 体积胀缩量很大, 这是导致  $Mg_2Ge$  作为锂离子电池电极材料循环性能较差的重要原因. 对材料电子结构的分析表明, 随着 Li 嵌入量的增加, 主体材料发生了从半导体性到金属性、又到半金属性的转化.

关键词: 锂离子电池,  $Mg_2Ge$ , 反应次序, 电子结构

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

## 1. 引 言

锂离子电池具有比能量高、电池电压高、贮存寿命长、无污染等优点, 受到了国内外研究者的充分重视<sup>[1-6]</sup>. 目前已商业化生产的锂离子电池负极材料主要局限于各种类型的碳材料, 但是由于这些碳材料存在着比容量低、首次充放电效率低、有机溶剂共嵌入等缺点<sup>[1]</sup>, 因而迫切需要寻找一些性能更好的非碳负极材料. 由于  $Mg_2Ge$  具有反萤石结构, 与碳材料相比具有更大容量, 所以有希望成为负极材料的待选材料. 作为可供选择的负极材料, 它们的电化学特性已被测试. Sakaguchi 等<sup>[2]</sup>曾指出,  $Mg_2Ge$  具有较高容量和良好的工作电压特性, 但是循环特性却较差. 为了从理论上研究影响其循环特性的原因以及其他电化学性质的内在机制, 必须首先弄清在  $Mg_2Ge$  中嵌 Li 的反应次序, 并在此基础上分析嵌 Li 过程中几何与电子结构的变化.

本文使用基于密度泛函理论框架下的平面波展开的第一性原理赝势法, 从理论上探讨了 Li 嵌入到  $Mg_2Ge$  中最有可能发生的电化学反应次序, 找到了

迄今为止实验上还无法观测到的 Li 嵌入材料后恰好开始发生替位的临界状态. 讨论了在该反应次序下  $Mg_2Ge$  在不同的嵌 Li 量下的平衡晶格常数、结合能、体积变化、形成能等性质, 计算出该反应过程的平均电压. 计算并分析了 Li 嵌入过程中主体材料的能带结构、态密度、差分电荷密度分布等电子结构性质.

## 2. 理论计算方法

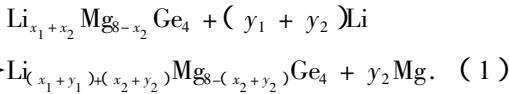
本文使用基于密度泛函理论框架下的平面波展开的第一性原理赝势法, 并采用 VASP 程序包<sup>[7,8]</sup>, 离子与电子间相互作用的描述采用投影缀加波 (PAW) 方法<sup>[9]</sup>. 交换关联势则使用 PW91 交换关联函数<sup>[10]</sup>. 晶体的波函数通过平面波展开, 平面波的切断动能  $E_{cut}$  为 400 eV, 布里渊区的积分采用了 Monkhorst 和 Pack 提出的特殊  $k$  网格点方法<sup>[11]</sup>,  $k$  网格点为  $11 \times 11 \times 11$ , 该切断动能和  $k$  网格点数都已经过优化, 能保证体系的总能量误差小于 0.01 eV. 在  $Mg_2Ge_4$  的 Li 嵌入过程的计算中, 原子的位置以及晶体原胞的体积都得到了弛豫, 因此我们所得

\* 国家自然科学基金(批准号:10774124) 国家重点基础研究发展规划(批准号:2007CB209702)和福建省自然科学基金(批准号:E0410025)资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: z Zhu@xmu.edu.cn

到的均是稳定或亚稳定的结构。

研究的对象是反萤石结构的  $Mg_2Ge$  (空间群为  $Fm\bar{3}m$ ) , 计算中使用的超原胞是边长为  $a_0$  的立方体 (该原胞中含有 4 个单位的  $Mg_2Ge$  , 即  $Mg_8Ge_4$ ) ,  $a_0$  是它的晶格常数。假设 Li 原子是一个一个地先后嵌入到负极材料  $Mg_8Ge_4$  中 , 并且在 Li/ $Mg_2Ge$  电池的充放电过程中不改变材料的框架结构。Li 嵌入过程的反应一般可用下式表示 :



Li 嵌入可能形成  $Mg_2Ge$  ( $Mg_8Ge_4$ ) ,  $Li_1Mg_2Ge$  ( $Li_4Mg_8Ge_4$ ) 和  $Li_2MgGe$  ( $Li_8Mg_4Ge_4$ ) 三种典型情况 , 它们的晶胞结构如图 1 所示。反应过程中 , Li 原子可能占据的位置有间隙和替位两类。图 1(b) 中 Li 原子占据的间隙位置为  $(0.5, 0.5, 0.5)$  ,  $(0.5, 0.0, 0.0)$  ,  $(0.0, 0.5, 0.0)$  和  $(0.0, 0.0, 0.5)$  , Li 还可能替位并挤出一半的 Mg 原子 , 占据  $(0.75, 0.75, 0.75)$  ,  $(0.75, 0.25, 0.25)$  ,  $(0.25, 0.25, 0.75)$  和  $(0.25, 0.75, 0.25)$  的位置 , 如图 1(c) 所示。(1) 式中的  $x_1$  和  $x_2$  分别表示该反应前已经占据到上述两种位置的 Li 原子数 ,  $y_1$  和  $y_2$  则表示该反应过程中分别插入或替

