



## VS<sub>2</sub> 嵌锂性质的第一性原理

龙科成<sup>1,2</sup>, 李智<sup>1,2</sup>, 丁静<sup>3</sup>, 龙朝辉<sup>1,2</sup>, 李小波<sup>1,2</sup>, 尹付成<sup>1,2</sup>

- (1. 湘潭大学 材料设计及制备技术湖南省重点实验室, 湘潭 411105;
2. 湘潭大学 材料科学与工程学院, 湘潭 411105;
3. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

**摘要:** 采用基于密度泛函理论的第一性原理计算 Li 嵌入 VS<sub>2</sub> 的各种可能反应的嵌 Li 形成能、理论比容量和体积膨胀率, 从热力学上证实 VS<sub>2</sub> 可以与 Li 反应, 并得到最有可能的反应路径为: Li 嵌入 VS<sub>2</sub> 中首先生成 V<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> 和 Li<sub>13</sub>Si<sub>4</sub>; 然后 Li<sub>13</sub>Si<sub>4</sub> 与 Li 反应形成 Li<sub>21</sub>Si<sub>5</sub>; V<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> 不再与 Li 反应; 最终态为 V<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> 和 Li<sub>21</sub>Si<sub>5</sub>。通过对嵌 Li 路径的分析, 得到 Li-Si-V 三元系 0K 相图。进一步计算 VS<sub>2</sub> 和 V<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> 的电子结构和弹性性质, 发现嵌 Li 前后硅化物的导电性质没有改变, 但嵌 Li 产物 V<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> 的导电性和延展性优于基体 VS<sub>2</sub>。计算结果表明: VS<sub>2</sub> 在嵌 Li 过程中生成的 V<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>, 可以作为缓解体积膨胀的缓冲相和具有更好导电性能的导电剂, 从而提高其脱嵌 Li 的循环性能。

**关键词:** 第一性原理; VS<sub>2</sub>; 嵌锂性质; 相图; 电子结构; 弹性性质

文章编号: 1004-0609(2018)-01-0150-10

中图分类号: TG146.4; O646

文献标志码: A

随着社会的飞速发展, 能源危机与环境问题日益凸显, 全球能源的消耗正逐渐从传统化石能源转向其它清洁高效能源。高效清洁能源的存储是电动汽车和智能电网的关键技术, 对新能源汽车等国家战略新兴产业的发展具有重要意义。锂离子电池是目前广泛应用的一种能源存储器件<sup>[1]</sup>。目前, 商业化生产的锂离子电池负极材料普遍采用的是石墨类碳材料, 但这类负极材料存在比容量低(理论比容量 372 mA·h/g)、易发生有机溶剂共嵌入等特点, 更不能满足未来高比容量动力电池的需要<sup>[2-3]</sup>。因此, 开发新型高比容量的锂离子电池负极材料已极具迫切性。Si 因具有已知最高的比容量(4209.7 mA·h/g)、低嵌脱 Li 电位(0.02~0.6 V(vs Li<sup>+</sup>/Li))、资源丰富以及环境友好等优点而备受瞩目<sup>[3-5]</sup>。但是纯 Si 在嵌 Li 过程中体积将会发生剧烈膨胀, 这易导致电极容量急剧衰减、循环性能恶化。研究发现<sup>[6-7]</sup>, 将 Si 与惰性嵌 Li 金属合金化或复合化可有效缓解 Si 基负极材料在嵌 Li 过程中产生的体积剧烈膨胀所引起的失效, 从而提高其循环性能, 如 Si-Cr<sup>[8-9]</sup>、Si-Mo<sup>[9-11]</sup>、Si-Ni<sup>[12-13]</sup>、Si-Fe<sup>[12, 14]</sup>、Si-Zr<sup>[15]</sup>、Si-V<sup>[11]</sup>等。但在过渡金属硅化物是否与 Li 发生反应这个问题上存在争论。FLEISCHAUER 等<sup>[7]</sup>

在研究 TM-Si/Si(TM=Fe, Mn, Cr, Ni)作为负极材料时, 认为最终的容量全部由 Si 提供, 所以过渡金属硅化物是非活性物质, 只有 Si 是活性物质。而文献<sup>[11, 13]</sup>中报道, TM-Si(TM=Ni, Ti, V, Mo)基合金作为负极材料的最终嵌 Li 容量远大于单纯由 Si 所提供的容量, 说明过渡金属硅化物也可成为活性物质。HWANG 等<sup>[11]</sup>研究发现 Si<sub>0.58</sub>V<sub>0.42</sub> 合金薄膜电极在嵌 Li 过程中形成的金属硅化物作为缓冲相, 缓解了嵌 Li 过程中的体积膨胀效应, 循环 100 次后的放电比容量衰减了 15%。而纯 Si 薄膜电极循环 100 次后的放电比容量衰减了 68%。所以, 与纯 Si 薄膜电极相比, 由于硅化物的缓冲作用, Si<sub>0.58</sub>V<sub>0.42</sub> 合金薄膜电极的循环性能提升了很多。但缓解体积膨胀效应的缓冲机制没有合理的解释, 哪些 V-Si 化合物是活性物质也不确定。也就是说嵌 Li 反应机理还不是很清楚。因为嵌 Li 反应的具体过程, 实验很难检测到。已有研究<sup>[16-17]</sup>表明, 用第一性原理的方法可以计算锂离子电池电极材料的嵌 Li 性质, 并可以与实验较好地符合。因此, 有必要采用第一性原理计算来研究 V-Si 化合物中富 Si 相 VS<sub>2</sub> 的嵌 Li 路径并阐明其嵌 Li 性质。本文作者采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 计算并讨论了

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51471140)

