

# Ge-S/F 共掺杂对 $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}$ ) 晶体结构和性能影响的理论研究\*

郭厦蕾<sup>1)</sup> 侯育花<sup>1)†</sup> 郑寿红<sup>1)</sup> 黄有林<sup>1)</sup> 陶小马<sup>2)</sup>

1) (南昌航空大学材料科学与工程学院, 南昌 330063)

2) (广西大学物理科学与技术学院, 南宁 530004)

(2022 年 3 月 16 日收到; 2022 年 5 月 5 日收到修改稿)

基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势法, 结合广义梯度近似 (GGA +  $U$ ), 系统研究了 Ge-S/F 共掺杂对  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}$ ) 晶体结构稳定性和电化学性能的影响. 计算结果表明 Ge-S/F 共掺杂  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}$ ) 体系在脱锂过程中均会发生 Li 和  $M$  的位置交换, 与  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}$ ) 相比, 掺杂体系具有更好的韧性, 且锂离子在掺杂体系中更容易迁移. 同时发生了位置交换的掺杂体系结构在脱锂过程中大多更为稳定, 尤其是  $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{S}_{0.5}$  在整个脱锂过程中体积变化均很小, 说明其具有良好的结构循环稳定性. 此外, Ge-S/F 共掺杂均降低了  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}$ ) 的理论平均脱嵌电压. 结合态密度图和磁矩结果分析表明, Ge-S/F 共掺杂可以提高  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  的导电性和延缓  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  体系中 Jahn-Teller 效应的出现, 有利于提高  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  的结构循环稳定性. 同时, 共掺杂不仅提高了  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  的导电性, 也有利于  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  体系脱出更多的  $\text{Li}^+$ , 特别是 Ge-F 共掺杂体系有望实现完全脱锂.

**关键词:** 第一性原理计算,  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}$ ), 位置交换, 电化学性能

**PACS:** 82.45.Fk, 82.75.Fq, 31.15.A-, 82.30.Hk

**DOI:** 10.7498/aps.71.20220473

## 1 引言

$\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}$ ) 锂离子电池正极材料因具有结构稳定、理论比容量高、对环境友好等特点成为研究热点<sup>[1-3]</sup>. 但是, 较低的电导率<sup>[4]</sup>和脱锂过程中产生的  $\text{Mn}^{3+}$  3d 轨道电子的不均匀占据, 会引起 Jahn-Teller 畸变, 导致  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  较差的循环稳定性<sup>[5,6]</sup>, 此外,  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  实际放电容量较低<sup>[7]</sup>和平均脱嵌电压较高<sup>[8]</sup>, 以上这些缺点并不利于  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}$ ) 锂离子电池正极材料的推广应用.

为了提高  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}$ ) 电池正极

材料的性能, 研究人员进行了大量的研究. Wang 等<sup>[9]</sup>结合实验和理论计算研究  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}/\text{rGO}$  中双位点镁掺杂, 结果表明  $\text{Li}_{1.98}\text{Mg}_{0.02}\text{Mn}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{SiO}_4/\text{C}/\text{rGO}$  材料具有 258  $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$  的高初始放电容量, 100 次循环后容量保持率高达 90.3%. Ma 等<sup>[10]</sup>使用微波辅助溶胶-凝胶法合成了  $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{SiO}_4@C$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ) 纳米粒子, 研究表明  $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.07}\text{Ce}_{0.03}\text{SiO}_4@C$  性能较好, 其初始放电比容量达 210.5  $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ , 同时具有优异的结构循环稳定性和倍率性能、较高的  $\text{Li}^+$  扩散系数和较小的电荷转移电阻. Wang 等<sup>[11]</sup>研究发现 Sn(II) 和 Sn(IV) 分别在  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  纳米晶体的 Fe 和 Si 位上进行共掺杂不仅能够提高体系的电导率, 而且还增加了锂离子

\* 江西省重点研发计划 (批准号 20192ACB50020)、江西省自然科学基金 (批准号: 20202BABL204022) 和江西省研究生创新基金 (批准号: YC2021-S657) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [hyhhy1@163.com](mailto:hyhhy1@163.com)

子的扩散系数,同时还有效降低了平均脱锂电压,有利于从体系中脱出更多的锂离子. Li 等<sup>[12]</sup>系统研究了 Mn 和 Al 共掺杂  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$  材料的电化学性能,结果表明  $(\text{Li}_2\text{Fe}_{0.75}\text{Mn}_{0.2}\text{Al}_{0.05}\text{SiO}_4)$  的初始放电容量为  $159.3 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ , 50 次循环后容量保持率达到 78%,有效提高了系统的结构循环稳定性. 密度泛函理论研究表明, S 掺杂可以提高  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  正极材料的延展性,且有利于提高  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  的比容量和结构循环性能<sup>[13]</sup>. Singh 等<sup>[14]</sup>研究发现 Cl 掺杂可以增加  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  的电导率并降低脱嵌电压. Nyttén 等<sup>[15]</sup>研究发现在脱锂过程中  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  电压会从 3.1 V 下降到 2.8 V,这是由于在脱嵌  $\text{Li}^+$  过程中 Li 和 Fe 离子之间的位置交换 (SE) 引起的.

课题组前期研究发现, Ge, S 和 F 分别掺杂  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4 (M = \text{Mn, Fe})$  可以在一定程度上提高体系的结构循环稳定性和电化学性能<sup>[16–18]</sup>. 为了全面考察掺杂对体系性能的影响,本文结合前期研究结果,系统地研究了 Ge-S/F 共掺杂对  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4 (M = \text{Mn, Fe})$  晶体结构和电化学性能的影响,重点讨论了 Li 和 M 位置交换情况,并深入探讨了在脱锂过程中电荷的补偿细节. 以期通过共掺杂获得性能更优异的  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4 (M = \text{Mn, Fe})$  锂离子正极材料.

## 2 计算方法和晶体结构

### 2.1 计算方法

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算软件 VASP (vienna *ab initio* simulation package)<sup>[19,20]</sup> 软件包进行计算. 波函数用平面波基函数展开,交换关联能选取 GGA 近似下的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerho) 形式<sup>[21]</sup>, 势函数选 PAW 势<sup>[22]</sup>, 平面波截断能取为 500 eV, 布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack 方法生成  $K$  点为  $9 \times 9 \times 9$  的网格<sup>[23]</sup>. 考虑 Mn 和 Fe 的局域 3d 电子之间强的库仑相互作用,采用 Hubbard 参数进行校正<sup>[24]</sup>, Mn 和 Fe 的  $U_{\text{eff}} = U - J$  值分别为 4.5 和 4.0 eV<sup>[15,16]</sup>. 每一个晶体结构都进行了优化,直至每个原子的力收敛到  $0.01 \text{ eV}/\text{\AA}$  以下时,此外,所有计算均在自旋极化条件下进行.

### 2.2 晶体结构

本文主要针对空间群为  $Pmn2_1$  的  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$

( $M = \text{Mn, Fe}$ ) 进行研究<sup>[13,25–27]</sup>. 通过一系列测试,确定了 Ge-S/F 共掺杂的最佳位置、脱锂顺序以及脱锂过程中 Li/M(Ge) 离子的位置交换情况. 通过计算能量结果发现, Li-M 位置交换的  $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{R}_{0.5} (R = \text{S, F})$  晶体结构能量比未发生位置交换的低 1.430 和 0.252 eV, 同时  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{R}_{0.5} (R = \text{S, F})$  体系结构的能量差分别为 0.010 和 0.405 eV, 表明  $\text{Li}_2\text{M}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{R}_{0.5} (M = \text{Mn, Fe}; R = \text{S, F})$  体系在脱锂过程均发生了 Li 和 M 的位置交换. 发生位置交换的  $\text{LiM}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{R}_{0.5} (M = \text{Mn, Fe}; R = \text{S, F})$  的晶胞结构如图 1 所示.

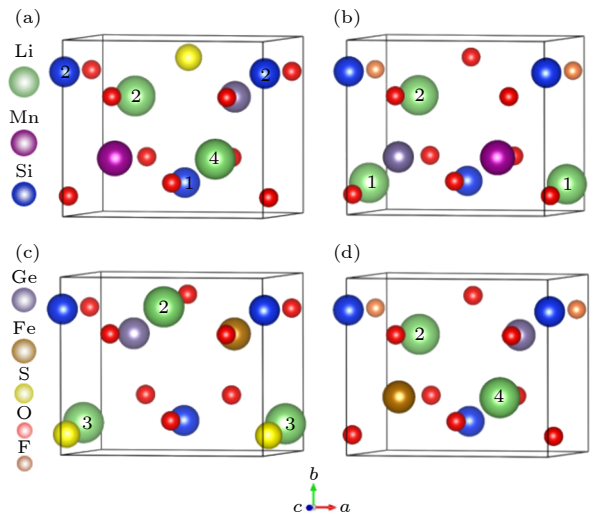


图 1 (a) 位置交换的  $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{S}_{0.5}$  的晶胞结构; (b) 位置交换的  $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{F}_{0.5}$ ; (c) 位置交换的  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{S}_{0.5}$ ; (d) 位置交换的  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{F}_{0.5}$ .  
Fig. 1. Crystal cell structure of (a) site exchange  $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{S}_{0.5}$ , (b) site exchange  $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{F}_{0.5}$ , (c) site exchange  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{S}_{0.5}$ , (d) site exchange  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{F}_{0.5}$ .