位到这两部分位置上的 Li 原子数。这样 , 该反应过程的嵌入形成能  $E$  可以定义为

$$E = \frac{1}{y_1 + y_2} \{ E_{tot}(Li_{x_1+x_2}Mg_{8-x_2}Ge_4, u_0) \\ + (y_1 + y_2)E_{tot}(Li) \\ - [ E_{tot}(Li_{(x_1+y_1)+(x_2+y_2)}Mg_{8-(x_2+y_2)}Ge_4, v) \\ + y_2E_{tot}(Mg) ] \}, \quad (2)$$

式中  $E_{tot}(Li_{x_1+x_2}Mg_{8-x_2}Ge_4, u_0)$  为嵌 Li 前  $Li_{x_1+x_2}Mg_{8-x_2}Ge_4$  的总能量 ,  $E_{tot}(Li_{(x_1+y_1)+(x_2+y_2)}Mg_{8-(x_2+y_2)}Ge_4, v)$  表示 Li 嵌入后生成的  $Li_{(x_1+y_1)+(x_2+y_2)}Mg_{8-(x_2+y_2)}Ge_4$  的总能量 ,  $u_0$  和  $v$  分别为嵌 Li 前后  $Li_{x_1+x_2}Mg_{8-x_2}Ge_4$  和  $Li_{(x_1+y_1)+(x_2+y_2)}Mg_{8-(x_2+y_2)}Ge_4$  的平衡体积 (分别对应于各自体系总能量极小时的原胞体积) ,  $E_{tot}(Li)$  和  $E_{tot}(Mg)$  分别表示单个 Li 原子和单个 Mg 原子的能量 ,  $y_1 + y_2$  为 Li 原子的嵌入 (插入和替位) 数。这样 (2) 式中的  $E$  就代表嵌入一个 Li 原子的平均形成能。由于 Li 的嵌入会导致主体材料的体积变化 , 体积的相对变化率定义为

$$\Omega = \frac{v - u_0}{u_0} \times 100\%. \quad (3)$$

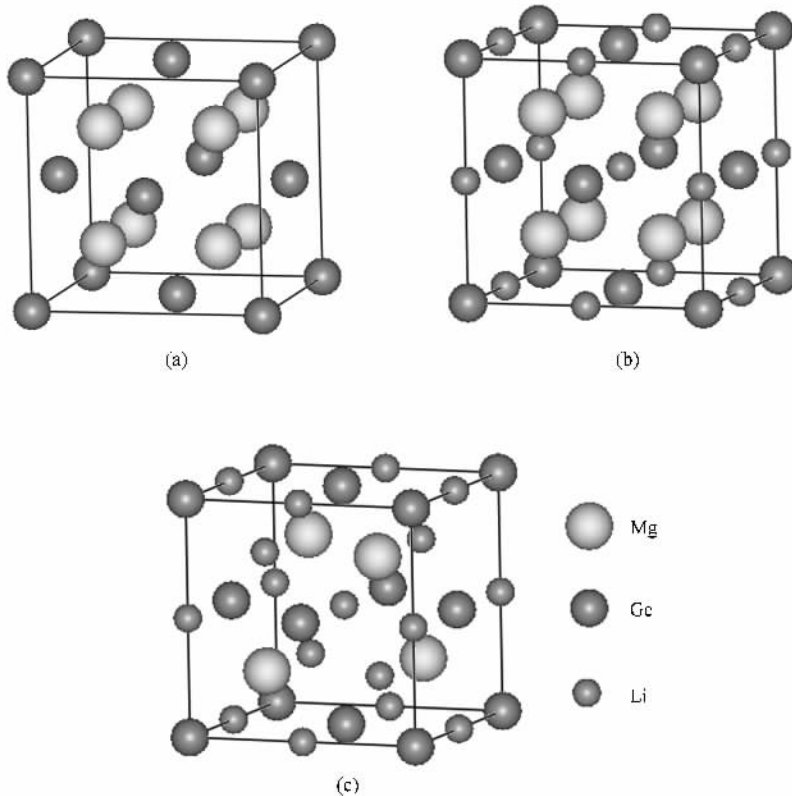


图 1 三种材料的结晶学原胞 (a)  $Mg_8Ge_4$  (b)  $Li_4Mg_8Ge_4$  (c)  $Li_8Mg_4Ge_4$

如果  $\Omega < 0$  ,则表明反应后体积收缩 ,反之则表明体积膨胀 .如果 Li 嵌入前后主体材料的体积变化很大 ,就会导致大的应力 ,最终会损坏电极材料 ,因此体积的相对变化率是判断该材料循环性能好坏的一个重要参数 .