收稿日期: 2016-10-25; 修订日期: 2017-06-09

通信作者: 李智, 教授, 博士; 电话: 18907324649; E-mail: lizhiclsj@163.com

Li 嵌入 VSi<sub>2</sub> 的各种可能的反应, 从而推导出 Li 嵌入 VSi<sub>2</sub> 最有可能的反应路径, 并分析了该路径下各个 V-Si 化合物的电子结构和弹性性质, 预测了 VSi<sub>2</sub> 作为锂离子负极材料的嵌 Li 性能。这种计算模拟 VSi<sub>2</sub> 嵌 Li 过程的研究思路, 可预测新材料的嵌 Li 性能, 对设计和研发新型锂离子电池负极材料具有重要的理论指导意义。

## 1 计算方法

本文作者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>[18-19]</sup> 进行计算。离子和电子之间的相互作用采用全电子 Blöchl 投影缀加波函数(Projector augmented waves, PAW)<sup>[20]</sup>方法描述。交换关联势用广义梯度近似(GGA)下的 Perdew-Burke-Emzerhof(PBE)泛函<sup>[21]</sup>进行处理。各原子的最外层电子组态分别为 Li-1s<sup>2</sup>2s<sup>1</sup>、Si-3s<sup>2</sup>3p<sup>2</sup>和 V-3d<sup>3</sup>4s<sup>2</sup>。平面波截断能取 400eV, 以保证足够收敛。布里渊区的 K 点对于六角晶系按 Monkhorst-Pack 方法以 Gamma 点为中心自动产生, 其他晶系采用 Monkhorst-Pack 特殊 K 点网络方法<sup>[22]</sup>。K 点网络数目经过了优化测试, 如 VSi<sub>2</sub> 的 K 点网络设置为 13×13×9。在结构优化过程中, 每个结构都进行了全优化, 直到原子间的 Hellmann-Feynman 力小于 0.01 eV/Å 为止。

VASP 计算的能量全部是在 0 K 下进行的, 所以本研究中计算出的形成焓值也是在 0 K 的条件下模拟的, 而各个化合物的形成焓的实验值都是在常温下测得的, 因此, 不能排除温度的差别所带来的影响, 当然也不能排除理论算法的选择所带来的误差以及实验本身所产生的误差。本研究的计算值与实验值的误差在 5%以内是可以接受的。有研究<sup>[23]</sup>表明: Li-Si 化合物在 0~300 K 之间的自由能的变化不超过 20 meV/atom。所以用第一性原理计算的方法来模拟实际的嵌 Li 过程是合理的。

嵌 Li 形成能( $\Delta E$ )定义为

$$\Delta E = E_{\text{tot}}^{\text{D}} + \Delta x E_{\text{tot(Li)}}^{\text{L}} - E_{\text{tot}}^{\text{L}} \quad (1)$$

式中:  $E_{\text{tot}}^{\text{D}}$  和  $E_{\text{tot}}^{\text{L}}$  分别是嵌 Li 前后各反应物和产物的总能量之和;  $E_{\text{tot(Li)}}^{\text{L}}$  为单个 Li 原子的总能量;  $\Delta x$  为嵌 Li 量。

平均嵌 Li 电位可表示为<sup>[24]</sup>

$$U(x) = -\Delta G / \Delta x \quad (2)$$

式中: 吉布斯自由能  $\Delta G = \Delta E + p\Delta V - T\Delta S$ ;  $\Delta E$  为反应前后体系能量的变化(嵌 Li 形成能);  $\Delta x$  为嵌 Li 量。 $p\Delta V$  和  $T\Delta S$  分别是反应前后的体积变化和熵值变化导致的

吉布斯自由能变化项, 通常  $\Delta E$  的数量级远大于  $p\Delta V$  和  $T\Delta S$ , 因此, 平均嵌 Li 电位可近似等于平均嵌 Li 形成能, 即嵌 Li 形成能( $\Delta E$ )除以嵌 Li 量( $\Delta x$ ):

$$U(x) \approx -\Delta E / \Delta x \quad (3)$$

理论质量比容量  $C_{\text{cal}}$  定义为

$$C_{\text{cal}} = \frac{\Delta x F}{3.6M} \quad (4)$$

式中:  $\Delta x$  为单元晶胞的嵌 Li 量;  $F$  为法拉第常数;  $M$  为该电极材料的相对分子质量。

根据电极材料嵌 Li 前后的体积变化, 定义体积膨胀率( $\eta$ )为

$$\eta = \frac{V - V_0}{V_0} \times 100\% \quad (5)$$

式中:  $V$  为嵌 Li 后电极材料单元晶胞的体积;  $V_0$  为嵌 Li 前电极材料单元晶胞的体积。

在  $T=0$  K 和  $p=0$  Pa 下, 原子几乎不振动, 所以原子振动增加的能量可以不用考虑, 此时, 化合物的形成焓与化合物的形成能的计算值是等同的。比如 V-Si 二元化合物的单位原子的形成焓( $\Delta_f H(\text{V}_x\text{Si}_{(1-x)})$ )可定义为

$$\Delta_f H(\text{V}_x\text{Si}_{(1-x)}) = E_{\text{V}_x\text{Si}_{(1-x)}} - xE_{\text{V}} - (1-x)E_{\text{Si}} \quad (6)$$

式中:  $E_{\text{V}_x\text{Si}_{(1-x)}}$  为 V-Si 二元化合物中单位原子的总能量;  $E_{\text{V}}$  为 V 金属中单个 V 原子的总能量;  $E_{\text{Si}}$  为 Si 晶体中单个 Si 原子的总能量;  $x$  为摩尔分数。Li-Si 二元化合物的单位原子的形成焓计算方法和 V-Si 二元化合物的单位原子的形成焓的计算方法是一样的。

