

Sn₃InSb₄ 合金嵌 Li 性能的第一性原理研究*汝强[†] 李燕玲 胡社军 彭薇 张志文

(广东省高等学校量子信息技术重点实验室, 华南师范大学物理与电信工程学院, 广州 510006)

(2011年4月21日收到; 2011年6月15日收到修改稿)

采用第一性原理超软赝势平面波方法计算了 Sn₃InSb₄ 的嵌 Li 性能, 得到各种嵌 Li 相的嵌 Li 形成能、理论质量比容量、体积膨胀率、能带结构、态密度和差分电荷密度等. 从能量角度分析, Li 在嵌入时, 优先占据晶胞的四面体间隙位置, 然后逐步挤出处于节点位置的 Sn 原子和 In 原子. 在嵌 Li 过程中, 材料表现出较大的体积膨胀率 (11.74%—43.40%), 这是导致 Sn₃InSb₄ 作为 Li 离子电极材料循环性能差的重要原因. 态密度计算表明, 体系的导电性能首先随嵌 Li 量的增加而增加, 当所有的间隙位置被 Li 填满, 发生 Sn 的替换反应时, 富 Li 态合金相的导电性反而下降.

关键词: Sn₃InSb₄, 第一性原理, Li 离子电池, 负极

PACS: 82.47.Aa, 63.20.dk, 71.20.-b

1 引言

Li 电负极材料是提高 Li 离子电池能量及循环寿命的重要因素, 目前国际上正积极研究被称为“第四代 Li 离子电池负极材料”的合金类材料. 其中, 金属 Sn 的理论比容量高达 994 mAh·g⁻¹, 在充放电过程中不易形成 Li 枝晶, 提高了电池的安全性, 这是开发高性能合金类储 Li 材料的基础. 但在 Li 的反复嵌入与脱出过程中, 纯 Sn 的体积会发生极大变化, 从而使电极逐渐崩塌粉化失效, 导致电池容量迅速衰减, 表现出较差的循环性能^[1].

为了克服纯金属充放电循环寿命短及不可逆容量损失大的缺点, 人们转而寻求二元合金体系, 以期对纯 Sn 做必要的改性, 以减缓或抑制嵌脱 Li 时的巨大体积变化, 目前常见的合金系有 Sn-Ni, Sn-Co, Sn-Sb, Sn-In, Sn-Cu, Sn-Zn, Sn-Mg 等. Sn-Sb 系中 Sn 和 Sb 都具有储 Li 活性, 随 Li 的嵌入逐渐转变为 Li₃Sb 与 Li-Sn 多相共存, 随 Li 的脱出又重新恢复到 SnSb 相, 作用机制如下:

第一步 $\text{SnSb} + 3\text{Li} \rightarrow \text{Li}_3\text{Sb} + \text{Sn}$

第二步 $\text{Sn} + x\text{Li} \rightarrow \text{Li}_x\text{Sn} \quad (0 < x \leq 4.4)$

电化学反应中, Li 的脱嵌以逐级方式进行, 未反应相起到缓冲反应相所产生应力的作用, 这在一定程度上提高了电极的循环稳定性, 因此在众多合金类中, Sn-Sb 系备受关注^[2,3]. 但在长时间充放电循环中, Sn-Sb 合金也存在循环稳定性差和容量衰减的问题, 这极大制约了该类负极材料的实用化和商业化, 需要进一步对其进行改性, 这已成为当前急需解决的关键问题.

目前, 人们对 Sn-Sb 材料在结构设计和制备方面投入了大量的研究工作, 主要有以下三种途径.

1) 减小材料尺寸. 由于纳米微粒的体积变化相对的较小, 产生的机械应力小, 材料在循环过程中结构不致遭到较大破坏. 而且晶粒尺寸变小也有利于 Li 离子在合金中的扩散. Winter 和 Besenhard^[4] 制备了 300 nm 的 Sn_{0.88}Sb 合金颗粒, 循环 200 次可以保持 95% 的容量. Yang 等^[5] 和 Wachtler 等^[6] 对 Sn-Sb 的研究也表明, 小粒子的电极材料表现出更高的循环性能, 当粒径小于 300 nm 时, 200 次循环后容量仍可达到 360 mAh·g⁻¹. 文献 [7] 采用共还原法制备了纳米级 SnSb 微粒, 并经 80 °C 水浴时效处理, 研究表明, 通过减小材料颗粒尺寸, 可改善电极的循环性能, 截止电位限定在 0.02—0.9 V 区

* 国家自然科学基金 (批准号: 51101062)、广东省高校优秀青年创新人才培养项目 — 育苗工程 (批准号: C10179) 和广州市科技项目 (批准号: 11C52090680) 资助的课题.

[†] E-mail: rq7702@yeah.net

同时,充放电循环 20 次后容量仍达 $400 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$.

2) 设计“合金-碳”复合体系. 由于纳米材料具有大的比表面积和高的表面能,在电池循环过程中电极材料易团聚长大并生成过量的 SEI (solid electrolyte interface) 膜,电池性能会随之恶化. 通过将纳米合金与碳材料复合,利用碳材料循环稳定性高、导电性好的特点,使合金颗粒均匀分散,既发挥纳米合金储 Li 的优势,又避免颗粒的团聚现象,可有效提升负极材料的综合性能. 文献 [8] 以 MCMB(中间相碳微球)为骨架,在其表面沉积 SnSb 纳米颗粒,形成复合结构,由于 SnSb 颗粒分散在 MCMB 表面,减缓了合金微粒在 Li 嵌脱过程中的团聚现象,从而具有良好的循环性能,可逆容量达 $420 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. 文献 [9] 将 SnSb 合金钉扎在硬碳球的表面,抑制了纳米合金颗粒的聚合,复合材料的可逆容量达 $480 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Park 等 [10] 制备了 SnSb 颗粒 (<50 nm) 钉扎碳纳米管的 SnSb-CNTs 复合材料,由于 CNTs 可以阻止充放电时 SnSb 颗粒的团聚现象,并能起到传导电子和缓冲大的体积效应的作用,体系在稳定循环 50 次后,仍保持较高的 $480 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 可逆容量. Hassoun 等 [11] 用“凝胶-烧结”的方式制备了 SnSb-C 材料, X 射线衍射测试表明,体系中 Sn, SnSb 及 SnO_2 颗粒的平均晶粒尺寸分别为 40, 39.5 和 9.6 nm,由于小尺度结构减小了体积效应,在电流密度为 $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$,电压在 0.01—2 V 时,充放电循环 100 次,除首次容量衰减较大外,其余均表现出高的循环稳定性.