对于通过固体物理中成熟的第一性原理方法来计算 Li 嵌入的电压 ,Courtney 等<sup>[12]</sup>给出了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结果能很好相符 .可以定义 Li 嵌入的平均电压为

$$\bar{V} = - \Delta G / \Delta x ,$$

式中  $\Delta x$  为 Li 原子的迁移数 , $\Delta G$  为 Gibbs 自由能的变化量 .

$$\Delta G = \Delta E + P\Delta v - T\Delta S , \quad (4)$$

式中  $\Delta E$  为内能的变化 , $\Delta E$  为 0.1—4.0 eV ,  $P\Delta v$  的数量级为  $10^{-5}$  eV ,而  $T\Delta S$  的数量级与  $k_B T$  相当 ,在工作温度下  $T\Delta S \ll \Delta E$  ,所以可将 Li 嵌入的平均电压  $\bar{V}$  作进一步近似 ,

$$\bar{V} = - \Delta E / \Delta x . \quad (5)$$

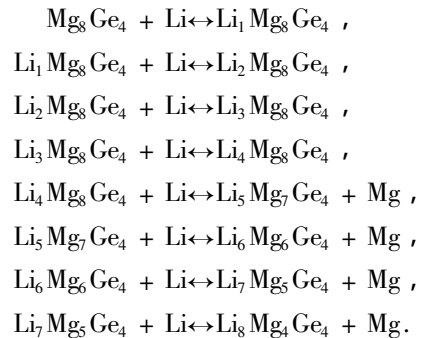
### 3. 计算结果及讨论

#### 3.1. 嵌 Li 的反应次序及平均电压

为了从理论上模拟得到  $Mg_2Ge$  材料的嵌 Li 反应次序 ,同时找出在 Li 嵌入  $Mg_2Ge$  负极材料的过程中恰好开始发生替位时的临界状态 ,假设以  $Mg_8Ge_4$  为初始反应物 ,  $Li_8Mg_4Ge_4$  为该限定循环的终极生成物 ,并且 Li 原子是一个一个依次嵌入到负极材料  $Mg_8Ge_4$  中 ,在嵌 Li 过程中不改变材料的框架结构 .计算得到 Li 嵌入前  $Mg_2Ge$  的晶格常数为 0.642 nm ,实验值为 0.63849 nm<sup>[13]</sup> ,由此可见我们的计算值与实验值非常相符 .根据 Li 原子插入到间隙位置的数量、Li 原子替位并挤出 Mg 原子的数量以及插入和替位的次序不同 ,计算了从  $Mg_8Ge_4$  初相到嵌入 8 个 Li 原子所经历各种可能相的形成能 ,从而推断出 Li 嵌入最可能的反应次序 .

表 1 列出了  $Mg_8Ge_4$  在嵌入不同数量的 Li 原子之后主体材料的平衡晶格常数、平衡体积、结合能、相应的形成能和相对体积变化率 .当 Li 原子嵌入到  $Mg_8Ge_4$  晶胞中 ,Li 原子可能进入到间隙位置发生插入反应 ,也可能进入到原来 Mg 原子所在的位置并挤出 Mg 发生替位反应 .通过比较两种情况的形成能即可判断出 Li 的嵌入路径 .就理论而言 ,形成能

越大表明该种反应越容易进行 ,生成的材料越稳定 .例如 :从表 1 可见 ,当第一个 Li 原子嵌入到  $Mg_8Ge_4$  晶胞中 ,插入反应和替位反应的形成能均为正 ,说明两种反应过程都释放了能量 ,但插入反应的形成能为 1.57 eV ,远大于替位反应的形成能(0.25 eV) .故第一个 Li 原子嵌入主体材料后应优先占据间隙位置 ,生成  $Li_1Mg_8Ge_4$  .此后再有一个 Li 原子嵌入时 (此时 Li 的嵌入量为 2) ,即在  $Li_1Mg_8Ge_4$  中嵌入一个 Li 原子 ,插入反应的形成能为 1.52 eV ,仍然大于替位反应的形成能(1.08 eV) ,所以嵌入的第二个 Li 原子也将插入到间隙位置 ,生成  $Li_2Mg_8Ge_4$  ,以使体系能量降低 ,结构稳定 .依此类推 ,当嵌 Li 量为 3 时 ,将会生成  $Li_3Mg_8Ge_4$  ;当嵌 Li 量为 4 时 ,将会生成  $Li_4Mg_8Ge_4$  .此时 Li 原子插满了所有的间隙位置 ,再嵌入 Li 原子则开始发生替位反应 (可见  $Li_4Mg_8Ge_4$  便是所谓的临界状态) ,直到  $Mg_8Ge_4$  中一半的 Mg 原子被替位 ,生成  $Li_8Mg_4Ge_4$  .这样就从理论上推断出 Li 原子嵌入过程中最可能发生的反应次序如下 :



从上述反应过程和表 1 可以看出 :在整个 Li 嵌入  $Mg_8Ge_4$  负极材料的过程中 ,Li 原子优先占据其中的间隙位置 ,随着嵌 Li 量的增加 ,体系体积的相对变化率呈增长趋势 .当嵌 Li 量为 4 时 ,即 Li 原子占满了  $Mg_8Ge_4$  中所有的间隙位置 ,此时主体材料的体积与初相  $Mg_8Ge_4$  相比体积的相对变化率达到最大值 (15.71%) .之后 ,Li 继续嵌入 ,则开始发生替位反应 ,Li 原子取代主体材料中 Mg 原子的位置并挤出 Mg .随着替位反应的发生 ,体积相对变化率  $\Omega$  变小 ,说明替位过程中的体积发生了收缩 ,直到体积的相对变化率  $\Omega = 1.41%$  .整个反应过程中主体材料的体积先膨胀后收缩 ,体积胀缩量很大 .这可能就是导致材料瓦解 ,循环性能较差的主要原因 .