## 3 结果与讨论

### 3.1 $\text{Li}_2\text{M}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{R}_{0.5} (M = \text{Mn, Fe}; R = \text{S, F})$ 结构稳定性和力学性能

弹性常数的特征值和  $\text{Li}_2\text{M}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{R}_{0.5} (M = \text{Mn, Fe}; R = \text{S, F})$  体系的形成能可以作为判断结构稳定性的依据, 本文分别计算了 Ge-S/F 共掺杂  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4 (M = \text{Mn, Fe})$  的弹性常数和形成能, 如表 1 所列. 一般来说, 体系的弹性常数特征值为正, 且形成能为负, 则表明体系结构是稳定的<sup>[28,29]</sup>. 从表 1 可以得出,  $\text{Li}_2\text{M}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{R}_{0.5} (M = \text{Mn, Fe}; R = \text{S, F})$  体系晶体结构都是稳定存在的.

表 1  $\text{Li}_2\text{M}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{R}_{0.5}$  ( $M = \text{Mn, Fe}$ ;  $R = \text{S, F}$ ) 的弹性常数矩阵的特征值和形成能 ( $\Delta E_f$ )Table 1. The eigenvalues of the elastic constant matrix and formation energy ( $\Delta E_f$ ) of  $\text{Li}_2\text{M}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{R}_{0.5}$  ( $M = \text{Mn, Fe}$ ;  $R = \text{S, F}$ ).

	Mn-S	Mn-F	Fe-S	Fe-F
特征值	12.00	23.56	16.17	13.52
	19.08	28.85	20.12	22.87
	29.87	37.69	20.76	36.42
	37.22	53.05	39.82	53.41
	62.41	73.17	53.52	68.55
	207.87	209.12	222.90	225.26
$\Delta E_f/\text{eV}$	-17.39	-17.88	-17.02	-17.30

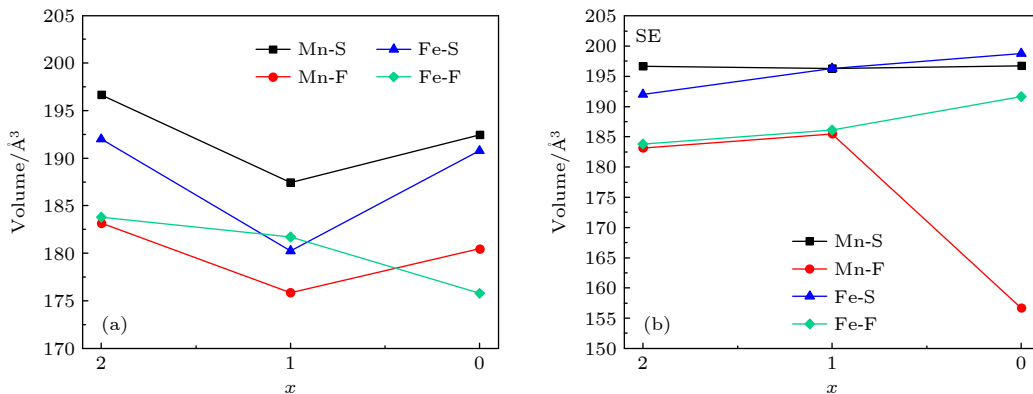
为了详细描述  $\text{Li}_2\text{M}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{R}_{0.5}$  ( $M = \text{Mn, Fe}$ ;  $R = \text{S, F}$ ) 的力学性能, 分别计算了体积模量  $B$ 、杨氏模量  $E$ 、剪切模量  $G$ 、模量比  $B/G$ 、德拜温度  $\theta_D$  和泊松比  $\nu$ , 具体计算方法和公式参考了文献 [13, 30, 31], 计算结果如表 2 所列. 模量比  $B/G$  和泊松比  $\nu$  可以一定程度反映材料的韧性和脆性, 判断标准分别为 1.75 和 0.3, 即当材料的模量比数值大于 1.75 且泊松比接近 0.3 时, 说明材料具有较好的延展性 [32,33]. 从表 2 可以看出,  $\text{Li}_2\text{M}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{R}_{0.5}$  ( $M = \text{Mn, Fe}$ ;  $R = \text{S, F}$ ) 体系的  $B/G$  均大于 1.75, 且  $\nu$  接近 0.3, 表明 Ge-S/F 共掺杂体系具有良好的韧性. 此外, 如果材料的杨氏模量和德拜温度较小, 则说明锂离子更容易在结构中进行迁移 [13]. 与  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  ( $M = \text{Mn, Fe}$ ) 相比 [34],  $\text{Li}_2\text{M}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{R}_{0.5}$  ( $M = \text{Mn, Fe}$ ;  $R = \text{S, F}$ ) 体系具有更小的杨氏模量和德拜温度, 说明 Ge-S/F 共掺杂可以促进锂离子的迁移.

表 2 计算的  $\text{Li}_2\text{M}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{R}_{0.5}$  体积模量  $B$ 、剪切模量  $G$ 、模量比  $B/G$ 、泊松比  $\nu$ 、杨氏模量  $E$  和德拜温度  $\theta_D$  ( $M = \text{Mn, Fe}$ ;  $R = \text{S, F}$ )Table 2. Calculated bulk modulus  $B$ , shear modulus  $G$ , modulus ratio  $B/G$ , Poisson's ratio  $\nu$ , Young's modulus  $E$  and Debye temperature  $\theta_D$  of  $\text{Li}_2\text{M}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{R}_{0.5}$  ( $M = \text{Mn, Fe}$ ;  $R = \text{S, F}$ ).

	$B/\text{GPa}$	$G/\text{GPa}$	$B/G$	$\nu$	$E/\text{GPa}$	$\theta_D/\text{K}$
$\text{Li}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{S}_{0.5}$	56.06	21.52	2.60	0.33	57.24	387
$\text{Li}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{F}_{0.5}$	67.03	30.37	2.21	0.30	79.15	462
$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{S}_{0.5}$	63.91	21.15	3.02	0.35	57.15	383
$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{F}_{0.5}$	68.85	25.65	2.68	0.33	68.45	426

### 3.2 $\text{Li}_x\text{M}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{R}_{0.5}$ ( $M = \text{Mn, Fe}$ ; $R = \text{S, F}$ ; $x = 0, 1, 2$ ) 的晶体结构参数

为了明晰掺杂体系在脱锂过程中的体积变化情况, 分别计算了初始和位置交换的  $\text{Li}_x\text{M}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{R}_{0.5}$  ( $M = \text{Mn, Fe}$ ;  $R = \text{S, F}$ ;  $x = 0, 1, 2$ ) 晶胞的体积, 如图 2 所示. 从图 2(a) 可知, 对于初始体系来说,  $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{R}_{0.5}$  ( $R = \text{S, F}$ ) 和  $\text{Mn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{R}_{0.5}$  ( $R = \text{S, F}$ ) 的体积相比  $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{R}_{0.5}$  ( $R = \text{S, F}$ ) 均发生了收缩, 且  $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{R}_{0.5}$  ( $R = \text{S, F}$ ) 体积收缩率分别为 4.69% 和 3.99%,  $\text{Mn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{R}_{0.5}$  ( $R = \text{S, F}$ ) 的体积收缩率分别为 2.14% 和 1.47%. 与  $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{R}_{0.5}$  ( $R = \text{S, F}$ ) 相比, 当从每单位分子式中脱去第一个锂离子时, 体系的体积分别收缩了 6.12% 和 1.13%, 当锂离子完全脱出时, 体积分别收缩了 0.64% 和 4.35%.

图 2 (a) 初始  $\text{Li}_x\text{M}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{R}_{0.5}$  ( $M = \text{Mn, Fe}$ ;  $R = \text{S, F}$ ;  $x = 0, 1, 2$ ) 的晶胞体积; (b) 发生位置交换  $\text{Li}_x\text{M}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{R}_{0.5}$  ( $M = \text{Mn, Fe}$ ;  $R = \text{S, F}$ ;  $x = 0, 1, 2$ ) 的晶胞体积Fig. 2. (a) The unit cell volume of initial  $\text{Li}_x\text{M}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{R}_{0.5}$  ( $M = \text{Mn, Fe}$ ;  $R = \text{S, F}$ ;  $x = 0, 1, 2$ ); (b) the unit cell volume of site exchange  $\text{Li}_x\text{M}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{R}_{0.5}$  ( $M = \text{Mn, Fe}$ ;  $R = \text{S, F}$ ;  $x = 0, 1, 2$ ).