3) 构建“活性/非活性”合金体系. 活性与非活性物质交替弥散分布,后者可缓冲反应过程中的体积膨胀,缓解电极材料结构的变化,从而维持材料的结构稳定性. 文献 [12] 用共还原和水浴时效处理的方法合成了 SnSbCu_x 合金粉末,随着 Cu 含量的增加,合金颗粒尺寸减小,并出现 Cu_6Sn_5 和 Cu_2Sb 相. 研究表明,小尺寸结构、添加非活性组元及多步嵌脱 Li 过程,是改善体系结构稳定性、提高电极循环性能的主要因素. $\text{SnSbCu}_{0.5}$ 合金经 20 次循环后,容量仍保持在 $490 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Tabuchi 等 [13] 采用电沉积技术合成了三元 Sn-Sb-Co 合金薄膜,首次放电容量为 $380 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,10 次循环后,容量逐渐上升至 $580 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. 由于此体系在充放电循环中能形成小体积效应的 Li_3Sb 相,且添加的非活性组元 Co 阻止了后续嵌 Li 时 Sn 的团聚现象,Sn-Sb-Co 合金表现出比二元 Sn-Co, Sn-Sb 更优越的循环性能.

迄今为止,人们对二元合金负极材料在结构稳

定性和循环稳定性方面开展了大量的研究工作,但其综合性能依然难以达到预期效果. 而要实质性提升 Sn 基合金的嵌 Li 性能,首先应理论上优化筛选合金系的物相结构,如通过掺杂其他元素,设计嵌 Li 形成能低和膨胀系数小的合金相 [14]; 其次综合兼顾各种改性制备方法,以获得综合性能优异的复合电极材料.

目前,传统研究多以实验基础为主,而由于材料体系的多样性和合成工艺的不确定性,势必会导致不必要的重复与浪费. 于是寻求一种理论计算方法,既能对已有实验进行解释,又能合理预测电极材料的电化学性能和变化趋势,进而找出一些普遍性规律,显得尤为重要.

基于密度泛函理论的第一性原理计算是分析材料电子结构及性能的有力工具. 早期, Ceder 等 [15] 在《Nature》上报导了 LiAlO_2 , LiCoO_2 的嵌 Li 性能的相关计算,这为理论预测 Li 离子电池电极材料的性能提供了新思路. Courtney 等 [16] 计算了 Li-Sn 相图中多种嵌 Li 相的总能,并推导了 Li-Sn 负极材料的电压轮廓曲线,与实验结果较符合. Kganyago 和 Ngoepe [17] 采用平面波赝势法对 LiC_6 的几何结构和电子性质进行计算研究,从电荷密度分布、分波态密度和能带结构等多个方面揭示了 Li 嵌入石墨后电荷的转移过程.

近年来,第一性原理算法在分析 Li 电正、负极材料的电化学性能方面得到了广泛应用,为解释一些实验现象提供了理论依据. Hou 等 [18] 分析了 Ni_3Sn 的嵌 Li 性能,计算发现,该物相具有较平稳的嵌 Li 电位,但其体积膨胀率显著,最大为 108.1706%,因此在实际的制备中应严格控制其含量. Ouyang 等 [19] 计算了 $\text{Li}_\delta\text{FePO}_4$ ($\delta = 1, 0.5, 0$) 的嵌 Li 性能,结果表明,沿着 a, b 轴向通道运动的 Li 离子扩散势垒要比沿 c 轴高许多,三种结构均表现出一维离子输运的特性. Shi 等 [20,21] 研究了 LiFePO_4 的电子结构,其玻恩有效电荷张量表现出各向异性的特征,这一结论支持了在 LiFePO_4 中 Li 离子一维扩散的论点. 掺杂金属离子可改善 LiFePO_4 的电化学性能, Li 位掺杂时,由于高价金属离子阻塞了 Li 离子的一维扩散通道,并不能实质性提高其综合电化学性能 [22]; 而 Fe 位掺杂表现出更高的循环稳定性,文献 [23] 实验合成了 $\text{LiFe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{PO}_4$ ($M = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$), 室温 10 倍率充放电时,三种掺杂体系的容量分别为 $81.7, 90.4$ 和 $88.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 远高于纯 LiFePO_4 的 $53.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 LiFePO_4/C 的 $54.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. 此

外, 文献 [24] 分析了 LiMn_2O_4 中 Jahn-Teller 效应导致材料循环性能恶化的机理. 文献 [25, 26] 用基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理方法, 分析了 LiMn_2O_4 掺杂 Cr, Mn, Fe, Co 及 Ni 的电子结构, 由于 $M-3d$ 和 $O-2p$ 的交互作用, 在低能级附件出现新的 $O-2p$ 能带, 产生了较高的嵌入电位. 文献 [27] 采用分子动力学模拟和实验制备相结合的思路, 研究了化学扩散系数与 Li 离子浓度的关系, 结果表明 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 0.1-0.9$) 在 $x = 0.3, 0.7$ 两相共存区的化学扩散系数高于单相区的数值, 该理论分析被 PRT (potential relaxation techniques) 实验验证. 对 $\lambda\text{-MnO}_2$, $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 及 LiMn_2O_4 理论计算表明, 极化子迁移激活能势垒与 $\text{Mn-}3d_{z^2}$ 轨道能级移动有关, 电子电导依赖于 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的比值 [28].