由 (5) 式可以计算得到 Li/ $Mg_2Ge$  电池从  $Mg_8Ge_4$  到  $Li_8Mg_4Ge_4$  的 Li 嵌入平均电压 .(5) 式中的  $\Delta E$  为反应前后体系的总能之差 ,根据体系总能与结合能的关系 ,平均电压又可写为

表 1 Li 嵌入前后材料的晶格常数  $a$ 、体积  $v$ 、结合能  $E_b$ 、形成能  $E$  和体积的相对变化率  $\Omega$ 

嵌 Li 数	化学式	$a/\text{nm}$	$v/10^{-3}\text{nm}^3$	$E_b/\text{eV}$	$E/\text{eV}$	$\Omega/\%$
0	$Mg_8Ge_4$	0.642	264.61	30.61	—	—
1	$Li_1Mg_8Ge_4$	0.649	273.36	31.91	1.57	3.31
	$Li_1Mg_7Ge_4$	0.640	262.14	30.63	0.25	
2	$Li_2Mg_8Ge_4$	0.657	283.59	33.16	1.52	7.17
	$Li_2Mg_7Ge_4$	0.644	267.09	32.76	1.08	
3	$Li_3Mg_8Ge_4$	0.665	294.08	34.46	1.57	11.14
	$Li_3Mg_7Ge_4$	0.650	274.63	34.18	1.25	
4	$Li_4Mg_8Ge_4$	0.674	306.18	35.81	1.62	15.71
	$Li_4Mg_7Ge_4$	0.658	284.89	35.48	1.25	
5	$Li_5Mg_7Ge_4$	0.667	296.74	36.72	1.14	12.14
6	$Li_6Mg_6Ge_4$	0.660	287.50	37.69	1.20	8.65
7	$Li_7Mg_5Ge_4$	0.653	278.45	38.71	1.25	5.23
8	$Li_8Mg_4Ge_4$	0.645	268.34	39.70	1.22	1.41

$$\bar{V} = - \frac{E_b(Mg_8Ge_4) + 8E_b(Li) - E_b(Li_8Mg_4Ge_4) - 4E_b(Mg)}{8}, \quad (6)$$

式中  $E_b(Mg_8Ge_4)$  和  $E_b(Li_8Mg_4Ge_4)$  分别为  $Mg_8Ge_4$  和  $Li_8Mg_4Ge_4$  的结合能,  $E_b(Li)$  和  $E_b(Mg)$  分别为 Li 和 Mg 的结合能. 分别采用体心立方和六角密堆积结构进行计算, 得到  $E_b(Li)$  和  $E_b(Mg)$  的值分别为 1.62 和 1.48 eV. 由 (6) 式可计算出该反应过程的平均电压为 0.26 V. 从文献 [2] 的图 5(a) 可以看到 Li 嵌入  $Mg_2Ge$  的电压曲线在 0.25 V 附近有一个大平台, 对应着 Li 嵌入  $Mg_2Ge$  材料的过程. 我们的计算结果与实验结果接近.

### 3.2. $Mg_2Ge$ 嵌 Li 前后的电子结构

通过第一性原理计算可以得到  $Mg_8Ge_4$  在嵌 Li 前后三种典型情况的能带结构(图 2)、态密度和分态密度图(图 3). 图 2(a) 为反  $CaF_2$  结构的  $Mg_8Ge_4$  的能带结构图, 可以看出  $Mg_8Ge_4$  的导带与价带之间存在一个窄带隙(理论计算得出的带隙为 0.29 eV, 比实验值的 0.74 eV<sup>[14]</sup> 偏低较多, 理论上已经明确采用广义梯度近似方法计算出的带隙会比实验值低), 显示半导体性, 它的导电能力较差. 这是因为材料中几乎所有的电子都已成键, 没有多余的可导电电子(这一点从图 4 的差分电荷密度图也可以看出). 因此在将  $Mg_8Ge_4$  制成电极材料时, 应添加少量的导电剂以增加电极的导电能力. 对  $Mg_8Ge_4$  的总态密度、

各原子的态密度和分波态密度(图 3(a))的分析显示, 价带中能量在 -10—-8 eV 间的能带比较平坦(在态密度图上体现出很高的尖峰), 其色散绝大部分来自 Ge 原子的 s 电子, Mg 原子的贡献相对较小. 价带中能量在 -5—0 eV 间的能带, 较大部分来自 Ge 原子的 p 电子, 还有部分来自 Mg 原子的 s 电子和 p 电子的贡献, 费米能级  $E_F$  处的态密度为零, 这表明 Mg、Ge 之间呈现少量共价键成分的离子键(这一点通过图 4(a) 的差分电荷密度图也可以看到).

当 Li 原子占满  $Mg_8Ge_4$  中所有的间隙位置形成  $LiMg_2Ge$ ( $Li_4Mg_8Ge_4$ ) 时, 从其能带结构(图 2(b)) 可以看到, 有能带穿越费米能级  $E_F$ . 理论上成为优良电子导体的先决条件是费米能级与一条或更多条能带相交. 有能带穿越费米能级表明, 当 Li 嵌入  $Mg_8Ge_4$  的间隙位置后体系从半导体转变为导体, 其导电能力较原来的  $Mg_8Ge_4$  有很大的提高. 同时, 由于 Li 的嵌入, 价电子数的增加, 电子占据了更多的能带. 从  $Li_4Mg_8Ge_4$  的总态密度图及各原子的态密度(图 3(b)) 和分态密度图可见, 费米能级以下可分为以下三个区: -10—-8 eV 之间的态密度主要来自 Ge 原子的 s 电子; 在 -6—-1 eV 之间的色散则来自 Ge 原子的 p 电子, Mg 原子的 s 电子和 p 电子的贡献较小, Li 原子的电子贡献更小; 在 -1 eV 至费米能级之间的色散, Li、Mg、Ge 三个原子的 s 电子