通过对晶体原胞施加一系列微小应变得到相对应的总能量, 可以求得弹性常数。对于六方晶系, 有 5 个独立的弹性常数:  $C_{11}$ 、 $C_{12}$ 、 $C_{13}$ 、 $C_{33}$  和  $C_{44}$ 。就四方晶系而言, 有 6 个独立的弹性常数:  $C_{11}$ 、 $C_{12}$ 、 $C_{33}$ 、 $C_{13}$ 、 $C_{44}$  和  $C_{66}$ 。四方晶系和六方晶系的体积模量( $B$ )、剪切模量( $G$ )和泊松比( $\mu$ )的详细计算步骤可参考文献 [25-26]。

## 2 计算结果与讨论

### 2.1 Li-Si-V 三元系中各个化合物的总能量和形成焓

根据 V-Li 二元相图, Li 与 V 之间未能形成化合物。根据 LOZOVA 等<sup>[27]</sup>的报道, Li-Si-V 三元系没有出现新的三元化合物。所以, 只考虑 Li-Si 和 V-Si 的化合物。利用最新的无机晶体结构数据库(Inorganic crystal structure database, ICSD), 首先计算了 Li-Si 二元系和 V-Si 二元系中各相的总能量。为了保证计算的准

确性,优化了各化合物的晶格常数,并与实验值对比,已报道的计算值或实验值对比,见表1。从表1中可以看出:Li-Si二元系和V-Si二元系中各相的晶格常

表1 Li-Si-V三元系各化合物的晶格常数、单位晶胞的总能和形成焓

Table 1 Lattice parameter, total energy ( $E_{\text{tot}}$ ) and formation enthalpy ( $\Delta_f H$ ) of each phase in Li-Si-V ternary system

Phase	Lattice parameter/Å	$E_{\text{tot}}/\text{eV}$	$\Delta_f H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
Si	$a=5.468^{1)}$	$-5.425^{1)}$	0
	$a=5.431^{[28]}$	$-4.861^{[29]}$	
Li	$a=3.435^{1)}$	$-1.903^{1)}$	0
	$a=3.478^{[30]}$	$-1.898^{[29]}$	
V	$a=2.9786^{1)}$	$-8.942^{1)}$	0
	$a=3.0278^{[31]}$	$-8.963^{[29]}$	
LiSi	$a=9.351, c=5.736^{1)}$	$-7.727^{1)}$	$-19.2^{1)}$
	$a=9.340, c=5.760^{[32]}$	$-7.717^{[32]}$	
Li <sub>12</sub> Si <sub>7</sub>	$a=8.532, b=19.637, c=14.319^{1)}$	$-65.462^{1)}$	$-23.6^{1)}$
	$a=8.566, b=19.701, c=14.299^{[33]}$		$-25.6 \pm 1.9^{[34]}$
Li <sub>2</sub> Si	$a=7.536, b=4.344, c=6.143^{1)}$	$-9.878^{1)}$	$-20.8^{1)}$
	$a=7.700, b=4.410, c=6.560^{[36]}$		$-19.9^{[37]}$
Li <sub>7</sub> Si <sub>3</sub>	$a=4.396, c=18.018^{1)}$	$-32.156^{1)}$	$-24.7^{1)}$
	$a=4.435, c=18.134^{[37]}$		$-24.2^{[35]}$
Li <sub>13</sub> Si <sub>4</sub>	$a=7.920, b=15.076, c=4.433^{1)}$	$-50.704^{1)}$	$-24.2^{1)}$
	$a=7.992, b=15.213, c=4.431^{[38]}$		$-30.4 \pm 0.8^{[34]}$
Li <sub>7</sub> Si <sub>2</sub>	$a=8.061, b=14.929, c=4.467^{1)}$	$-26.088^{1)}$	$-20.6^{1)}$
	$a=7.990, b=15.210, c=4.430^{[39]}$		
Li <sub>15</sub> Si <sub>4</sub>	$a=10.607^{1)}$	$-54.727^{1)}$	$-22.4^{1)}$
	$a=10.600^{[40]}$		
Li <sub>21</sub> Si <sub>5</sub>	$a=13.117^{1)}$	$-72.914^{1)}$	$-21.6^{1)}$
	$a=13.229^{[41]}$		
Li <sub>22</sub> Si <sub>5</sub>	$a=13.197^{1)}$	$-74.331^{1)}$	$-19.1^{1)}$
	$a=13.258^{[42]}$		$-24.4 \pm 3^{[43]}$
V <sub>3</sub> Si	$a=4.728^{1)}$	$-34.127^{1)}$	$-45.3^{1)}$
	$a=4.735^{[44]}$		$-44.6^{[45]}$
V <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	$a=9.429, c=4.756^{1)}$	$-65.722^{1)}$	$-46.4 \pm 1.5^{[46]}$
	$a=9.4245, c=7575^{[47]}$		$-57.1^{1)}$
V <sub>6</sub> Si <sub>5</sub>	$a=15.9159, b=7.4729, c=4.8195^{1)}$	$-86.614^{1)}$	$-56.5^{[45]}$
	$a=15.966, b=7.501, c=4.858^{[49]}$		$-58.1^{[48]}$
VSi <sub>2</sub>	$a=4.5727, c=6.3745^{1)}$	$-21.219^{1)}$	$-51.2^{1)}$
	$a=4.5726, c=6.3744^{[50]}$		$-53.0^{[45]}$
VSi <sub>2</sub>	$a=4.5727, c=6.3745^{1)}$	$-21.219^{1)}$	$-45.9^{1)}$
	$a=4.5726, c=6.3744^{[50]}$		$-46.6^{[45]}$

1) Present work.