因此, 第一性原理计算是设计新型电极材料、筛选有效嵌 Li 相、避免传统无目的的海量实验的有效方法. 文献 [29, 30] 计算了 Sn-Sb, Sn-Zn 合金嵌 Li 相的物理和电化学性能, 研究表明, Sn 基合金在循环充放电过程中, 存在 Sn 游离团聚的现象, 大的体积效应导致电极材料稳定性变差, 如何克服 Sn 的团聚现象是改善该类合金电化学性能的关键因素.

通过合金化的思路, 利用多元或多相效应, 是改善 Sn-Sb 循环性能的有效途径. 以往的实验多集中在 Sn-Sb 系的结构和电化学性能上, 而从电子层次上研究其 Li 嵌脱行为的报道相对较少. 本文基于 $\beta\text{-SnSb}$ 中间相, 添加部分 In 原子替换 Sn 的位置, 由于 In 与 Sn 具有相似的原子半径和电子结构,

可形成固溶结构, 通过计算合金系在嵌 Li 前后的能量和电子结构变化, 分析合金相的能带结构、态密度、差分电荷密度等, 研究第三方组元 In 对 Sn-Sb 嵌 Li 性能的影响规律, 这对探索改性 Sn-Sb 合金作为 Li 电负极材料有非常有益的指导价值.

2 理论计算与实验方法

$\beta\text{-SnSb}$ 中间相具有菱方结构, 晶格常数 $a = b = c = 0.6214 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 89.38^\circ$, 在其晶胞中, 添加部分 In 原子替换 Sn, 形成 Sn_3InSb_4 固溶相. 合金嵌 Li 性能的计算基于第一性原理超软赝势平面波方法, 具体采用 Materials Studio 计算软件包 CASTEP 实现. 电子间相互交换关联能采用广义梯度近似中的 PW91 形式; 采用超软赝势 (ultrasoft pseudo-potential) 描述原子核与内层电子对外层电子之间的作用势, 各原子的外层电子组态分别为: $\text{Li-}1s^22s^1$, $\text{In-}4d^{10}5s^25p^1$, $\text{Sn-}5s^25p^2$, $\text{Sb-}5s^25p^3$; k 点取值采用 Monkhorst-Pack 方法选取 $6 \times 6 \times 6$ 网格点, 平面波基函数的数目由动能截断点 E_{cut} 决定, 选取 $E_{\text{cut}} = 350 \text{ eV}$ 以保证足够收敛. 理论计算前采用 BFGS (Broyden Flecher Goldfarb Shanno) 算法, 按照总能量最低化原理, 对晶胞结构进行几何优化, 进而得到体系的能带结构、态密度和差分电荷密度. 计算时, 假设嵌 Li 量 x ($x = 2, 4, 6, 8, 10, 11, 12$) 按照从小到大逐渐插入到 Sn_3InSb_4 晶胞中, 生成多种嵌 Li 合金相, 并且在充放电循环过程中不改变材料的框架结构, 典型的合金结构如图 1 所示.

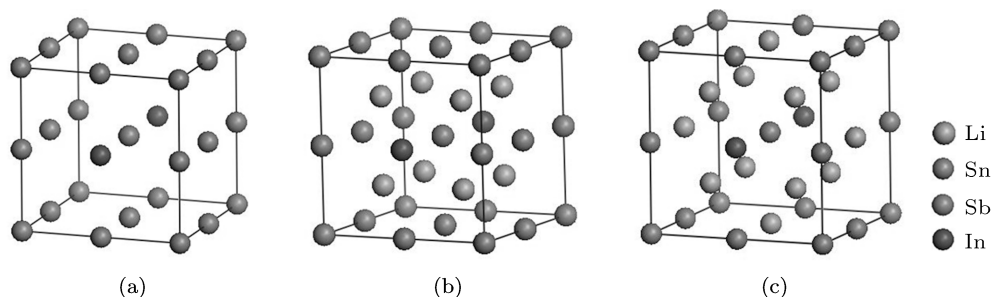


图 1 Sn_3InSb_4 及嵌 Li 相结构 (a) Sn_3InSb_4 ; (b) $\text{Li}_8\text{Sn}_3\text{InSb}_4$; (c) $\text{Li}_{10}\text{SnInSb}_4$

3 结果分析

3.1 合金嵌 Li 形成能及电化学性能计算

根据 Butler-Volmer 动力学模型 [31], 在嵌入

过程中, Li 原子优先占据晶胞的间隙位置, 然后挤出处于节点位置的金属原子. 在实际的嵌脱 Li 过程中, 材料的结构可能发生复杂的变化, 本文计算基于已有的理论模型 [32], 仅处理终态与初态的总能量, 而忽略可能的结构影响:

$\Delta G = \Delta E + P\Delta V - T\Delta S$, ΔE 为反应前后体系的总能量差, $P\Delta V$ 和 $T\Delta S$ 分别为反应前后由体积变化和熵值变化引起的 Gibbs 自由能变化项; 通常 $P\Delta V$ 和 $T\Delta S$ 项远小于 ΔE 项, 可近似表达为 $\Delta G \approx \Delta E$. 通过计算合金在嵌 Li 前后的 ΔE , 得到单个 Li 原子插入 Sn_3InSb_4 晶胞时的嵌 Li 形成能 E_{Li} . Li 嵌入电极时的质量比容量定义为: $C_{\text{cal}} = \Delta xF/\xi M$, x 为 Sn_3InSb_4 晶胞中的嵌 Li 量, F 为 Faraday 常数, ξ 为材料的结构系数, M 为电极材料的相对分子质量.