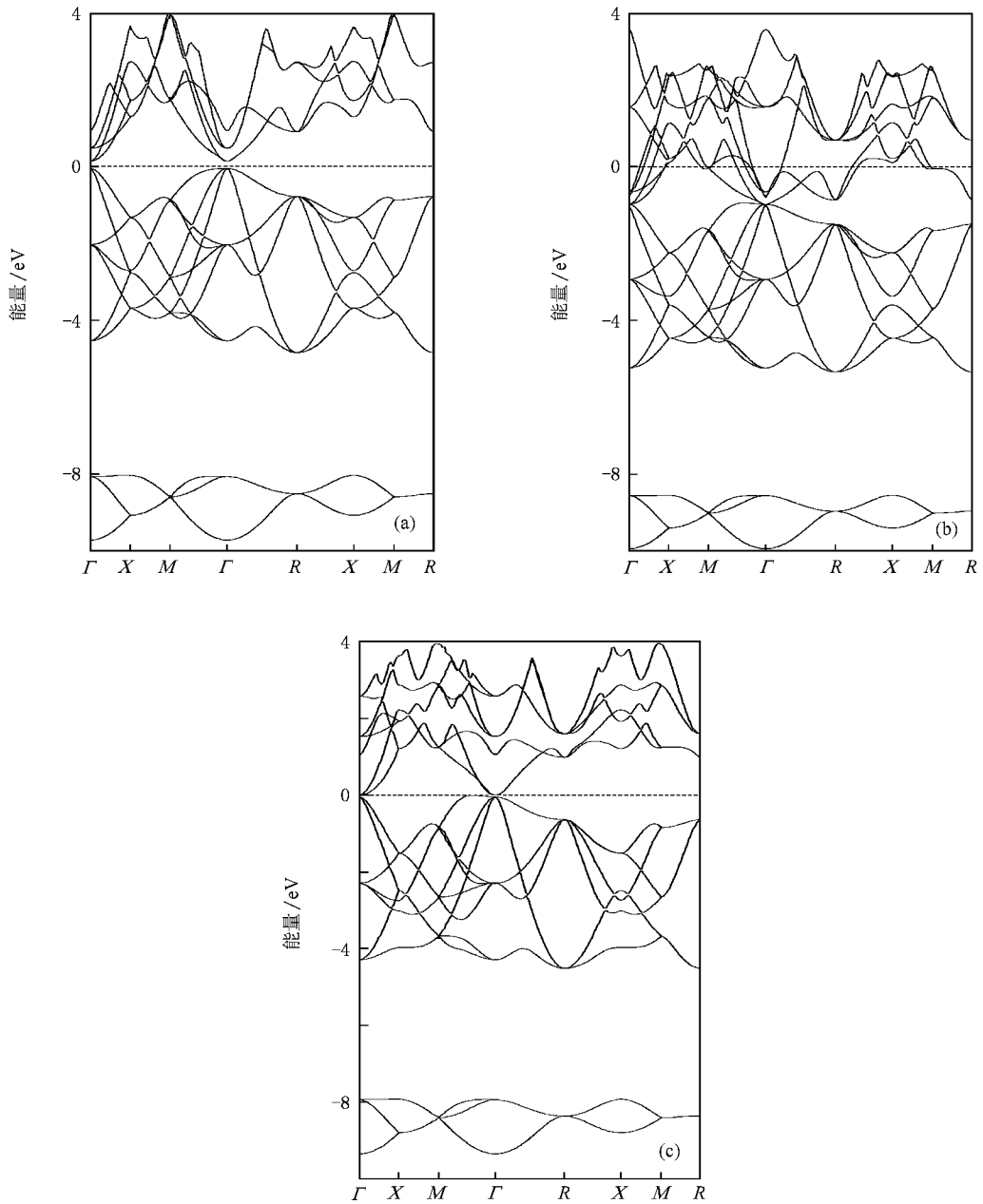


图 2 三种材料的能带结构 虚线为费米能级 $E_F$ . (a)  $Mg_8Ge_4$ , (b)  $Li_4Mg_8Ge_4$ , (c)  $Li_8Mg_4Ge_4$

和 p 电子均有一定的贡献. 费米能级处的态密度不为零, Mg 原子、Ge 原子和 Li 原子皆提供导电电子, 即材料显示金属性. 此时 Mg 原子、Ge 原子对前两个区域的贡献与没有 Li 嵌入的  $Mg_8Ge_4$  相似. Li 原子对费米能级以下电子态密度的贡献很小, 其贡献集中在费米能级附近, 体现了 Li 提供导电电子的特征, 也显示了 Li 的嵌入对  $Mg_8Ge_4$  各原子间的相互作用仅有微扰作用. 另外, 其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. 且  $Li_4Mg_8Ge_4$  相对于  $Mg_8Ge_4$  价带宽度略有

减小, 意味着在 Li 嵌入后 Mg 与 Ge 之间价电子的相互作用有所减弱, Li 的存在对 Mg 与 Ge 之间的相互作用具有屏蔽和削弱的作用. 同时, 计算结果还显示, 在导带底的未占据轨道主要是 Mg 的 3s 电子轨道成分, 这意味着在 Li 离子嵌入过程中作为电荷补偿而伴随嵌入的电子将优先进入 Mg 的 3s 轨道, 使  $Mg^{2+}$  得到一个电子变成亚稳态的  $Mg^+$ , 很容易从主体材料中脱出, 即发生替位反应.