从图 2(b) 可知, 对于位置交换体系,  $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{S}_{0.5}$  与  $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{F}_{0.5}$  的体积变化率分别是  $-0.18\%$  和  $1.26\%$ , 当  $\text{Li}^+$  完全脱出时, 体系的体积变化率分别为  $0.04\%$  和  $-14.45\%$ . 与  $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{R}_{0.5}$  ( $\text{R} = \text{S}, \text{F}$ ) 相比,  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{R}_{0.5}$  ( $\text{R} = \text{S}, \text{F}$ ) 发生了体积膨胀, 且变化率分别为  $2.22\%$  和  $1.27\%$ , 同时  $\text{Fe}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{R}_{0.5}$  ( $\text{R} = \text{S}, \text{F}$ ) 的体积分别膨胀了  $3.53\%$  和  $4.28\%$ . 综合以上分析, 除  $\text{Mn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{F}_{0.5}$  体积收缩较大外, 在脱锂过程中, 位置交换体系的体积变化比初始体系更稳定, 尤其是发生位置交换  $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{S}_{0.5}$ , 说明 Ge-S/F 共掺杂有效地提高了  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  的结构循环稳定性.

为了详细分析掺杂体系在脱锂过程中的结构参数变化情况, 图 3 和表 3 分别给出了初始和发

生 M-Li 位置交换的  $\text{Li}_x\text{M}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{R}_{0.5}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$ ;  $\text{R} = \text{S}, \text{F}$ ;  $x = 0, 1, 2$ ) 体系在脱锂过程中晶格常数和  $\text{M}(\text{Ge}, \text{Si})-\text{O}$  平均键长的变化情况. 由图 3 可知, 初始体系的晶格常数  $a$  在脱锂过程中逐渐减小, 这是由于  $\text{M}$  和  $\text{Ge}$  离子在脱锂过程中参与了电荷补偿并氧化成更高的价态, 造成  $\text{M}(\text{Ge})-\text{O}$  键长缩短<sup>[35]</sup>. 初始体系的晶格常数  $b$  随着锂离子的脱出而增加, 这是因为在  $\text{Li}^+$  的脱出过程中, 由于沿  $b$  轴方向的原子之间键长变化和  $[\text{LiO}_4]$  四面体层对其相邻的  $[\text{Mn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_4]$  四面体层之间的束缚作用变化, 两方面原因导致体系晶格常数  $b$  的变化. 此外, 由表 3 可知,  $\text{Fe}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{F}_{0.5}$  的晶格常数  $b$  减小, 这是由沿  $b$  轴形成的 Ge-F 键的长度缩短导致的. 随着  $\text{Li}^+$  的脱出, 初始体系的晶格常数  $c$  发生不规则变化, 主要原因是

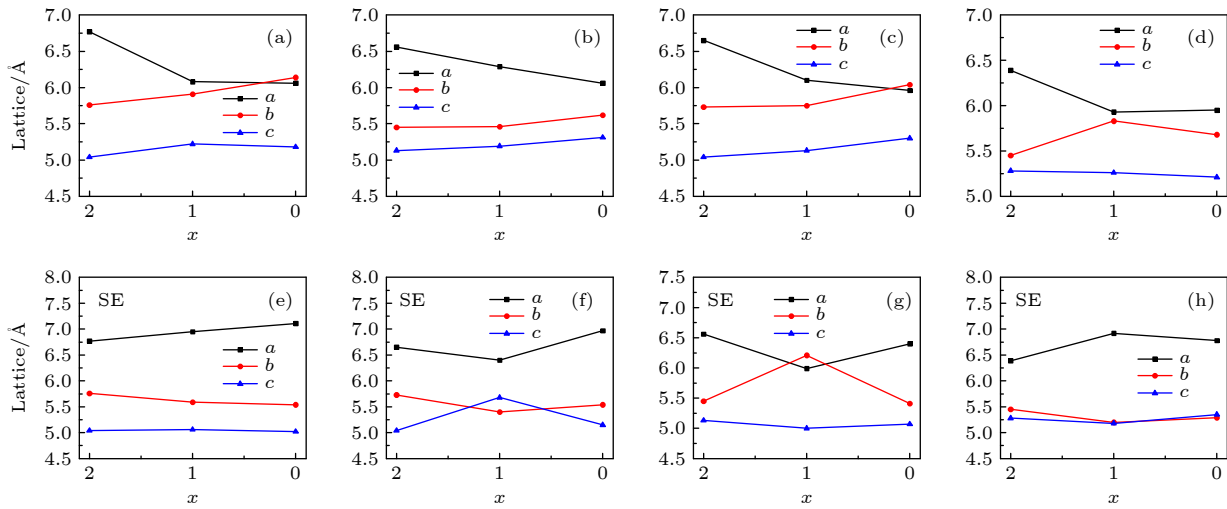


图 3 初始和位置交换  $\text{Li}_x\text{M}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{R}_{0.5}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$ ;  $\text{R} = \text{S}, \text{F}$ ;  $x = 0, 1, 2$ ) 的晶格常数

Fig. 3. Lattice parameters of initial and site exchange  $\text{Li}_x\text{M}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{R}_{0.5}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$ ;  $\text{R} = \text{S}, \text{F}$ ;  $x = 0, 1, 2$ ).

表 3 位置交换的  $\text{Li}_x\text{M}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{R}_{0.5}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$ ;  $\text{R} = \text{S}, \text{F}$ ;  $x = 0, 1$ ) 的平均键长 (单位: Å)

Table 3. The average bond length (in Å) of  $\text{Li}_x\text{M}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{R}_{0.5}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$ ;  $\text{R} = \text{S}, \text{F}$ ;  $x = 0, 1$ ) with the site exchange case.

	M—O	M—R	Ge—O	Ge—R	Si1—O	Si1—R	Si2—O	Si2—R
Mn—S ( $x = 2$ )	2.220	2.473	2.216	—	1.638	2.156	1.667	—
Mn—S ( $x = 1$ :SE)	2.092	—	1.810	2.196	1.633	2.178	1.657	—
Mn—S ( $x = 0$ :SE)	1.826	—	1.794	2.200	1.644	2.131	1.639	—
Mn—F ( $x = 2$ )	2.108	—	2.163	2.892	1.656	—	1.644	1.725
Mn—F ( $x = 1$ :SE)	2.010	—	1.863	—	1.656	—	1.624	1.658
Mn—F ( $x = 0$ :SE)	1.938	—	1.817	—	1.628	—	1.708	1.666
Fe—S ( $x = 2$ )	2.146	2.450	2.214	—	1.666	—	1.642	2.137
Fe—S ( $x = 1$ :SE)	1.982	2.350	1.804	—	1.654	—	1.703	2.057
Fe—S ( $x = 0$ :SE)	1.852	—	1.784	2.239	1.639	—	1.626	2.179
Fe—F ( $x = 2$ )	2.058	—	2.180	2.396	1.658	—	1.647	2.646
Fe—F ( $x = 1$ :SE)	1.900	—	1.975	2.793	1.651	—	1.626	1.661
Fe—F ( $x = 0$ :SE)	1.863	—	1.755	1.983	1.644	—	1.612	1.817



体系中键长的缩短或增加以及受沿  $c$  轴方向形成的  $[M_{0.5}Ge_{0.5}SiO_{3.5}R_{0.5}]$  四面体层褶皱变化造成的<sup>[29]</sup>. 随着 Li 和  $M$  离子的位置交换, 改变了晶体中原子本来的位置从而引起晶格中键长和相应的四面体位置变化, 从而改变了体系的晶格常数变化趋势.