表 1 计算表明, 随着 Li 逐步占据晶胞的四面体间隙位置, 嵌 Li 形成能由 $\text{Li}_2\text{Sn}_3\text{InSb}_4$ 的 0.4311 eV 单调递增至 $\text{Li}_8\text{Sn}_3\text{InSb}_4$ 的 0.7278 eV, 形成能数值较小, 表明各种间隙位置的嵌 Li 相可以自由发生嵌脱 Li 的反应. 其中, 富 Li 合金相的形成能较大, 存在优先嵌 Li 趋势; 可以推测, 在充放电循环过程中, 嵌 Li 反应会由初期的贫 Li 相快速过渡到充分嵌 Li 的富 Li 相; 而脱 Li 时合金相将随着嵌 Li 形成能由小到大逐渐发生分解. 在实际的充放电反应中, 体积效应是不可忽略的关键因素之一, 随着嵌 Li 量的增加, 体系质量比容量和体积的相对变化率增长较快, $\text{Li}_2\text{Sn}_3\text{InSb}_4$ 的体积膨胀率为 11.74%, 而富 Li 态合金相的体积效应更为显著, 当所有的四面体间隙位置占满时 ($x = 8$), $\text{Li}_8\text{Sn}_3\text{InSb}_4$ 膨胀率最大为 43.40%.

当晶胞中所有的四面体间隙被 Li 填满时 ($x = 8$), 在后续的嵌 Li 过程中 ($x \geq 9$), Li 会挤出处于节点位置的金属原子, 可能发生 In, Sb 或 Sn 的三种替换反应, 如式 (1)—(3) 所示, 其体积膨胀率分别为 38.71%, 38.19% 和 40.19%. 表 2 的计算表

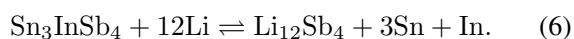
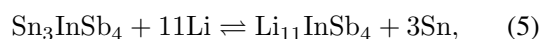
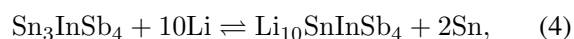
明, 三种替换过程中, $\text{Li}_9\text{Sn}_2\text{InSb}_4$ 具有最低的体系总能 E_{total} 为 -4076.1417 eV, 处于最稳定状态, 低于 $\text{Li}_9\text{Sn}_3\text{Sb}_4$ 的 -2609.8161 eV 和 $\text{Li}_9\text{InSn}_3\text{Sb}_3$ 的 -4019.4352 eV. 三种反应的嵌 Li 形成能 E_{Li} 皆为正, 表明三种潜在的替换反应都可自发进行, 释放能量, 但由于形成能大小存在差异, 生成嵌 Li 相的难易程度不同. 由固体物理知识可知, 形成能大的反应容易进行, 生成的材料较稳定. 三种嵌 Li 相中, $\text{Li}_9\text{Sn}_2\text{InSb}_4$ 具有最大的 E_{Li} (0.7530 V) 和最低的总能, 故从能量角度分析, 当 Li 插满所有的间隙位置时, 在后续的嵌 Li 过程中, 优先发生 Sn 的替换反应, 即 (3) 式.



随着后续的 Li 插入 Sn_3InSb_4 , 并逐步挤出 Sn 原子, 晶胞体积开始逐步收缩, 大的替位量引起的体积变化率更显著. $\text{Li}_9\text{Sn}_2\text{InSb}_4$ 的膨胀率为 40.19%, $\text{Li}_{10}\text{SnInSb}_4$ 的膨胀率减小至 35.31%, 当所有的 Sn 原子被 Li 挤出后, $\text{Li}_{11}\text{InSb}_4$ 的体积膨胀率下降为 32.51%, 此时的嵌 Li 体系将转变为 InSb 合金, 文献 [33, 34] 研究表明, InSb 材料在 Li 的嵌入中, 会逐步挤出 In 原子. 因此, 对于 Sn_3InSb_4 材料, 其嵌 Li 反应的顺序为, Li 首先占据晶胞四面体间隙位置, 随后逐步挤出处于节点位置的 Sn 原子, 随着嵌 Li 量的进一步增加, 最终将挤出 In 原子, 反应如 (4)—(6) 式. 当 $x = 12$ 时, 体系嵌 Li 量达到最大状态, 此时具有最小的膨胀率 22.53% 和最大的比容量 $660.10 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$.

表 1 Sn_3InSb_4 间隙嵌 Li 的体系总能量 E_{total} 、嵌 Li 形成能 E_{Li} 、体积、膨胀率 η 及质量比容量

化学式	$E_{\text{total}}/\text{eV}$	E_{Li}/eV	体积/ nm^3	$\eta/\%$	比容量/ $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$
Sn_3InSb_4	-2453.0538		2.3044		958.1
$\text{Li}_2\text{Sn}_3\text{InSb}_4$	-2834.3201	0.4311	2.5749	11.74	55.94
$\text{Li}_4\text{Sn}_3\text{InSb}_4$	-3216.1493	0.5718	2.9049	26.06	111.89
$\text{Li}_6\text{Sn}_3\text{InSb}_4$	-3598.6065	0.7234	3.1154	35.19	167.83
$\text{Li}_8\text{Sn}_3\text{InSb}_4$	-3980.4923	0.7278	3.3045	43.40	223.78



体积效应是判断电极材料循环性能的一个重要参数, 在实际的充放电循环中, 体积效应高的合

金相极易引起大的内应力, 进而引发电极破裂或粉化, 这会导致活性颗粒和电极逐渐失去电接触. 嵌入的活性 Li 在随后的循环过程中无法自由脱出, 形成“死 Li”, 循环性能逐渐变差, 从而使电极容量快速衰减. 文中计算表明, Sn_3InSb_4 虽然具有较小的嵌 Li 形成能, 但具有较高的 (11.74%—43.40%) 体积效应, 这不利于该材料保持充放电的循环稳定性.