图 2(c) 和图 3(c) 显示了 Li 原子占满  $Mg_8Ge_4$  中所有的间隙位置并替位了一半的 Mg 原子形成

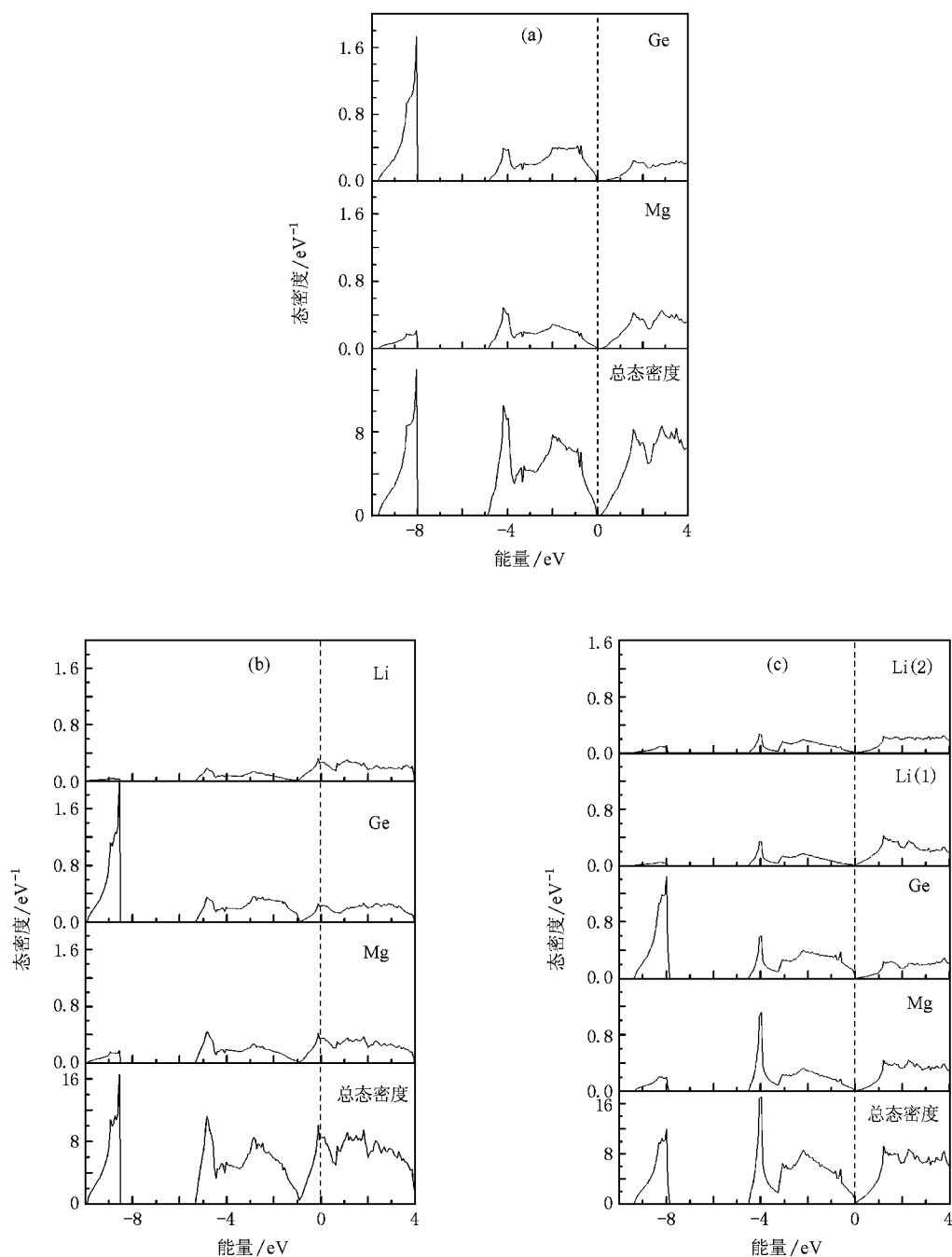


图 3 三种材料的总态密度和各原子的分态密度 虚线为费米能级  $E_F$ . (a)  $Mg_8Ge_4$ , (b)  $Li_4Mg_8Ge_4$ , (c)  $Li_8Mg_4Ge_4$

$Li_8Mg_4Ge_4$  的能带结构和态密度, 其中 Li(1), Li(2) 分别为插到间隙位置和替位位置的 Li 原子. 从图 2 (c) 和图 3 (c) 可见, 价带和导带在  $\Gamma$  点处粘到一起,  $-10 \sim -8$  eV 之间的态密度主要来自 Ge 的 s 电子, Mg 的 s 电子和 p 电子贡献很小,  $-7 \sim 0$  eV 之间的色散主要来自 Mg 的 s 电子和 Ge 的 p 电子, Li 的电子也有较少的贡献, 而费米能级处的态密度变为零. 这是因为随着替位反应的进行, 导电电子重新成键,

导电电子减少, 直到生成  $Li_8Mg_4Ge_4$ , 其导电电子趋于零, 材料变为半金属.