脱锂过程中阳离子的键长、键价和 BVS 变化可用于分析阳离子参与电荷补偿情况, 如当阳离子价态增加时, 键长会缩短, BVS 会增加<sup>[16,36–38]</sup>. 为了有针对性地说明键长和键价的变化情况和关系, 表 4 列出了发生位置交换  $Li_xM_{0.5}Ge_{0.5}SiO_{3.5}R_{0.5}$  ( $M = Mn, Fe$ ;  $R = S, F$ ;  $x = 0, 1, 2$ ) 系统中  $M$  ( $Ge, Si$ )—O 的键价和. 结合表 3 和表 4 的数据分析可知, 由于  $Ge-S(F)$  共掺杂原子半径不同,  $Li_2MSiO_4$  ( $M = Mn, Fe$ ) 体系中的  $[MSiO_4]$  四面体发生了一定程度的畸变, 其中  $Si-O$  的平均键长和  $Si$  离子的 BVS 变化不大, 说明  $Si$  离子在  $Li^+$  脱出过程中没有提供电荷补偿. 随着  $Li^+$  的脱出, 相应的  $M-O$  和  $Ge-O$  的平均键长减小,  $M$  和  $Ge$  离子的 BVS 增加, 如在  $Li_xMn_{0.5}Ge_{0.5}SiO_{3.5}S_{0.5}$  体系中, 随着锂离子的脱出,  $Mn-O$  键长从 2.220 Å 分别减小到 2.092 和 1.826 Å, 其 BVS 从 1.42 分别增加至 1.77 和 3.35, 同时  $Ge-O$  键从 2.216 Å 分别减小至 1.810 和 1.794 Å, 其 BVS 从 1.23 分别增加至 3.60 和 3.70. 由数据可知, 从  $Li_xMn_{0.5}Ge_{0.5}SiO_{3.5}S_{0.5}$  单位公式中脱去一个锂离子时,  $Mn-O$  键长和 BVS 变化不大, 而  $Ge-O$  的变化较大, 说明主要由  $Ge$  离子提供电荷补偿. 当完全脱去锂离子时,  $Mn-O$  键长和 BVS 变化较大, 而  $Ge-O$  的变化不大, 说明主要由  $Mn$  离子提供电荷补偿,  $Mn$  离子由 +2 价变

成 +3 价. 通过以上分析可知,  $M$  和  $Ge$  离子均参与了脱锂过程中的电荷补偿, 电荷补偿的详细分析将在电子结构部分给出.

表 4 位置交换的  $Li_xM_{0.5}Ge_{0.5}SiO_{3.5}R_{0.5}$  中 ( $M = Mn, Fe$ ;  $R = S, F$ ;  $x = 0, 1$ ),  $Ge$  和  $Si$  的键价和 BVS

Table 4. Bond-valence sums (BVS) of  $M$  ( $M = Mn, Fe$ ),  $Ge$  and  $Si$  in  $Li_xM_{0.5}Ge_{0.5}SiO_{3.5}R_{0.5}$  ( $M = Mn, Fe$ ;  $R = S, F$ ;  $x = 0, 1$ ) with site exchange case.

	$M$	$Ge$	$Si1$	$Si2$
$Mn-S$ ( $x = 2$ )	1.42	1.23	3.81	3.56
$Mn-S$ ( $x = 1:SE$ )	1.77	3.60	3.81	3.68
$Mn-S$ ( $x = 0:SE$ )	3.35	3.70	3.83	3.85
$Mn-F$ ( $x = 2$ )	1.70	1.01	3.67	3.52
$Mn-F$ ( $x = 1:SE$ )	2.28	2.20	3.70	3.82
$Mn-F$ ( $x = 0:SE$ )	2.50	3.35	3.96	3.21
$Fe-S$ ( $x = 2$ )	1.44	1.18	3.57	3.83
$Fe-S$ ( $x = 1:SE$ )	2.14	3.45	3.72	3.67
$Fe-S$ ( $x = 0:SE$ )	3.12	3.66	3.85	3.85
$Fe-F$ ( $x = 2$ )	1.68	1.08	3.65	2.88
$Fe-F$ ( $x = 1:SE$ )	2.74	1.67	3.72	3.78
$Fe-F$ ( $x = 0:SE$ )	3.02	3.37	3.82	3.65

### 3.3 理论平均脱嵌电压

为了阐明共掺杂对  $Li_2MSiO_4$  ( $M = Mn, Fe$ ) 体系的理论平均脱嵌电压的影响, 详细计算了相关体系的理论平均脱嵌电压, 计算公式在文献<sup>[15]</sup>中有详细描述, 计算结果如图 4 所示. 从图 4(a) 可以看出, 在  $Li_2Mn_{0.5}Ge_{0.5}SiO_{3.5}R_{0.5}$  ( $R = S, F$ ) 体系中, 当发生一次脱锂时, 初始体系的脱嵌电压分别为 2.60 和 2.08 V, 与初始系统相比, 位置交换系统的电压分别降低了 0.71 和 0.13 V. 当完全脱锂时,

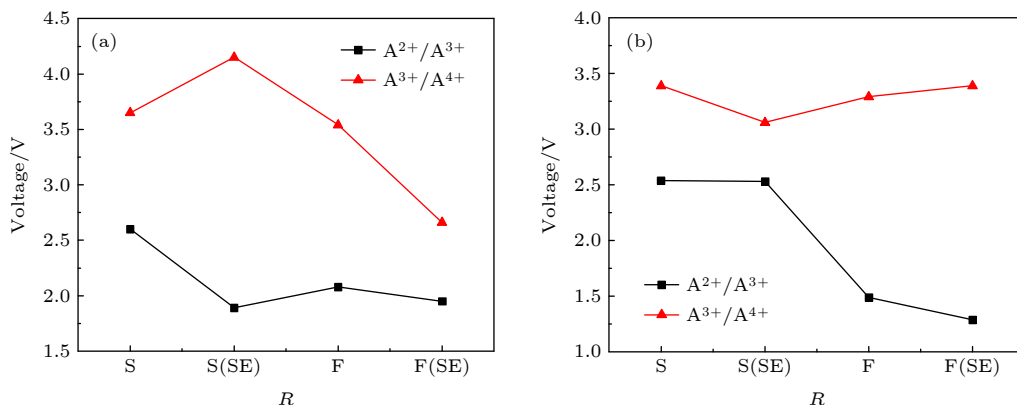


图 4 (a) 初始和位置交换  $Li_2Mn_{0.5}Ge_{0.5}SiO_{3.5}R_{0.5}$  的平均脱嵌电压 ( $R = S, F$ ); (b) 初始和位置交换  $Li_2Fe_{0.5}Ge_{0.5}SiO_{3.5}R_{0.5}$  的平均脱嵌电压 ( $R = S, F$ )

Fig. 4. (a) Average deintercalation voltage of initial and site exchange  $Li_2Mn_{0.5}Ge_{0.5}SiO_{3.5}R_{0.5}$  ( $R = S, F$ ); (b) average deintercalation voltage of initial and site exchange  $Li_2Fe_{0.5}Ge_{0.5}SiO_{3.5}R_{0.5}$  ( $R = S, F$ ).

初始体系的脱嵌电压分别为 3.65 和 3.54 V, 位置交换体系的电压分别为 4.15 和 2.66 V. 对于  $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{R}_{0.5}$  ( $R = \text{S}, \text{F}$ ) 体系, 当第一个  $\text{Li}^+$  脱出时, 初始系统的脱嵌电压分别为 2.54 和 1.49 V, 与初始系统相比, 位置交换系统的电压分别降低了 0.01 和 0.20 V. 当  $\text{Li}^+$  完全脱去时, 初始系统电压为 3.39 和 3.29 V, 而位置交换系统电压分别为 3.06 和 3.39 V. 综合以上分析可知, 一次脱锂过程中各体系的电压因 Li 和  $M$  离子的位置交换而降低. 此外,  $\text{Li}_2\text{M}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{R}_{0.5}$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}; R = \text{S}, \text{F}$ ) 体系在  $\text{Li}^+$  完全脱出时具有较低的脱嵌电压, 表明 Ge-S(F) 共掺杂有助于  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}$ ) 体系中锂离子的脱出.

### 3.4 $\text{Li}_x\text{M}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{R}_{0.5}$ ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}; R = \text{S}, \text{F}; x = 0, 1, 2$ ) 的电子结构

通过态密度图可以分析材料的导电性, 同时结合磁矩结果明晰离子参与电荷补偿的情况. 本文分别计算了  $\text{Li}_x\text{M}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{R}_{0.5}$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}; R = \text{S}, \text{F}; x = 0, 1, 2$ ) 的总态密度和分波态密度

(TDOS 和 PDOS), 同时给出了  $\text{Li}_x\text{M}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{S}_{0.5}$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}; R = \text{S}, \text{F}; x = 0, 1, 2$ ) 体系中  $M$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}$ ) 离子的磁矩和相应的氧化价态, 如表 5 所列.

图 5 为  $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{S}_{0.5}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) 在初始和发生位置交换情况下的 TDOS 和 PDOS. 从图 5(a), (c) 可以看出,  $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{S}_{0.5}$  的带隙为 2.74 eV, 显示出半导体特性. 随着锂离子的脱出, 体系的带隙值在逐渐减小. 当每个单位分子式中脱去一个  $\text{Li}^+$  时, 初始和发生位置交换体系的带隙分别为 0.63 和 2.66 eV, 当  $\text{Li}^+$  完全脱出后, 初始体系呈现半金属性质, 而发生位置交换的体系具有 0.17 eV 的带隙宽度.