表2 Sn_3InSb_4 替换反应 ($x = 9$) 的体系总能量 E_{total} 、嵌 Li 形成能 E_{Li} 、体积及膨胀率 η

化学式	$E_{\text{total}}/\text{eV}$	E_{Li}/eV	体积/ nm^3	膨胀率 $\eta/\%$
$\text{Li}_9\text{Sn}_3\text{Sb}_4$	-2609.8161	0.7327	3.1964	38.71
$\text{Li}_9\text{InSn}_3\text{Sb}_3$	-4019.4352	0.6457	3.1845	38.19
$\text{Li}_9\text{Sn}_2\text{InSb}_4$	-4076.1417	0.7530	3.2306	40.19

表3 Sn_3InSb_4 替位嵌 Li ($x \geq 9$) 的体系总能量 E_{total} 、嵌 Li 形成能 E_{Li} 、体积、膨胀率及质量比容量

化学式	$E_{\text{total}}/\text{eV}$	E_{Li}/eV	体积/ nm^3	膨胀率 $\eta/\%$	比容量/ $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$
$\text{Li}_9\text{Sn}_2\text{InSb}_4$	-4076.1417	0.7530	3.2306	40.19	287.35
$\text{Li}_{10}\text{SnInSb}_4$	-4171.7531	0.7693	3.1181	35.31	371.86
$\text{Li}_{11}\text{InSb}_4$	-4267.6018	0.8043	3.0535	32.51	489.70
$\text{Li}_{12}\text{Sb}_4$	-2897.2439	0.8282	2.8236	22.53	660.10

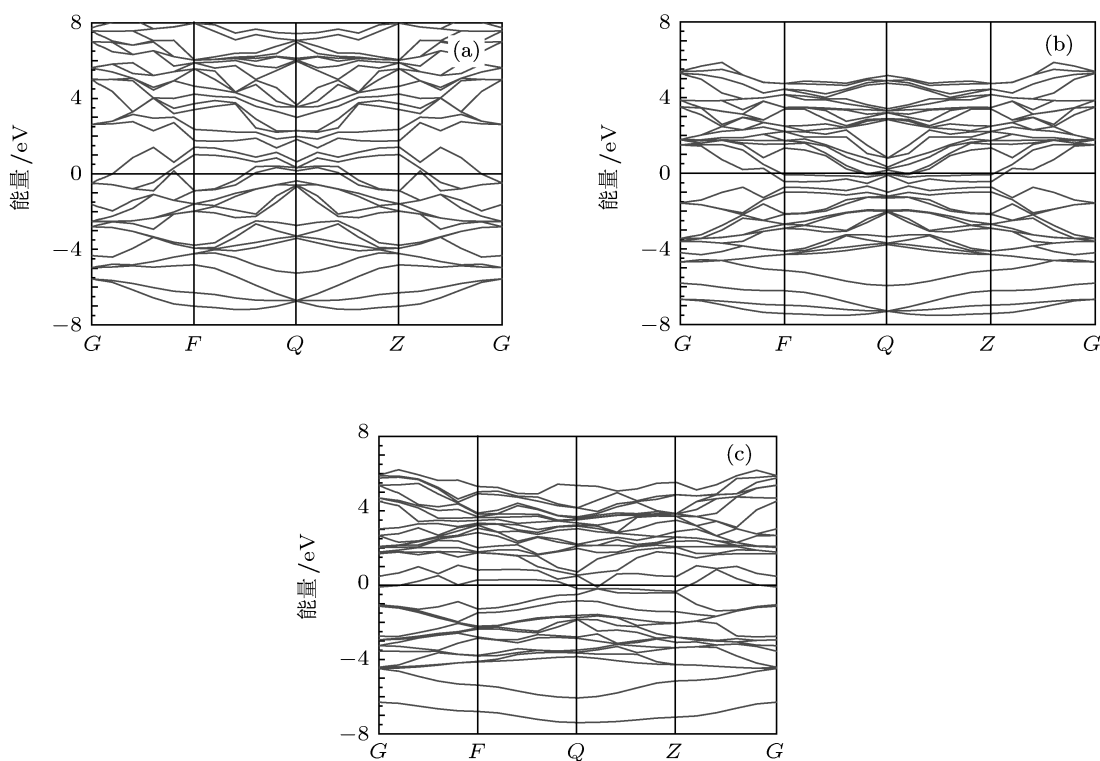
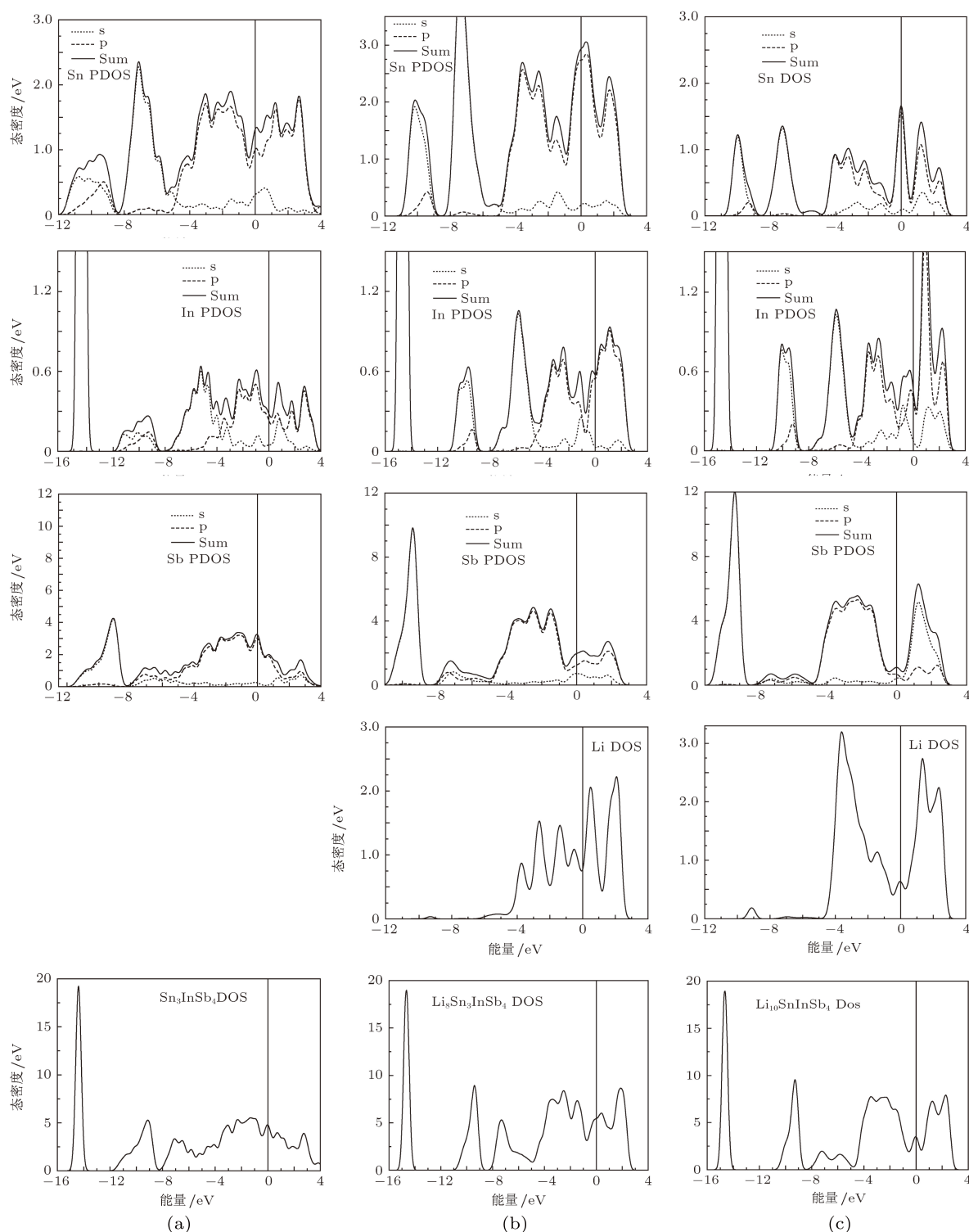