为了理解  $Mg_8Ge_4$  材料在 Li 嵌入前后电子成键的变化情况, 图 4 给出了三种典型情况下差分电荷密度沿 (110) 面的等值线, 其中实线表示电荷增加, 虚线表示电荷减少. 所谓差分电荷密度是将体系的总电荷密度分布减去独立原子的电荷密度分布的叠加, 即

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \sum_{\mu=1}^N \rho_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu}), \quad (7)$$

式中  $\mathbf{r}$  为位置矢量,  $\mathbf{R}_{\mu}$  为原子的位置矢量,  $N$  为原子数. 从 Li 嵌入前的  $\text{Mg}_8\text{Ge}_4$  的差分电荷密度图(图 4(a))可见, Mg 附近的电荷密度明显减小, Ge 内层区域也有电子减小, 而 Ge 的外层区域电荷密度明显增大, 显示 Mg 的电子和 Ge 的内层电子都向 Ge 的外层发生了转移, 同时 Mg 与 Ge 原子

间的电荷分布呈现一定的极化. 这说明在 Mg 和 Ge 之间的键合作用中, 共价键的作用较弱, 离子键的作用较强.  $\text{Mg}_8\text{Ge}_4$  中强的离子性也反映了 Mg 和 Ge 原子主要依靠吸引较强的静电库仑力而结合, 其结构较为稳固. 其较强的键合作用导致了它的导电性能较差, 即由于材料中的价电子皆已成键, 因此材料由于缺少导电电子而呈半导体性质.

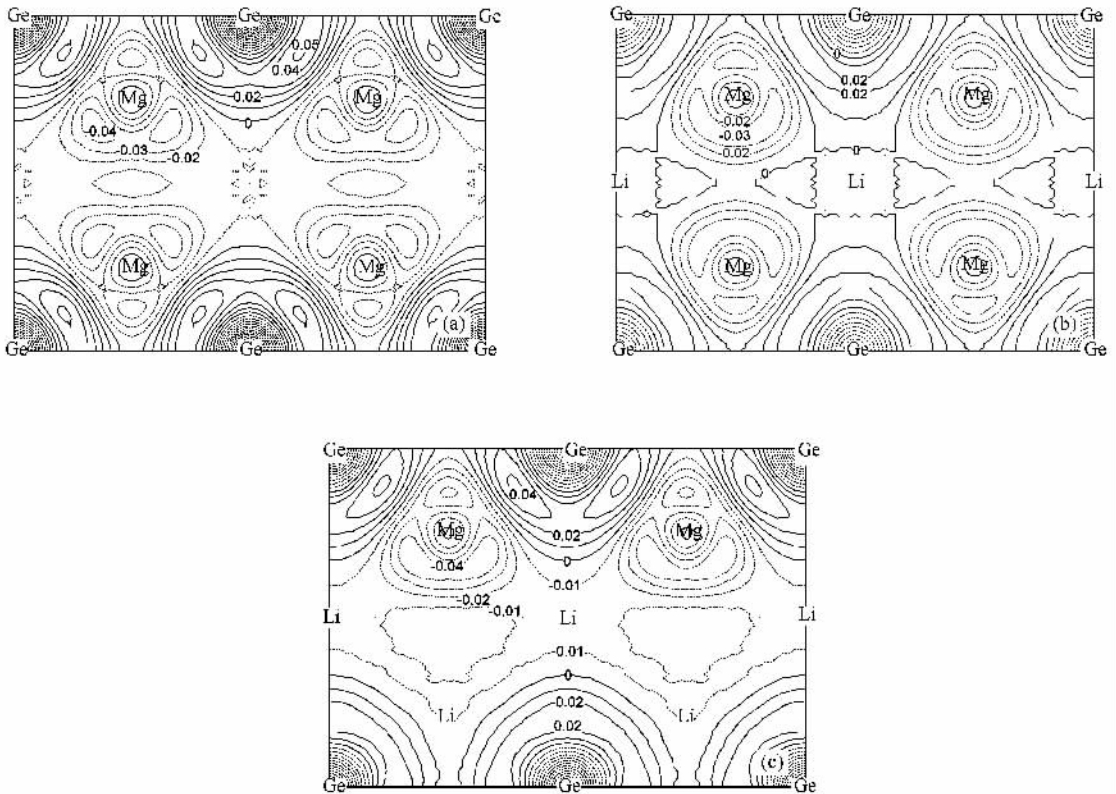


图 4 三种材料的差分电荷密度 (a)  $\text{Mg}_8\text{Ge}_4$  (b)  $\text{Li}_4\text{Mg}_8\text{Ge}_4$  (c)  $\text{Li}_8\text{Mg}_4\text{Ge}_4$

当 Li 嵌入  $\text{Mg}_8\text{Ge}_4$  的间隙位置直到生成  $\text{Li}_4\text{Mg}_8\text{Ge}_4$ , 电荷分布发生了很大的变化. 图 4(b)显示了  $\text{Li}_4\text{Mg}_8\text{Ge}_4$  晶胞中, Li 原子和 Mg 原子的价电子以及 Ge 原子内层的价电子都向 Ge 的外层发生了转移. 但与 Li 插入前的  $\text{Mg}_8\text{Ge}_4$  相比较, Ge 的外层电子明显减少. 这表明 Mg 与 Ge 间的成键电子减少, Mg 与 Ge 之间的离子键减弱. 由此可见, Li 的嵌入使主体材料中原子间的库仑相互作用减弱, 即 Li 部分屏蔽了 Mg 与 Ge 之间的相互作用, 使价电子的共有化程度提高, Mg, Ge 和 Li 的部分电子因无法成键而成为可导电电子, 从而使得材料的导电能力提高. 材料显示出金属性的特征.