由表 5 和图 5(a), (b) 可以看出, 在初始  $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{S}_{0.5}$  体系中, Ge 离子 4s 轨道的占据态变为未占据态, 而 Mn 离子的磁矩和态密度却没有发生太大的变化, 说明在一次脱锂时, 主要的电荷补偿由 Ge 离子提供, 且其价态从 +2 变为 +4. 初始  $\text{Mn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{S}_{0.5}$  体系的 Mn, O 和 S 离子存在一些未占据态, Mn 离子的磁矩变为  $3.78\mu_B$ , 表明

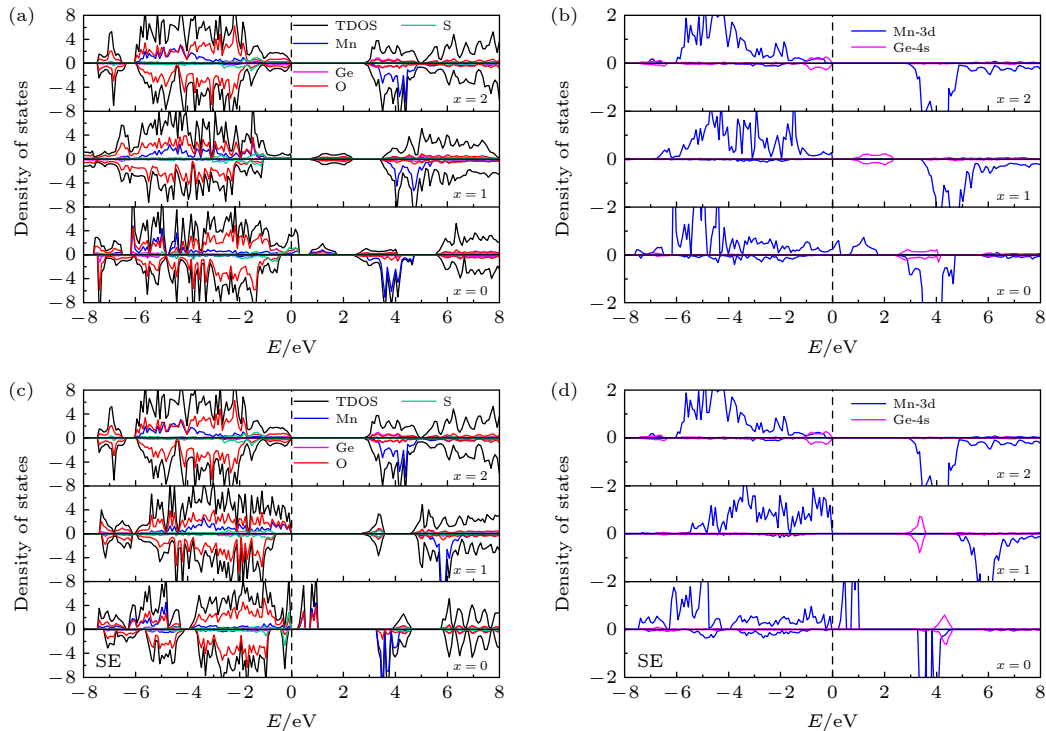


图 5 (a) 初始  $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{S}_{0.5}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) 的 TDOS 和 PDOS; (b) 初始  $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{S}_{0.5}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) 中 Mn 和 Ge 的 PDOS; (c) 位置交换  $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{S}_{0.5}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) 的 TDOS 和 PDOS; (d) Mn 和 Ge 在位置交换  $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{S}_{0.5}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) 中的 PDOS

Fig. 5. (a) TDOS and PDOS of initial  $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{S}_{0.5}$  ( $x = 0, 1, 2$ ); (b) PDOS of Mn and Ge in initial  $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{S}_{0.5}$  ( $x = 0, 1, 2$ ); (c) TDOS and PDOS of site exchange  $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{S}_{0.5}$  ( $x = 0, 1, 2$ ); (d) PDOS of Mn and Ge in site exchange  $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{S}_{0.5}$  ( $x = 0, 1, 2$ ).

表 5 初始和位点交换情况下  $M$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}$ ) 离子的磁矩 ( $\mu_B$ ) 和氧化态

 Table 5. Magnetic moment (in  $\mu_B$ ) and oxidation state of  $M$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}$ ) ions in the case of initial and site exchange.

结构	磁矩 $M(\text{初始})/$ $M(\text{位置交换})$	氧化态 $M(\text{初始})/$ $M(\text{位置交换})$
Mn—S ( $x = 2$ )	4.64/4.64	+2(3d <sup>5</sup> )/+2(3d <sup>5</sup> )
Mn—S ( $x = 1$ )	4.61/4.65	+2(3d <sup>5</sup> )/+2(3d <sup>5</sup> )
Mn—S ( $x = 0$ )	3.78/3.41	+ (3 + $\delta$ )(3d <sup>(4-<math>\delta</math>)</sup> )/ + (3 + $\varphi$ )(3d <sup>(4-<math>\varphi</math>)</sup> )
Mn—F ( $x = 2$ )	4.65/4.65	+2(3d <sup>5</sup> )/+2(3d <sup>5</sup> )
Mn—F ( $x = 1$ )	4.64/4.17	+2(3d <sup>5</sup> )/ + (2 + $\alpha$ )(3d <sup>(5-<math>\alpha</math>)</sup> )
Mn—F ( $x = 0$ )	3.87/3.98	+3(3d <sup>4</sup> )/+3(3d <sup>4</sup> )
Fe—S ( $x = 2$ )	3.73/3.73	+2(3d <sup>6</sup> )/+2(3d <sup>6</sup> )
Fe—S ( $x = 1$ )	3.71/3.68	+2(3d <sup>6</sup> )/+2(3d <sup>6</sup> )
Fe—S ( $x = 0$ )	4.02/4.14	+ (3 + $\tau$ )(3d <sup>(5-<math>\tau</math>)</sup> )/ + (3 + $\psi$ )(3d <sup>(5-<math>\psi</math>)</sup> )
Fe—F ( $x = 2$ )	3.73/3.73	+2(3d <sup>6</sup> )/+2(3d <sup>6</sup> )
Fe—F ( $x = 1$ )	4.23/4.23	+3(3d <sup>5</sup> )/+3(3d <sup>5</sup> )
Fe—F ( $x = 0$ )	4.25/4.26	+3(3d <sup>5</sup> )/+3(3d <sup>5</sup> )

在完全脱锂过程中, Mn, O 和 S 离子提供电子并参与电荷补偿, Mn 离子从 +2(3d<sup>5</sup>) 价变为 + (3 +  $\delta$ )(3d<sup>(4- $\delta$ )</sup>) 价. 由表 5 和图 5(c), (d) 可知, 在第一次脱锂过程中, 位置交换体系的电荷补偿情况与初始体系相同, 在位置交换  $\text{Mn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{S}_{0.5}$  体系中, Mn 和 O 离子在带隙中出现了一些未占据态, 同时 Mn 离子的磁矩由  $4.65\mu_B$  变为  $3.41\mu_B$ , 表明当 Li<sup>+</sup> 完全脱出时, 由 Mn 和 O 离子提供了电荷补偿. 综上所述, 可以得出 Ge—S 共掺杂可以有效提高  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  的导电性. 此外, 由于 Ge 和 S 离子在体系脱锂过程中也可以提供部分电荷补偿, 从而可以延缓  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  中 Jahn-Teller 效应的出现, 有利于提高体系结构循环稳定性.