图2 典型合金相的能带结构 (a) Sn_3InSb_4 ; (b) $\text{Li}_8\text{Sn}_3\text{InSb}_4$; (c) $\text{Li}_{10}\text{SnInSb}_4$

3.2 能带结构及态密度 (DOS) 分析

Sn_3InSb_4 的价带与导带相互交叠, 表现出金属性的特征, 如图 2(a) 所示, 此时 Sn, Sb 和 In 的 5p 电子对 Fermi 能级附近的能带有较大的贡献. 当 Li 占满晶胞中的间隙位置时, $\text{Li}_8\text{Sn}_3\text{InSb}_4$ 能带的能量范围明显变窄, 如图 2(b), 能带形状变“平坦”, 显示出离子性特征, 这与 Li, Sn, Sb 原子间产生的部分杂化有关, 嵌入的 Li 部分屏蔽了原 $M-M$ ($M =$

Sn, Sb, In) 之间的交互作用, 使体系呈现较强的电子局域化特征 (这从图 4 的电荷密度得到印证). 随着后续 Li 的嵌入, Sn 被挤出晶胞, 插入和替换反应同时进行, 体系的化学成分发生较大变化, 这导致 $\text{Li}_{10}\text{SnInSb}_4$ 晶胞内原子间的键合状态发生调整, 电荷重新分配, Fermi 附近能带变稀疏, 能量范围稍变宽, 见图 2(c). 不同嵌 Li 状态时, 合金相的能带结构存在一定的差别, 这主要与体系的 s 态和 p 态电子的共有化程度的差异有关.


 图3 典型合金相的态密度 (a) Sn_3InSb_4 ; (b) $\text{Li}_8\text{Sn}_3\text{InSb}_4$; (c) $\text{Li}_{10}\text{SnInSb}_4$

由图 3(a) 态密度分析可知, Sn_3InSb_4 在 Fermi 能级以下的成键区域内主要是 Sn 和 Sb 的 5p 电子贡献, In 的 5p 电子贡献相对较小, Fermi 能级处的态密度 $N(E_F)$ 为 4.7835 eV^{-1} , 此时 Sn-Sb, In-Sb 及 In-Sn 的共价作用主要通过金属原子外层轨

道相互间的电子杂化引起. 图 3(b) 中, Li 原子对态密度的贡献主要集中在 Fermi 能级附近, 这体现了 Li 提供导电电子的特征, 随着 Li 嵌满间隙位置, $\text{Li}_8\text{Sn}_3\text{InSb}_4$ 的共有化价电子数增加, 金属性增强, Sn, In 及 Sb 对态密度的贡献提升, 电荷

分布发生了较大的转移, Sn, In 及 Sb 原子的 5p 电子与 Li 原子的 2s 电子形成杂化, 这增强了体系中 Li—M 的键合能力, 使体系的稳定性提高; $\text{Li}_8\text{Sn}_3\text{InSb}_4$ 在 Fermi 能级处的态密度增加, $N(E_F)$ 为 5.4438 eV^{-1} , 表明体系中的电子共有化程度提升, 金属性增强, 合金相的导电性提高. 图 3(c) 中, 随着 Sn 替位反应的进行, $\text{Li}_{10}\text{SnInSb}_4$ 体系中原子重新成键, Sn 的贡献减弱, In, Sb 贡献增强, 而 Fermi 能级处总态密度随着 Li 含量的增加反而下降, $N(E_F)$ 为 3.4891 eV^{-1} , 这表明此时体系内电子共有化程度减弱, 由于体系中缺少导电电子, 金属性下降. 电极材料的导电性下降, 将造成活性物质间接触电阻及 Li^+ 迁移电阻的增加, 这会不同程度地限制 Li 离子和电子的自由传输扩散, 进而影响材料的实际充放电性能.