数的计算值与文献报道的实验值之间很接近, 形成焓也与文献报告的计算值或实验值较为吻合。这为下一步计算反应式的反应形成能、体积膨胀率提供了可靠的保证。但并不是所有的化合物都稳定存在, 因此, 有必要对 V-Si 二元系和 Li-Si 二元系中各相的稳定性进行研究, 筛选出最稳定的化合物, 从而得到稳定的嵌 Li 反应。通过以上计算得到每个化合物的形成焓, 由此获得 Li-Si 和 Si-V 各化合物的形成焓与成分的关系曲线, 如图 1 所示。根据热力学分析, 曲线的上方是不稳定的化合物。接下来的计算, 只考虑最稳定的化合物。

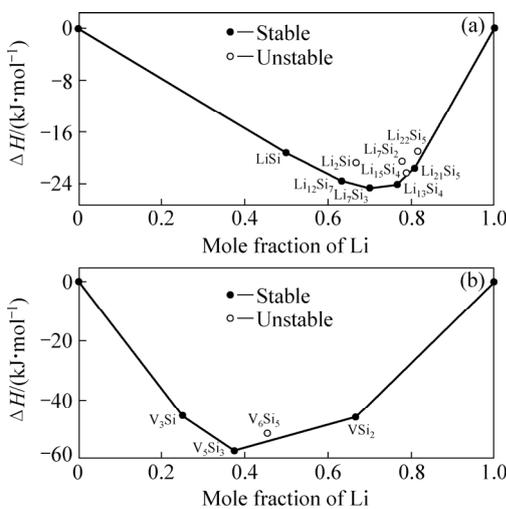


图 1 Li-Si 和 V-Si 二元系中各化合物的形成焓与成分的关系曲线

Fig. 1 Relationship curves of formation enthalpy with composition for each compound in Li-Si and V-Si binary system: (a) Li-Si; (b) V-Si

2.2 VSi<sub>2</sub> 的嵌 Li 路径和计算的 0 K 相图

从热力学方面考虑, 如果一个反应的形成能(反应物的总能减去生成物的总能)大于 0, 那么这个反应是可以自发进行的, 且形成能越大, 反应越容易发生。Li 嵌入 VSi<sub>2</sub> 优先发生的那个反应, 必然是平均嵌 Li 形成能最大的那个反应。为了筛选出最可能发生的反应, 得到最有可能的反应路径, 可把平均嵌 Li 形成能的大小作为判断反应发生先后的判据。当 Li 嵌入 VSi<sub>2</sub> 化合物中, Si 是活性元素, 能与 Li 反应形成 Li-Si 化合物, 而 V 不与 Li 反应。Li 与 VSi<sub>2</sub> 反应, 会生成 Li-Si 化合物和 Si 含量更低的 V-Si 化合物或直接生成单质 V。为了研究 Li 与 VSi<sub>2</sub> 的反应路径, 本文作者根据式(1)~(3)计算了 Li 与 VSi<sub>2</sub> 反应生成 V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 或 V<sub>3</sub>Si 或 V 的各种可能反应的平均嵌 Li 形成能, 并分析最有可能的反应路径。

表 2、3 和 4 所列为 Li 与 VSi<sub>2</sub> 反应生成 Li<sub>x</sub>Si<sub>y</sub> 和 V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>、V<sub>3</sub>Si、单质 V 的平均嵌 Li 形成能 ΔE/Δx。从表 2、3 和 4 可以看出, 各个嵌 Li 反应的嵌 Li 形成能大部分为正, 说明 VSi<sub>2</sub> 是活性物质, 可以与 Li 发生电化学反应。与表 2 相比, 表 3 和 4 中各反应的平均嵌 Li 形成能明显较小, 其中还有几个反应的平均嵌 Li 形成能为负。根据以上所述判据, 说明 Li 刚开始嵌入 VSi<sub>2</sub> 时, VSi<sub>2</sub> 最先变为 V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>。再比较表 2 的各个反应, 反应 4 的平均嵌 Li 形成能是最大的。因此, Li 与 VSi<sub>2</sub> 反应首先生成 V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 和 Li<sub>13</sub>Si<sub>4</sub>。

在随后的嵌 Li 过程中, Li 继续与 V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 和 Li<sub>13</sub>Si<sub>4</sub> 反应。但是 Li 与 V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 和 Li<sub>13</sub>Si<sub>4</sub> 中哪一个相先反应,

表 2 Li<sup>+</sup>+e+VSi<sub>2</sub>→Li<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>+V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 的平均嵌 Li 形成能(ΔE/Δx)  
Table 2 Average Li-insertion formation energy(ΔE/Δx) of Li<sup>+</sup>+e+VSi<sub>2</sub>→Li<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>+V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>

Reaction No.	Reaction equation	(ΔE/Δx)/eV
1	$\frac{7}{5}Li^+ + \frac{7}{5}e + VSi_2 \rightarrow \frac{7}{5}LiSi + \frac{1}{5}V_5Si_3$	0.056
2	$\frac{12}{5}Li^+ + \frac{12}{5}e + VSi_2 \rightarrow \frac{1}{5}Li_{12}Si_7 + \frac{1}{5}V_5Si_3$	0.188
3	$\frac{49}{15}Li^+ + \frac{49}{15}e + VSi_2 \rightarrow \frac{7}{15}Li_7Si_3 + \frac{1}{5}V_5Si_3$	0.219
4	$\frac{91}{20}Li^+ + \frac{91}{20}e + VSi_2 \rightarrow \frac{7}{20}Li_{13}Si_4 + \frac{1}{5}V_5Si_3$	0.223
5	$\frac{147}{25}Li^+ + \frac{147}{25}e + VSi_2 \rightarrow \frac{7}{25}Li_{21}Si_5 + \frac{1}{5}V_5Si_3$	0.196