图 6 为  $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{F}_{0.5}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) 在初始和发生位置交换情况下的 TDOS 和 PDOS. 从图 6(a), (c) 可以看出,  $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{F}_{0.5}$  具有半金属性质, 因为 F 取代 O<sup>2-</sup> 后, 为了维持体系的正负电荷平衡, Ge 离子呈 +1 价, 因此, 价带顶部具有 Ge 离子 4p 轨道的自旋向上占据状态. 结合表 5 和图 6(a), (b) 的分析可知, 在初始系统

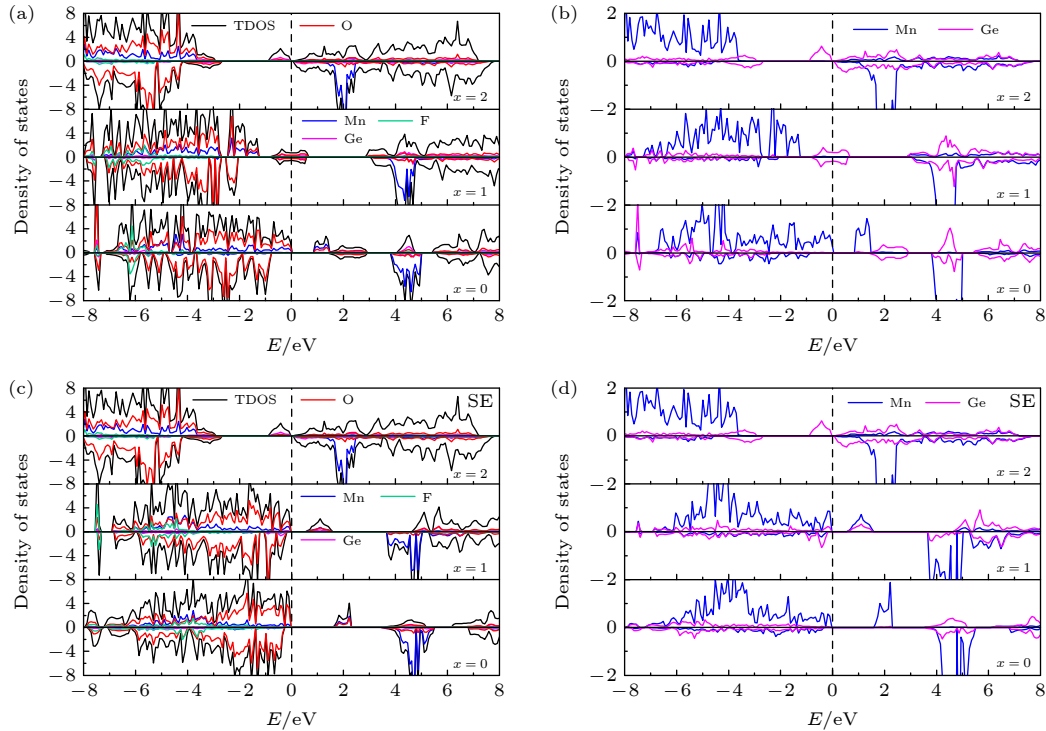

 图 6 (a) 初始  $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{F}_{0.5}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) 的 TDOS 和 PDOS; (b) 初始  $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{F}_{0.5}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) 中 Mn 和 Ge 的 PDOS; (c) 位置交换  $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{F}_{0.5}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) 的 TDOS 和 PDOS; (d) 位置交换  $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{F}_{0.5}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) 中的 Mn 和 Ge 的 PDOS

Fig. 6. (a) TDOS and PDOS of initial  $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{F}_{0.5}$  ( $x = 0, 1, 2$ ); (b) PDOS of Mn and Ge in initial  $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{F}_{0.5}$  ( $x = 0, 1, 2$ ); (c) TDOS and PDOS of site exchange  $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{F}_{0.5}$  ( $x = 0, 1, 2$ ); (d) PDOS of Mn and Ge in site exchange  $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{F}_{0.5}$  ( $x = 0, 1, 2$ ).

中, 当每个单元分子式中脱去一个  $\text{Li}^+$  后, 体系具有金属性, 且 Ge 离子 4p 轨道的自旋向上占据态消失, 在带隙产生了 Ge 离子 4s 轨道的一些未占据态, 而 Mn 离子的磁矩和态密度几乎没有变化, 证明电荷补偿主要由 Ge 离子提供, Ge 离子从  $+1(4s^2 4p^1)$  价升高为  $+3(4s^1 4p^0)$ . 随着锂离子完全脱出,  $\text{Mn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{F}_{0.5}$  具有 0.8 eV 的带隙宽度, 且 Ge 离子 4s 轨道的占据态变为未占据态, 同时在费米能级处产生了一些来自 Mn 离子 3d 轨道的电子自旋态, Mn 离子的磁矩变为  $3.87\mu_B$ , 表明 Ge 和 Mn 离子共同参与了电荷补偿, 其中 Ge 离子价态为  $+4(4s^0)$ , Mn 离子从  $+2(3d^5)$  变为  $+3(3d^4)$ .

从表 5 和图 6(c), (d) 的分析可知, 在位置交换体系中, 随着锂离子的逐渐脱出, 带隙值也在逐渐增大,  $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{F}_{0.5}$  和  $\text{Mn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{F}_{0.5}$  的带隙分别为 0.53 和 1.56 eV. 在  $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{F}_{0.5}$  体系中, Ge 离子 4p 的自旋向上占据态消失, 同时 Mn 离子 3d 轨道和 Ge 离子 4s 轨道存在一些自旋向上未占据态, Mn 离子的磁矩从  $4.65\mu_B$  减少到  $4.17\mu_B$ , 表明在第一次脱去  $\text{Li}^+$  的过程中,

Ge 和 Mn 离子共同提供了电荷补偿, 如 Mn 离子从  $+2(3d^5)$  价变为  $+(2 + \alpha)(3d^{5-\alpha})$ , Ge 离子从  $+1$  价变为  $+(2 + \beta)$ . 在  $\text{Mn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{F}_{0.5}$  体系中, Ge 离子 4s 轨道的占据态消失, 而 Mn 离子的未占据态增加, Mn 离子的磁矩为  $3.98\mu_B$ , 说明在完全脱去  $\text{Li}^+$  的过程中, 仍然是由 Ge 和 Mn 离子提供了电荷补偿. 综上所述可知, Ge-F 共掺杂  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  具有良好的导电性. 此外, Ge-F 共掺杂可以延缓  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  中 Jahn-Teller 效应的发生, 这是由于 F 取代  $\text{O}^{2-}$  产生的多余电子和 Ge 离子容易氧化成更高价态联合作用的结果.

图 7 为  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{S}_{0.5}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) 的初始和发生位置交换结构体系的 TDOS 和 PDOS. 从图 7(a), (c) 可以看出,  $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{S}_{0.5}$  的禁带宽度为 2.22 eV, 具有半导体特性. 随着每个单元公式中第一个锂离子的脱去, 体系的带隙值减小, 初始和发生位置交换的  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{S}_{0.5}$  带隙值分别为 0.93 和 1.47 eV.

从表 5 和图 7(a), (b) 可以看出, 当单位分子式中脱出 1 个锂离子后, Ge 离子 4s 轨道的占据态

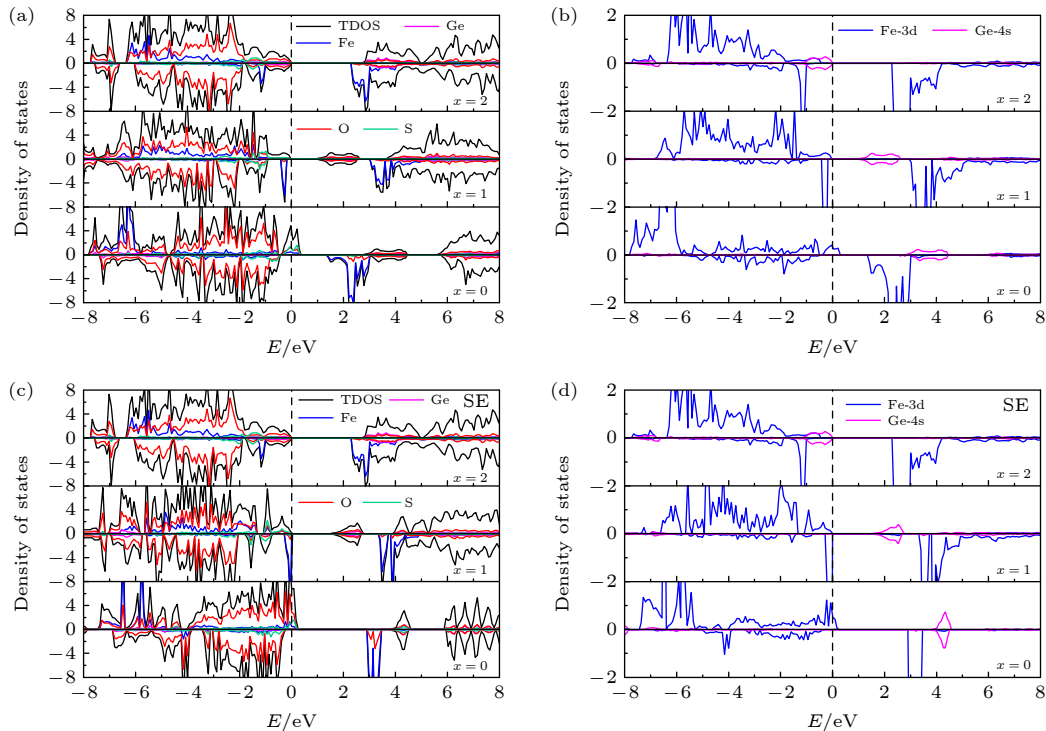


图 7 (a) 初始  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{S}_{0.5}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) 的 TDOS 和 PDOS; (b) 初始  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{S}_{0.5}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) 中 Fe 和 Ge 的 PDOS; (c) 位置交换  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{S}_{0.5}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) 的 TDOS 和 PDOS; (d) 位置交换  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{S}_{0.5}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) 中 Fe 和 Ge 的 PDOS

Fig. 7. (a) TDOS and PDOS of initial  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{S}_{0.5}$  ( $x = 0, 1, 2$ ); (b) PDOS of Fe and Ge in initial  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{S}_{0.5}$  ( $x = 0, 1, 2$ ); (c) TDOS and PDOS of site exchange  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{S}_{0.5}$  ( $x = 0, 1, 2$ ); (d) PDOS of Fe and Ge in site exchange  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{S}_{0.5}$  ( $x = 0, 1, 2$ ).