3.3 差分电荷密度分析

通过差分电荷密度可以较直观地理解原子间的成键情况, 电荷分布、转移等. 由图 4(a) Sn_3InSb_4 (110) 面的电荷分布可知, 电荷分布出现显著的各向异性, Sn-Sb, In-Sb 之间的电荷密度大,

共价键较强, In-Sn 间的共价键相对较弱, 原子间呈现混合键特征, 体系形成包含部分离子键成分的共价键. 随着离子性 Li 的嵌入, 图 4(b) 中 $\text{Li}_8\text{Sn}_3\text{InSb}_4$ 电荷发生重新分布, 由于 Li 的离子性屏蔽作用, Sb 原子周围电荷分布的方向性明显改变, 原 Sn-Sb, In-Sb 及 In-Sn 间共价键受到不同程度的破坏, 电荷密度分布呈现金属性; 此时体系存在较多共有化的电子, Li 的价电子共有化而参与导电, 使材料的导电性增强. 而在挤出 Sn 原子后, 图 4(c) 中 $\text{Li}_{10}\text{SnInSb}_4$ 的 M-M (M = Sn, In, Sb) 共价键强度发生调整, 电荷分布重新出现方向性, Sn—Sb, In—Sb, In—Sn 键不同程度地增强, 体系共价键作用提升, 而电子共有化程度下降, 导电电子减少, 金属性下降, 导电能力有所降低.

4 结论

采用第一性原理超软赝势平面波方法研究了 Sn_3InSb_4 合金的嵌 Li 性能, 计算结果表明:

1) Li 在嵌入 Sn_3InSb_4 晶胞时, 首先占据其间隙位置, 然后随着嵌 Li 量的增加, Li 可以进一步取代晶胞中的 Sn 和 In;

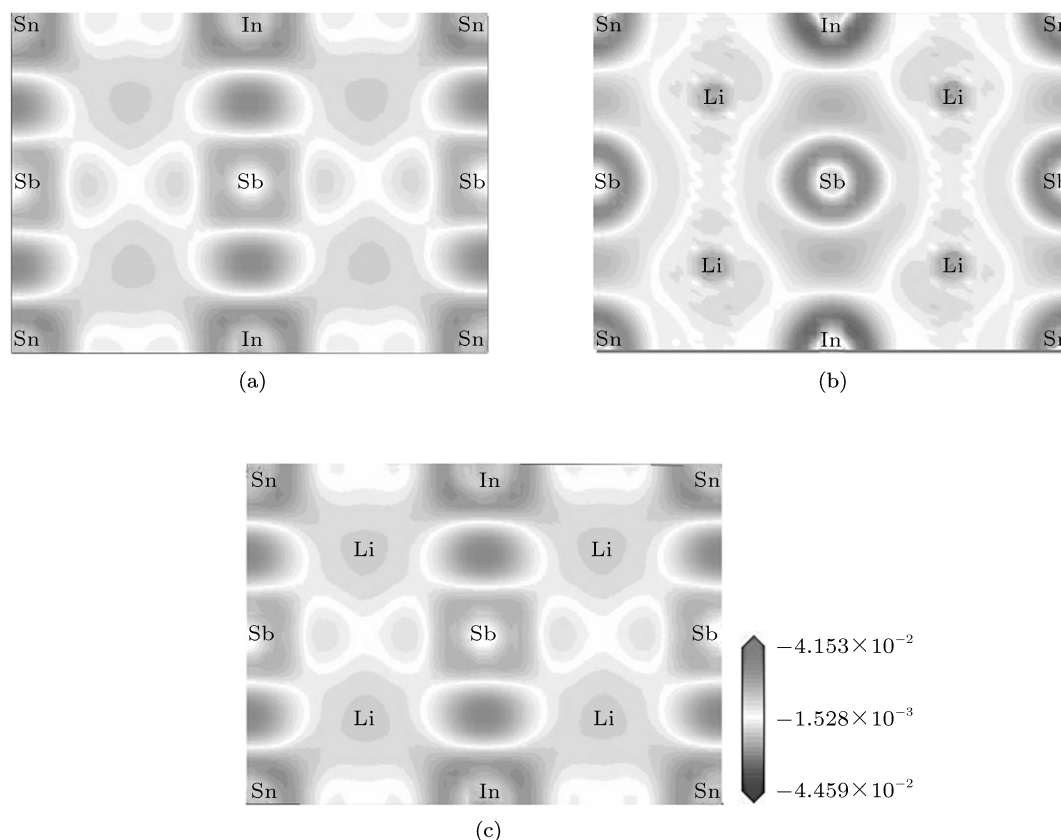


图 4 差分电荷密度 (a) Sn_3InSb_4 ; (b) $\text{Li}_8\text{Sn}_3\text{InSb}_4$; (c) $\text{Li}_{10}\text{SnInSb}_4$

2) 在嵌入过程中, 体系表现出较高的 (11.74%—43.40%) 体系膨胀率, 这是导致 Sn_3InSb_4 作为 Li 离子电极材料循环性能较差的重要原因;

3) 能带结构与差分电荷密度表明, Li 嵌入晶胞的间隙位置时, 会部分屏蔽了原 $M-M(M = \text{Sn}, \text{Sb},$

In) 之间的交互作用, 使体系呈现电子局域化特征;

4) 通过分析 Li 嵌入前后态密度的变化, 发现体系的导电性能首先随 Li 嵌入量的增加而增加, 当所有的间隙位置被 Li 填满, 发生 Sn 的替换反应时, 体系的导电性能反而降低.