表 3 Li<sup>+</sup>+e+VSi<sub>2</sub>→Li<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>+V<sub>3</sub>Si 的平均嵌 Li 形成能(ΔE/Δx)  
Table 3 Average Li-insertion formation energy(ΔE/Δx) of Li<sup>+</sup>+e+VSi<sub>2</sub>→Li<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>+V<sub>3</sub>Si

Reaction No.	Reaction equation	(ΔE/Δx)/eV
1	$\frac{5}{3}Li^+ + \frac{5}{3}e + VSi_2 \rightarrow \frac{5}{3}LiSi + \frac{1}{3}V_3Si$	-0.082
2	$\frac{20}{7}Li^+ + \frac{20}{7}e + VSi_2 \rightarrow \frac{5}{21}Li_{12}Si_7 + \frac{1}{3}V_3Si$	0.107
3	$\frac{35}{9}Li^+ + \frac{35}{9}e + VSi_2 \rightarrow \frac{5}{9}Li_7Si_3 + \frac{1}{3}V_3Si$	0.160
4	$\frac{65}{12}Li^+ + \frac{65}{12}e + VSi_2 \rightarrow \frac{5}{12}Li_{13}Si_4 + \frac{1}{3}V_3Si$	0.180
5	$7Li^+ + 7e + VSi_2 \rightarrow \frac{1}{3}Li_{21}Si_5 + \frac{1}{3}V_3Si$	0.163

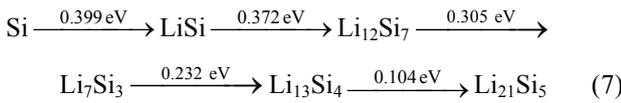
表4  $\text{Li}^+ + e + \text{VSi}_2 \rightarrow \text{Li}_x\text{Si}_y + \text{V}$  的平均嵌 Li 形成能( $\Delta E/\Delta x$ )

Table 4 Average Li-insertion formation energy ( $\Delta E/\Delta x$ ) of  $\text{Li}^+ + e + \text{VSi}_2 \rightarrow \text{Li}_x\text{Si}_y + \text{V}$

Reaction No.	Reaction equation	( $\Delta E/\Delta x$ )/eV
1	$2\text{Li}^+ + 2e + \text{VSi}_2 \rightarrow 2\text{LiSi} + \text{V}$	-0.315
2	$\frac{24}{7}\text{Li}^+ + \frac{24}{7}e + \text{VSi}_2 \rightarrow \frac{2}{7}\text{Li}_{12}\text{Si}_7 + \text{V}$	-0.029
3	$\frac{14}{3}\text{Li}^+ + \frac{14}{3}e + \text{VSi}_2 \rightarrow \frac{2}{3}\text{Li}_7\text{Si}_3 + \text{V}$	0.060
4	$\frac{13}{2}\text{Li}^+ + \frac{13}{2}e + \text{VSi}_2 \rightarrow \frac{1}{2}\text{Li}_{13}\text{Si}_4 + \text{V}$	0.108
5	$\frac{42}{5}\text{Li}^+ + \frac{42}{5}e + \text{VSi}_2 \rightarrow \frac{2}{5}\text{Li}_{21}\text{Si}_5 + \text{V}$	0.107

有必要对 Li-Si 二元系的嵌 Li 路径进行讨论。根据前述, 得出了 Li 嵌入 Si 的反应路径结果如下所示。

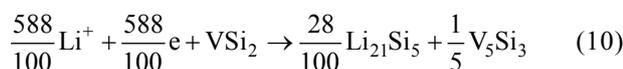
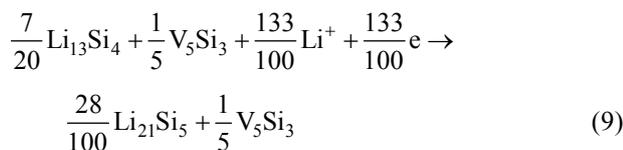
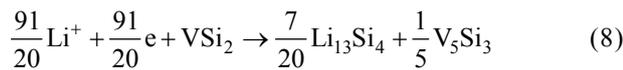
Li 嵌入 Si 的反应路径为



式(7)中箭头上的数值分别表示计算出的每一步的平均嵌 Li 形成能。该反应路径分为 5 步: Li 嵌入 Si 中, 首先形成 LiSi; 然后 Li 嵌入 LiSi 形成  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ; Li 继续嵌入  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  形成  $\text{Li}_7\text{Si}_3$ ; Li 进一步嵌入  $\text{Li}_7\text{Si}_3$  形成  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ ; Li 继续嵌入  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$  最终形成  $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 。

进一步计算 Li 与  $\text{V}_5\text{Si}_3$  生成  $\text{V}_3\text{Si}$  和 Li-Si 化合物以及生成单质 V 和 Li-Si 化合物的平均嵌 Li 形成能  $\Delta E$ , 其具体结果分别如表 5 和 6 所示。

表 5 和 6 中各反应的平均嵌 Li 形成能都为负值, 说明 Li 不会再与  $\text{V}_5\text{Si}_3$  反应, 即  $\text{V}_5\text{Si}_3$  为非活性物质。通过 Li 与 Si 的反应路径可以看出, 在继续嵌 Li 的过程中, Li 会与  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$  反应最终形成  $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 。综上所述可知, 通过计算和分析可以得出 Li 嵌入  $\text{VSi}_2$  最有可能的反应路径如下:



反应式(8)为第一步反应, 反应式(9)为第二步反

表5  $\text{Li}^+ + e + \text{V}_5\text{Si}_3 \rightarrow \text{Li}_x\text{Si}_y + \text{V}_3\text{Si}$  的平均嵌 Li 形成能( $\Delta E/\Delta x$ )

Table 5 Average Li-insertion formation energy ( $\Delta E/\Delta x$ ) of  $\text{Li}^+ + e + \text{V}_5\text{Si}_3 \rightarrow \text{Li}_x\text{Si}_y + \text{V}_3\text{Si}$

Reaction No.	Reaction equation	( $\Delta E/\Delta x$ )/eV
1	$\frac{4}{3}\text{Li}^+ + \frac{4}{3}e + \text{V}_5\text{Si}_3 \rightarrow \frac{4}{3}\text{LiSi} + \frac{5}{3}\text{V}_3\text{Si}$	-0.809
2	$\frac{16}{7}\text{Li}^+ + \frac{16}{7}e + \text{V}_5\text{Si}_3 \rightarrow \frac{4}{21}\text{Li}_{12}\text{Si}_7 + \frac{5}{3}\text{V}_3\text{Si}$	-0.317
3	$\frac{28}{9}\text{Li}^+ + \frac{28}{9}e + \text{V}_5\text{Si}_3 \rightarrow \frac{4}{9}\text{Li}_7\text{Si}_3 + \frac{5}{3}\text{V}_3\text{Si}$	-0.152
4	$\frac{13}{3}\text{Li}^+ + \frac{13}{3}e + \text{V}_5\text{Si}_3 \rightarrow \frac{1}{3}\text{Li}_{13}\text{Si}_4 + \frac{5}{3}\text{V}_3\text{Si}$	-0.044
5	$\frac{28}{5}\text{Li}^+ + \frac{28}{5}e + \text{V}_5\text{Si}_3 \rightarrow \frac{4}{15}\text{Li}_{21}\text{Si}_5 + \frac{5}{3}\text{V}_3\text{Si}$	-0.010

表6  $\text{Li}^+ + e + \text{V}_5\text{Si}_3 \rightarrow \text{Li}_x\text{Si}_y + \text{V}$  的平均嵌 Li 形成能( $\Delta E/\Delta x$ )

Table 6 Average Li-insertion formation energy( $\Delta E/\Delta x$ ) of  $\text{Li}^+ + e + \text{V}_5\text{Si}_3 \rightarrow \text{Li}_x\text{Si}_y + \text{V}$

Reaction No.	Reaction equation	( $\Delta E/\Delta x$ )/eV
1	$3\text{Li}^+ + 3e + \text{V}_5\text{Si}_3 \rightarrow 3\text{LiSi} + 5\text{V}$	-1.180
2	$\frac{36}{7}\text{Li}^+ + \frac{36}{7}e + \text{V}_5\text{Si}_3 \rightarrow \frac{3}{7}\text{Li}_{12}\text{Si}_7 + 5\text{V}$	-0.534
3	$7\text{Li}^+ + 7e + \text{V}_5\text{Si}_3 \rightarrow \text{Li}_7\text{Si}_3 + 5\text{V}$	-0.311
4	$\frac{39}{4}\text{Li}^+ + \frac{39}{4}e + \text{V}_5\text{Si}_3 \rightarrow \frac{3}{4}\text{Li}_{13}\text{Si}_4 + 5\text{V}$	-0.158
5	$\frac{63}{5}\text{Li}^+ + \frac{63}{5}e + \text{V}_5\text{Si}_3 \rightarrow \frac{3}{5}\text{Li}_{21}\text{Si}_5 + 5\text{V}$	-0.099

应, 反式(10)为总反应。

由于三元等温截面中的每个相区都是热力学上最稳定的, 也就是说, 每个相区的相组成法则是, 组成这个相区的所有相的总能必须是最低的。而以上述分析判断  $\text{VSi}_2$  的嵌 Li 路径的方法正是寻找能量最低的反应物。所以相图上  $\text{VSi}_2$  与 Li 之间的连线, 所穿过的各相区, 都是能量最低相区, 这条连线就相当于  $\text{VSi}_2$  的嵌 Li 路径。这也正是文献[51]所指出的, 三元相图的每个三相区, 对应于一个嵌 Li 反应。由此计算出的 V-Si-Li 在 0 K 时的等温截面如图 2 所示。这和 Materials Project 网站上提供的 Li-Si-V 三元系 0 K 相图符合。这为计算相图提供了一种新的思路。