材料的化学成分比, 其键合作用又有了较大的变化. 从图 4(c)可见,  $\text{Li}_8\text{Mg}_4\text{Ge}_4$  的晶胞中 Li 原子和 Mg 原子的价电子以及 Ge 原子内层的价电子仍然向 Ge 的外层转移. 但与  $\text{Li}_4\text{Mg}_8\text{Ge}_4$  相比较, Mg 与 Ge 间的成键电子增多, 同时也呈现了一定的方向性, 说明两者之间的相互作用增强. 而 Li 附近的 Ge 的价电子基本呈圆形分布, 说明两者之间是离子键结合. 此时, 几乎所有的价电子都再次成键, 材料因缺乏可导电电子而呈半金属性.

## 4. 结 论

本文通过计算分析得到了 Li 嵌入的反应次序.

随着 Li 的继续嵌入, Mg 被逐渐地挤出, 破坏了

计算结果表明 随着 Li 逐步嵌满框架结构的间隙位置, 主体材料的体积膨胀非常大, 进而 Li 替位并挤出 Mg 又使其体积收缩比较大. 这种反复的较大胀缩会导致材料的机械性损伤, 甚至导致框架结构的瓦解. 这可能就是经过很少的几个循环即使电池可逆容量骤减的重要原因. 另外, 对电子结构的研究显

示了主体材料的导电性由差到好又到差的转化过程. 尽管如此,  $Mg_2Ge$  仍然是一种有希望的待选负极材料. 它具有供 Li 可逆嵌入相对稳定的框架结构; 通过将其制成薄膜或纳米材料可以减缓大的胀缩带来的机械性损伤; 添加适量的导电剂可以提高它的导电能力.

- [ 1 ] Santos-Peña J , Brousse T , Schleich D M 2000 *Solid State Ionics* **135** 87
- [ 2 ] Sakaguchi H , Honda H , Esaka T 1999 *J. Power Sour.* **81—82** 229
- [ 3 ] Kim H , Kim Y J , Kim D G , Sohn H J , Kang T 2001 *Solid State Ionics* **144** 41
- [ 4 ] Kim H , Choi J , Sohn H , Kang T 1999 *J. Electrochem. Soc.* **146** 4401
- [ 5 ] Liu H Y , Hou Z F , Zhu Z Z , Huang M C , 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 ]
- [ 6 ] Liu H Y , Hou Z F , Zhu Z Z , Huang M C , Yang Y 2004 *Acta*

*Phys. Sin.* **53** 3868 ( in Chinese ) [ 刘慧英、侯柱锋、朱梓忠、黄美纯、杨 勇 2004 物理学报 **53** 3868 ]

- [ 7 ] Kresse G , Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [ 8 ] Kresse G , Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [ 9 ] Kresse G , Furthmüller J 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [ 10 ] Perdew J P , Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [ 11 ] Monkhorst H J , Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [ 12 ] Courtney I A , Tse J S , Mao O , Hafner J , Dahn J R 1998 *Phys. Rev. B* **58** 15583
- [ 13 ] Grosch G H , Range K J 1996 *J. Alloys Compd.* **235** 250
- [ 14 ] Auyang M Y , Cohen M L 1969 *Phys. Rev.* **178** 1358



# The reaction sequence of lithiation in $\text{Mg}_2\text{Ge}$ and the changes of its electronic structure<sup>\*</sup>

Liu Hui-Ying<sup>1)</sup> Zhu Zi-Zhong<sup>2)†</sup> Yang Yong<sup>3)</sup>

1) *Department of 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 22 August 2007; revised manuscript received 10 March 2008)

## Abstract

$\text{Mg}_2\text{Ge}$  is a promising new anode material for lithium ion batteries. The ab initio pseudopotential method with the plane wave expansion of the crystal wave function was employed to study the lithiation properties of anode material  $\text{Mg}_2\text{Ge}$ . The reaction sequence of lithiation in  $\text{Mg}_2\text{Ge}$  have been calculated. It was found that Li ions firstly occupy the interstitial sites until the interstitial sites are full, and then substitute the Mg sites until half of the Mg sites are replaced to form the phase of  $\text{Li}_2\text{MgGe}$ . The calculation results also show that the crystal volume firstly expands and then shrinks as the number of Li ions increases. The changes of crystal volume are very big during the whole process which is the cause of bad cycle performance of the material. The electronic structures are also analyzed, which indicates that the host material changes from semiconducting to metallic then to semiconducting with the increase of Li intercalations.

**Keywords** : lithium ion batteries,  $\text{Mg}_2\text{Ge}$ , reaction sequence, electronic structure

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

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10774124), the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2007CB209702) and the Natural Science Foundation of Fujian Province, China (Grant No. E0410025).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: zhu@xmu.edu.cn