- [1] Wachtler M, Besenhard J O, Winter M 2001 *J. Power Sources* **94** 189
- [2] Balan L, Schneider R, Billaud D 2005 *J. Mater. Lett.* **59** 2898
- [3] Trifonova A, Wachtler M, Wagner M R 2004 *J. Solid State Ionics* **168** 51
- [4] Winter M, Besenhard J O 1999 *Electrochim. Acta* **45** 31
- [5] Yang J, Takeda Y, Imanishi N 1999 *J. Electrochem. Soc.* **146** 4009
- [6] Wachtler M, Winter M, Besenhard J O 2002 *J. Power Sources* **105** 151
- [7] Wang F, Zhao M S, Song X P 2009 *J. Power Sources* **472** 55
- [8] Shi L H, Li H, Wang Z X, Huang X J, Chen L Q 2001 *J. Mater. Chem.* **11** 1502
- [9] Li H, Wang Q, Shi L H, Chen L Q, Huang X J 2002 *Chem. Mater.* **14** 103
- [10] Park M S, Needham S A, Wang G X, Kang Y M, Park J S, Dou S X, Liu H K 2007 *Chem. Mater.* **19** 2406
- [11] Hassoun J, Derrien G, Panero S, Scrosati B 2009 *Electrochim. Acta* **54** 4441
- [12] Wang F, Zhao M S, Song X P 2008 *J. Power Sources* **175** 558
- [13] Tabuchi T, Hochgatterer N, Ogumi Z, Winter M 2009 *J. Power Sources* **188** 552
- [14] Hou X H, Hu S J, Li W S, Zhao L Z, Yu H W, Tan C L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2374 (in Chinese) [侯贤华, 胡社军, 李伟善, 赵灵芝, 余洪文, 谭春林 2008 物理学报 **57** 2374]
- [15] Ceder G, Chiang Y M, Sadoway D R, Aydinol M K, Jang Y I, Huang B 1998 *Nature* **392** 694
- [16] Courtney I A, Tse J S, Mao O, Hafner J, Dahn J R 1998 *Phys. Rev. B* **58** 15583
- [17] Kganyago K R, Ngoepe P E 2003 *Phys. Rev. B* **68** 205111
- [18] Hou X H, Hu S J, Li W S, Ru Q, Yu H W, Huang Z W 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3422
- [19] Ouyang C Y, Shi S Q, Wang Z X, Huang X J, Chen L Q 2004 *Phys. Rev. B* **69** 104303
- [20] Shi S Q, Zhang H, Ke X Z, Ouyang C Y, Lei M S, Chen L Q 2009 *Phys. Lett. A* **373** 4096
- [21] Shi S Q, Ouyang C Y, Xiong Z H, Liu L J, Wang Z X, Li H, Wang D S, Chen L Q, Huang X J 2005 *Phys. Rev. B* **71** 144404
- [22] Ouyang C Y, Shi S Q, Wang Z X, Li H, Huang X J, Chen L Q 2004 *J. Phys.: Condens. Matter* **16** 2265
- [23] Wang D Y, Li H, Shi S Q, Huang X J, Chen L Q 2005 *Electrochim. Acta* **50** 2955
- [24] Ouyang C Y, Du Y L, Shi S Q, Lei M S 2009 *Phys. Lett. A* **373** 2796
- [25] Shi S Q, Wang D S, Meng S, Chen L Q, Huang X J 2003 *Phys. Rev. B* **67** 115130
- [26] Shi S Q, Ouyang C Y, Wang D S, Chen L Q, Huang X J 2003 *Solid State Commun.* **126** 531
- [27] Ouyang C Y, Shi S Q, Wang Z X, Huang X J, Chen L Q 2004 *Solid State Commun.* **130** 501
- [28] Ouyang C Y, Du Y L, Shi S Q, Lei M S 2009 *Phys. Lett. A* **373** 2796
- [29] Ru Q, Tian Q, Hu S J, Zhao L Z 2011 *Int. J. Miner. Metall. Mater.* **18** 216
- [30] Ru Q, Peng W, Zhang Z W 2011 *Rare Metals* **30** 1
- [31] Lee J W, Anguchamy Y K, Popov B N 2006 *J. Power Sources* **162** 1395
- [32] Liu H Y, Zhu Z Z, Yang Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5182 (in Chinese) [刘慧英, 朱梓忠, 杨勇 2008 物理学报 **57** 5182]
- [33] 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]
- [34] Kropf A J, Tostmann H, Johnson C S, Vaughey J T, Thackeray M M 2001 *Electrochem. Commun.* **3** 244

The investigation of lithium insertion mechanism for Sn_3InSb_4 alloy based on first-principle calculation*

Ru Qiang[†] Li Yan-Ling Hu She-Jun Peng Wei Zhang Zhi-Wen

(Laboratory of Quantum Information Technology, School of Physics and Telecommunication Engineering, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

(Received 21 April 2011; revised manuscript received 15 June 2011)

Abstract

The mechanism of Li insertion into Sn_3InSb_4 alloy is investigated by means of the first-principle plane-wave pseudo-potential method. The lithium intercalation formation, the theoretical capacity, the volume expansion ratio and the electronic structures are calculated. In the intercalation process, lithium atoms firstly fill the interstitial sites, and then lithium atoms continue to replace the metal atoms. Large expansion ratio from 11.74% to 43.40% would lead to the bad cycle stability for Sn_3InSb_4 alloy as the lithium battery electrode material. The conduct electricity is improved with lithium content increasing, then the conduct electricity decreases with interstitial sites being filled with lithium atoms and Sn-replacement reaction occurring.

Keywords: Sn_3InSb_4 , first-principle, lithium ion battery, cathode

PACS: 82.47.Aa, 63.20.dk, 71.20.-b

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51101062), the Educational Commission of Guangdong Province, China (Grant No. C10179), and the Science and Technology Project of Guangzhou City, China (Grant No. 11C52090680).

[†] E-mail: rq7702@yeah.net