### 2.3 $\text{VSi}_2$ 嵌 Li 前后 V-Si 化合物的电子结构

图 3 所示为  $\text{VSi}_2$  和  $\text{V}_5\text{Si}_3$  的总态密度和分波态密

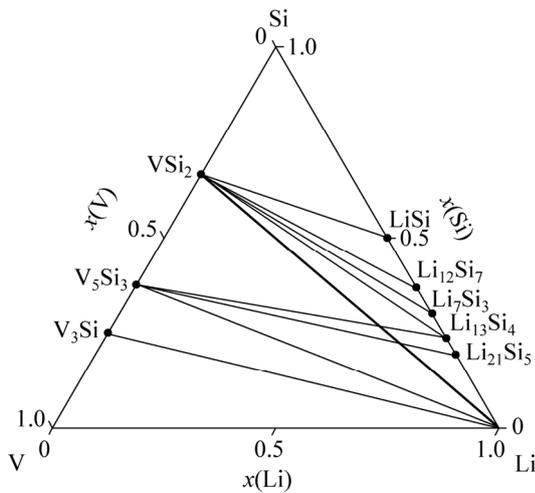


图 2 Li-Si-V 在 0 K 时的计算相图  
Fig. 2 Calculated phase diagram of Li-Si-V at 0 K

度。分析  $\text{VSi}_2$  的态密度图(见图 3(a))可知, 在费米能级以下  $-14 \sim -5 \text{ eV}$  的态密度主要是 Si(3s) 提供, 其次是 Si(3p) 电子的贡献, 在  $-5$  至  $0 \text{ eV}$  之间的态密度主要是 V(3d) 电子的贡献; 在费米能级以上的态密度主要由 V(3d) 电子贡献, 其他电子的贡献相对较少。此外, 在  $-4.5 \text{ eV}$  和  $1 \text{ eV}$  附近, V 的电子轨道和 Si 的电子轨道发生杂化。分析  $\text{V}_5\text{Si}_3$  的态密度图(见图 3(b))可知, 在费米能级以下  $-12 \sim -5.8 \text{ eV}$  之间 V 的电子和 Si 的电子提供的态密度相当, 而 Si(3s) 电子的贡献稍多, 在  $-5.8 \text{ eV}$  以上的态密度则主要由 V(3d) 电子提供。此外在  $-7.3$  至  $-5.8 \text{ eV}$  之间, V 的电子轨道和 Si 的电子轨道发生杂化。图 3(a)和(b)中显示的  $\text{VSi}_2$  和  $\text{V}_5\text{Si}_3$  在费米能级处的态密度  $N(E_F)$  都不为 0, 说明  $\text{V}_5\text{Si}_3$  和  $\text{VSi}_2$  呈金属性质, 这和能带结构的结果自洽。比较  $\text{VSi}_2$  和  $\text{V}_5\text{Si}_3$  的总态密度图,  $\text{VSi}_2$  费米能级两侧的尖峰相距较宽, 即带隙较宽, 说明  $\text{VSi}_2$  的共价键较强。还可以看出,  $\text{VSi}_2$  的  $N(E_F) \approx 2.88 \text{ states/eV}$ ,  $\text{V}_5\text{Si}_3$  的  $N(E_F) \approx 9.16 \text{ states/eV}$ , 这表明  $\text{V}_5\text{Si}_3$  的电子共有化运动较强, 随着嵌 Li 量的增加, V—Si 原子间的成键电子减少, 提供导电电子增多, 材料导电性增强。这说明嵌 Li 之后的

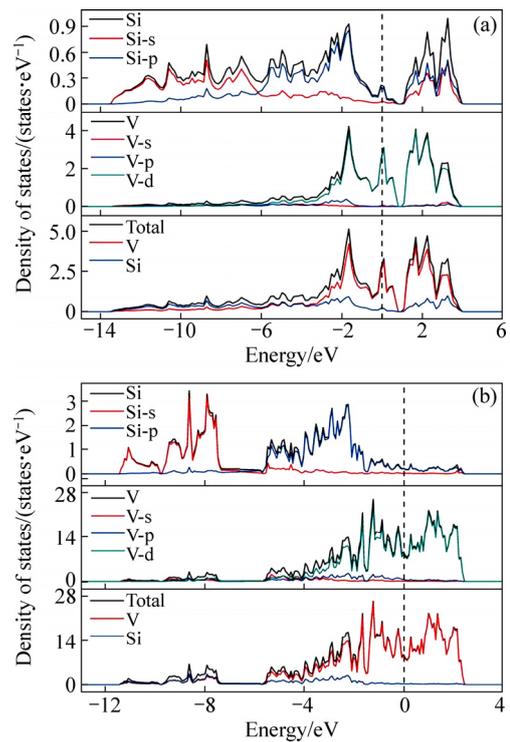


图 3 嵌 Li 前后 V-Si 化合物的电子态密度图  
Fig. 3 Density of states of V-Si compounds during Li-insertion process: (a)  $\text{VSi}_2$ ; (b)  $\text{V}_5\text{Si}_3$

$\text{V}_5\text{Si}_3$  不仅起到抑制体积膨胀效应的缓冲相, 还可以作为导电剂分布在基体中。

### 2.4 $\text{VSi}_2$ 嵌 Li 前后 V-Si 化合物的弹性性质

锂离子电池负极材料 Si 在嵌 Li 时体积膨胀, 导致电极开裂和粉化, 使循环性能变差。研究表明, 采用 Si 与过渡金属复合生成的硅化物作为缓冲相能够有效地缓解体积膨胀效应。缓冲相的延展性优于基体时, 抑制体积膨胀效应的作用越大。因此, 有必要计算  $\text{VSi}_2$  和  $\text{V}_5\text{Si}_3$  的弹性性质。本文作者采用第一性原理的方法计算  $\text{VSi}_2$  和  $\text{V}_5\text{Si}_3$  的弹性常数以及根据 Voigt-Reuss-Hill 经验公式和泊松比公式<sup>[25-26]</sup>计算得到的体积模量(B)、剪切模量(G)和泊松比( $\mu$ ), 如表 7 所示。

表 7  $\text{VSi}_2$  和  $\text{V}_5\text{Si}_3$  的弹性常数、体积模量(B)、剪切模量(G)、泊松比( $\mu$ )

Table 7 Elastic constant, bulk modulus(B), shear modulus(G), and poisson's ratio( $\mu$ ) of  $\text{VSi}_2$  and  $\text{V}_5\text{Si}_3$

Phase	Elastic constant/GPa						B	G	$\mu$	B/G
	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{66}$				
$\text{VSi}_2(\text{Cr}_2\text{Si-type})$	375.3	57.9	76.3	438.6	158.7	158.7	178.2	160.3	0.15	1.11
$\text{V}_5\text{Si}_3(\text{W}_5\text{Si}_3\text{-type})$	408.0	107.2	101.7	347.7	123.8	102.2	197.7	125.8	0.24	1.57
$\text{V}_5\text{Si}_3(\text{W}_5\text{Si}_3\text{-type})^{[53]}$	401.7	106.7	99.6	351.1	103.1	127.8	195.8	122.1	0.24	1.60