变为未占据态, 而 Fe 离子的磁矩和态密度变化不大, 表明 Ge 离子为系统提供了电荷补偿. 随着锂离子的完全脱出, Fe, S, O 离子存在一些未占据态, Fe 离子的自旋向下占据态消失, 且 Fe 离子的磁矩为  $4.02\mu_B$ , 说明 Fe, S 和 O 离子参与了电荷补偿. 由表 5 和图 7(c), (d) 可知, 位置交换体系中的电荷补偿与初始体系相似, 揭示了 Li 和 Fe 的位置交换对体系的电子结构几乎没有影响. 从以上分析可知, Ge—S 共掺杂可以提高  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  的电导率, 同时由于 Ge 和 S 离子可以代替 Fe 离子提供部分电荷补偿, 有利于促进体系脱出更多的锂离子.

图 8 分别给出了  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{F}_{0.5}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) 初始和发生位置交换结构体系的 TDOS 和 PDOS. 从图 8 可以看出, Ge 离子 4p 轨道的态密度存在于带隙中并跨越费米能级, 导致  $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{F}_{0.5}$  具有金属性质, 因为当 F 离子取代 O 离子时, 为了维持体系的电荷平衡, Ge 离子为 +1 价. 因此, Ge 离子 4p 轨道的态密度存在于带隙中并跨越费米能级. 随着  $\text{Li}^+$  的脱去, 带隙趋于增大. 初始  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{F}_{0.5}$  和  $\text{Fe}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$

$\text{SiO}_{3.5}\text{F}_{0.5}$  的带隙分别为 1.12 和 2.04 eV, 发生位置交换的  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{F}_{0.5}$  和  $\text{Fe}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{F}_{0.5}$  带隙分别为 1.29 和 2.60 eV.

从表 5 和图 8(a), (b) 可以看出, 在  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{F}_{0.5}$  体系中 Fe 离子 3d 轨道的自旋向下占据态和 Ge 离子 4p 轨道的占据态消失了, 此外, Fe 离子的磁矩从  $3.73\mu_B$  变为  $4.23\mu_B$ , 说明当每单位化学式中脱出一个  $\text{Li}^+$  时, Fe 和 Ge 离子共同提供了电荷补偿, 即 Fe 离子从 +2( $3d^6$ ) 变为 +3( $3d^5$ ), Ge 离子从 +1 价变为 +2 价. 随着锂离子完全脱出, Ge 离子 4s 轨道的占据态变为未占据态, 同时 Fe 离子的磁矩和态密度变化不大, 表明 Ge 离子提供了系统所需的电荷补偿, 即 Ge 离子从 +2 价变为 +4 价. 从表 5 和图 8(c), (d) 可以看出, 位置交换体系的电荷转移与初始体系的电荷转移情况相同, 说明位置交换对体系的电子结构影响不大. 通过以上分析可知, 在完全脱锂时, Ge 离子可提供全部电荷补偿, 因此  $\text{Fe}^{3+}$  不需要被氧化成更高的价态, 说明 Ge-F 共掺杂不仅提高了  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  的导电性, 还有望实现完全脱锂.

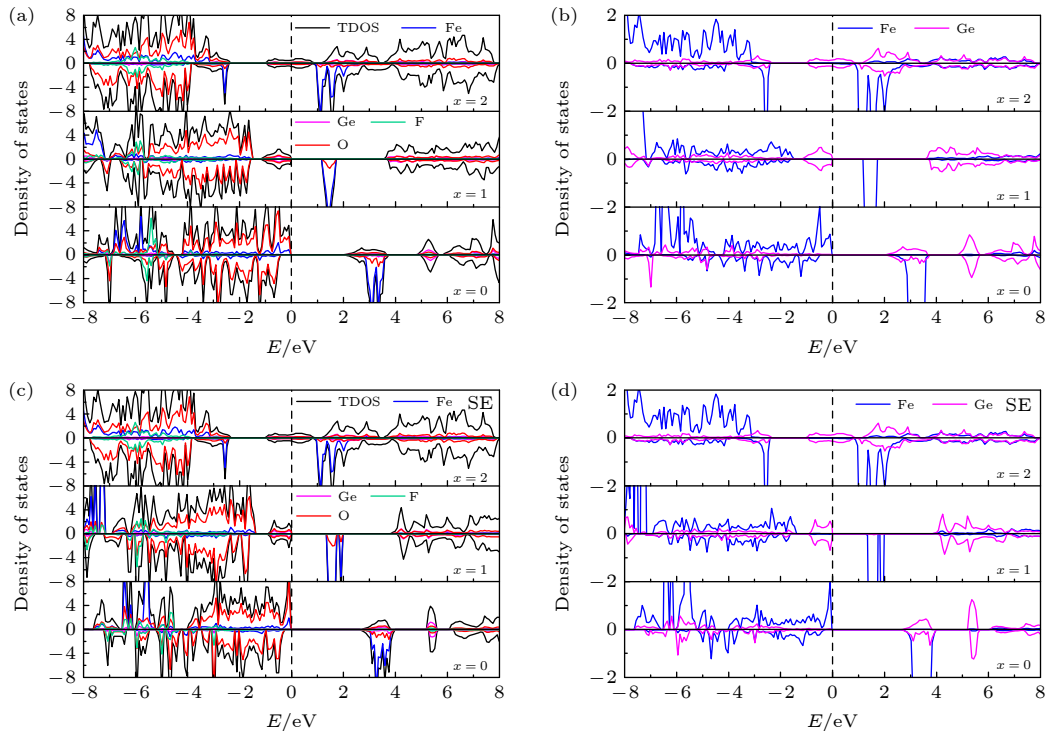


图 8 (a) 初始  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{F}_{0.5}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) 的 TDOS 和 PDOS; (b) 初始  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{F}_{0.5}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) 中 Fe 和 Ge 的 PDOS; (c) 位置交换  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{F}_{0.5}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) 的 TDOS 和 PDOS; (d) 位置交换  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{F}_{0.5}$  ( $x = 0, 1, 2$ ) 中 Fe 和 Ge 的 PDOS

Fig. 8. (a) TDOS and PDOS of initial  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{F}_{0.5}$  ( $x = 0, 1, 2$ ); (b) PDOS of Fe and Ge in initial  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{F}_{0.5}$  ( $x = 0, 1, 2$ ); (c) TDOS and PDOS of site exchange  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{F}_{0.5}$  ( $x = 0, 1, 2$ ); (d) PDOS of Fe and Ge in site exchange  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{F}_{0.5}$  ( $x = 0, 1, 2$ ).

## 4 结 论

本文系统研究了  $\text{Li}_2\text{M}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{R}_{0.5}$  ( $M = \text{Mn, Fe}$ ;  $R = \text{S, F}$ ) 的结构循环稳定性和电化学性. 结果表明,  $\text{Li}_2\text{M}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{R}_{0.5}$  ( $M = \text{Mn, Fe}$ ;  $R = \text{S, F}$ ) 体系在脱锂过程中会发生 Li 和  $M$  位置交换, 高模量比、低的杨氏模量和德拜温度表明共掺杂体系具有良好的韧性, 且在掺杂体系中  $\text{Li}^+$  更易于迁移. 同时位置交换体系在整个脱锂过程中的体积变化更加稳定, 尤其是  $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{S}_{0.5}$  的体积变化非常小, 表现出良好的结构循环稳定性. 此外, Ge-S(F) 共掺杂均有效降低了  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  ( $M = \text{Mn, Fe}$ ) 体系中  $\text{Li}^+$  在脱出过程中的理论平均脱嵌电压, 有利于锂离子的脱出. 态密度图结果表明 Ge-S(F) 共掺杂有效提高了  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  ( $M = \text{Mn, Fe}$ ) 的导电性, 结合原子磁矩结果分析发现, 对于  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  体系, Ge-S(F) 的共掺杂可以延缓体系中 Jahn-Teller 效应的出现, 有利于提高  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  的结构循环稳定性. 对于  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  体系, Ge-S(F) 共掺杂有利于  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  体系脱去更多的  $\text{Li}^+$ , 特别是 Ge-F 共掺杂体系可望实现完全脱锂.

## 参考文献

- [1] Dominko R, Bele M, Kokalj A, Gaberscek, M, Jamnik J 2007 *J. Power Sources* **174** 457
- [2] Sasaki H, Nemoto A, Moriya M, Masahiko M, Mana H, Shingo K, Yuji A, Akira N, Shinichi H 2015 *Ceram. Int.* **41** S680
- [3] Li Y X, Gong Z L, Yang Y 2007 *J. Power Sources* **174** 528
- [4] Dominko R 2008 *J. Power Sources* **184** 462
- [5] Muraliganth T, Stroukoff K R, Manthiram A 2010 *Chem. Mater.* **22** 5754
- [6] Liu S S, Song L J, Yu B J, Wang C Y, Li M W 2016 *Electrochim. Acta* **188** 145
- [7] Nyten A, Abouimrane A, Armand M, Gustafsson T, Thomas J O 2005 *Electrochem. Commun.* **7** 156
- [8] Arroyo-de Dompablo M E, Armand M, Tarascon J M, Amador U 2006 *Electrochem. Commun.* **8** 1292
- [9] Wang C, Xu Y L, Zhang B F, Ma X N 2019 *Solid State Ionics* **338** 39
- [10] Ma D W, Feng Y Y, Zhang B, Feng J, Pan J H 2021 *Scr. Mater.* **193** 122
- [11] Wang K, Teng G F, Yang J L, Tan R, Duan Y D, Zheng J X, Pan F 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 24437
- [12] Li T, Jiang X T, Gao K, Wang C Y, Li S D 2016 *J. Chin. Chem. Soc.* **63** 800
- [13] Zhu L, Li L, Cheng T M, Xu D S 2015 *J. Mater. Chem. A* **10** 5449
- [14] Singh S, Raj A K, Sen R, Johari P, Mitra S 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 26885
- [15] Nyten A, Kamali S, Haggstrom L, Torbjorn G, John O T 2006 *J. Mater. Chem.* **16** 2266
- [16] Yan X T, Hou Y H, Huang Y L, Zheng S H, Shi Z Q, Tao X M 2019 *J. Electrochem. Soc.* **166** A3874
- [17] Yan X T, Hou Y H, Zheng S H, Huang Y L, Shi Z Q, Tao X M 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 14712
- [18] Zheng S H, Hou Y H, Guo X L, Huang Y L, Li W, Tao X M 2021 *Electrochim. Acta* **367** 137553
- [19] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [20] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [21] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [22] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [23] Monkhorst H J 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [24] Anisimov V I, Zaanen J, Andersen O K 1991 *Phys. Rev. B* **44** 943
- [25] Feng Y M, Ji R, Ding Z P, Zhang D L, Liang C P, Chen L B, Ivey, Douglas G, Wei W F 2018 *Inorg. Chem.* **57** 3223
- [26] Zeng Y, Chiu H C, Ouyang B, Song J, Zaghbi K, Demopoulos G P 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 25399
- [27] Lian D X, Zhao Y H, Hou H, Wang S, Wen Z Q, Zhang Q, Guo Q W 2019 *Comput. Mater. Sci.* **168** 260
- [28] Mouhat F, Coudert F X 2014 *Phys. Rev. B* **90** 224104
- [29] Li L, Zhu L, Xu L H, Cheng T M, Wang W, Li X, Sui Q T 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 4251
- [30] Hill R 1952 *Proc. Phys. Soc.* **65** 349
- [31] Watt J P 1979 *J. Appl. Phys.* **50** 6290
- [32] Pugh S F 1954 *Philos. Mag.* **45** 823
- [33] Frantsevich I N, Voronov F F, Bokuta S A 1983 *Naukova Dumka Kiev* **43** 60
- [34] Zheng S H, Li W, Jiang M H, Yan X T, Hou Y H, Tao X M 2021 *Funct. Mater.* **52** 06084 (in Chinese) [郑寿红, 李伟, 姜茗浩, 闫小童, 侯育花, 陶小马 2021 *功能材料* **52** 06084]
- [35] Dominko R, Arcon I, Kodre A, Hanzel D, Gabersček M 2009 *J. Power Sources* **189** 51
- [36] Zhong G H, Li Y L, Yan P, Liu, Z, Xie M H, Lin H Q 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 3693
- [37] Marianetti C A, Kotliar G, Ceder G 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 196405
- [38] Brese B N E, O'Keeffe M 1991 *Acta Crystallogr.* **B47** 192

# Theoretical study on effect of Ge-S/F co-doping on crystal structure and properties of $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}$ )<sup>\*</sup>

Guo Xia-Lei<sup>1)</sup> Hou Yu-Hua<sup>1)†</sup> Zheng Shou-Hong<sup>1)</sup>Huang You-Lin<sup>1)</sup> Tao Xiao-Ma<sup>2)</sup><sup>1)</sup> (*School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang, 330063 China*)<sup>2)</sup> (*School of Physical Science and Technology, Guangxi University, Nanning 530004, China*)

( Received 16 March 2022; revised manuscript received 5 May 2022 )

## Abstract

The effects of Ge-S/F co-doping on the structural stability and electrochemical properties of  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}$ ) crystal are systematically studied by the first-principle calculations based on density functional theory combined with the generalized gradient approximation (GGA) +  $U$  method. The calculation results show that the Ge-S/F co-doping  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}$ ) system undergoes the site exchange between Li and M in the delithiation process. Compared with  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}$ ), the doped system has good toughness, and lithium ions migrate easily in the doped system. And the doped system with site exchange is more stable in the process of delithium, especially the volume change of  $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_{3.5}\text{S}_{0.5}$  is very small, indicating that it has good structural cyclic stability. Moreover, the theoretical average deintercalation voltages of  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}$ ) are reduced by Ge-S/F co-doping. The combination of the density of states with magnetic moment shows that the Ge-S/F co-doping can improve the conductivity of  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  and delay the appearance of the Jahn-Teller effect in the  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  system, which is beneficial to the improvement of the structural cycling stability of  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ . Meanwhile, the Ge-S/F co-doping can not only improve the conductivity of  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ , but also facilitate the removal of more  $\text{Li}^+$  from  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  system, especially the complete delithium of Ge-F co-doping system is expected to be achieved.

**Keywords:** first-principles calculation,  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}$ ), site exchange, electrochemical properties

**PACS:** 82.45.Fk, 82.75.Fq, 31.15.A-, 82.30.Hk

**DOI:** 10.7498/aps.71.20220473

<sup>\*</sup> Project supported by the Jiangxi Provincial Key R&D Program, China (Grant No. 20192ACB50020), the Natural Science Foundation of Jiangxi Province, China (Grant No. 20202BABL204022), and the Jiangxi Postgraduate Innovation Fund, China (Grant No. YC2021-S657).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [hyhhyl@163.com](mailto:hyhhyl@163.com)

Ge-S/F共掺杂对 $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}$ ) 晶体结构和性能影响的理论研究

郭厦蕾 侯育花 郑寿红 黄有林 陶小马

Theoretical study on effect of Ge-S/F co-doping on crystal structure and properties of  $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}$ )

Guo Xia-Lei Hou Yu-Hua Zheng Shou-Hong Huang You-Lin Tao Xiao-Ma

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 178201 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220473

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220473>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

Ga, Ge, As掺杂对锂离子电池正极材料 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 的电化学特性和电子结构影响的第一性原理研究

First-principles study of effects of Ga, Ge and As doping on electrochemical properties and electronic structure of  $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$  serving as cathode material for Li-ion batteries

物理学报. 2019, 68(18): 187101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190503>

硫离子注入纳米金刚石薄膜的微结构和电化学性能

Microstructural and electrochemical properties of sulfur ion implanted nanocrystalline diamond films

物理学报. 2019, 68(14): 148101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190394>

富钠反钙钛矿型固态电解质的简易合成与电化学性能

Facile synthesis and electrochemical properties of Na-rich anti-perovskite solid electrolytes

物理学报. 2020, 69(22): 228201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201227>

稀土掺杂对 $\text{LiFePO}_4$ 性能影响的第一性原理研究

First-principles study of properties of rare-earth-doped  $\text{LiFePO}_4$

物理学报. 2021, 70(15): 158203 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210227>

H, Cl和F原子钝化 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (112)表面态的第一性原理计算

First-principles study of H, Cl and F passivation for  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (112) surface states

物理学报. 2018, 67(16): 166401 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180626>

锂离子电池正极材料 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 稀土掺杂的第一性原理研究

First-principles study of rare-earth-doped cathode materials  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  in Li-ion batteries

物理学报. 2019, 68(13): 138201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190509>