$V_5Si_3$  的弹性常数计算结果与文献[52]的计算值很接近。在判断一个相的弹性性质之前, 首先要考虑该相在基态下是否满足力学稳定性的条件。根据四方晶系力学稳定性的判据<sup>[53]</sup>:

$$\begin{aligned} C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0, (C_{11} - C_{12}) > 0, \\ (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0, [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] > 0 \end{aligned} \quad (11)$$

以及六方晶系力学稳定性的判据<sup>[54]</sup>:

$$C_{44} > 0, C_{11} > |C_{12}|, (C_{11} + 2C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2 \quad (12)$$

$VSi_2$ ( $Cr_2Si$ -type)为六方晶系,  $V_5Si_3$ ( $W_5Si_3$ -type)为四方晶系, 根据计算结果都满足力学稳定性的判定标准, 所以这两种化合物结构稳定存在。

$B/G$  常用来预测材料的延展性和脆性<sup>[54]</sup>,  $B/G$  值越大, 材料的延展性越好, 反之, 材料的脆性越大。 $B/G$  的临界值为 1.75。 $B/G$  值大于 1.75 时为韧性材料,  $B/G$  值小于 1.75 时为脆性材料。此外, 根据泊松比( $\mu$ )也可以判断材料的韧性和脆性, 泊松比( $\mu$ )越大, 材料的韧性越好。由表 7 可以得出,  $V_5Si_3$  和  $VSi_2$  都为脆性材料, 但  $V_5Si_3$  的泊松比( $\mu$ )和  $B/G$  值都大于  $VSi_2$ , 且  $V_5Si_3$  的  $G/B$  值非常接近临界值。这说明  $V_5Si_3$  的延展性和韧性大于  $VSi_2$  的。这说明,  $VSi_2$  经嵌 Li 后形成延展性更好的  $V_5Si_3$  能作为缓冲相, 从而可以较好地抑制体积膨胀效应。

## 2.5 $VSi_2$ 作为锂离子负极材料的嵌 Li 性能预测

根据式(1)~(5)计算  $VSi_2$  嵌 Li 过程和总反应的平均嵌 Li 形成能( $\Delta E/\Delta x$ )、嵌 Li 电压( $U$ )、比容量( $C_{cal}$ )和体积膨胀率( $\eta$ ), 如表 8 所列。

锂离子电池负极材料的嵌 Li 电压过小, 嵌 Li 电压平台接近 Li 的析出电压, 容易导致形成 Li 的树枝晶, 电池的安全系数下降; 而嵌 Li 电压过大, 会对电池电压有负面影响, 比如会降低电池的能量密度。新

表 8  $VSi_2$  嵌 Li 过程中的嵌 Li 量( $\Delta x$ )、 $\Delta E/\Delta x$ 、 $U$ 、 $C_{cal}$  和  $\eta$

Table 8 Amount of Li-insertion( $\Delta x$ ),  $\Delta E/\Delta x$ ,  $U$ ,  $C_{cal}$ , and  $\eta$  during Li-insertion process

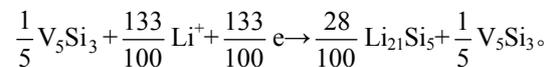
Li-insertion process	$\Delta x$	$(\Delta E/\Delta x)/$ eV	$U/V$	$C_{cal}/$ (mA·h·g <sup>-1</sup> )	$\eta/\%$
First step	4.55	0.223	0.223	1138.49	196.57
Second step	1.33	0.104	0.104	332.79	20.58
Total reaction	5.88	0.196	0.196	1471.28	246.45

型的负极材料的比容量一定要大于石墨的理论比容量, 但比容量与体积膨胀率成正比。KIRKLIN 等<sup>[51]</sup> 指出新型的锂离子负极材料最适当的性能参数为: 嵌 Li 电压( $U$ )为 0.25~0.75 V; 比容量( $C_{cal}$ )为 372~1200 mA·h/g。

结合表 8 可知,  $VSi_2$  作为锂离子负极材料, 理论比容量为 1471.28 mA·h/g, 小于文献[11]中  $Si_{0.58}V_{0.42}$  合金薄膜电极的比容量( $C_{cal}=1750$  mA·h/g), 这是由于合金  $Si_{0.58}V_{0.42}$  有多余的 Si 作为活性物质。 $VSi_2$  的理论比容量远大于石墨的理论比容量( $C_{cal}=372$  mA·h/g), 体积膨胀率偏大, 但小于 Si 负极体积膨胀率( $\eta_{Si} \geq 300\%$ )。  $VSi_2$  的嵌 Li 电压非常接近 0.25 V, 大于传统的石墨负极材料( $U \approx 0.1$  V), 在充电时不易引起表面 Li 沉积的现象, 其安全性能优于石墨负极材料的。此外, 从表 8 中可以看出, 刚开始嵌 Li 时, 嵌 Li 电位较大, 意味着容易嵌 Li, 这有利于锂离子电池的充电过程, 随后嵌 Li 快达到饱和时, 嵌 Li 电位较小, 有利于锂离子的脱嵌过程。 $VSi_2$  呈现金属导电特性, 导电性优于半导体 Si, 且在嵌 Li 过程中, 并未改变其本身的导电性质, 而是会形成导电性和延展性更好的  $V_5Si_3$ 。最终形成的硅化物  $V_5Si_3$  既缓解了体积膨胀, 起到了缓冲相的作用, 又提供了更好的导电性能, 这在一定程度上缓解了体积膨胀率偏大带来的负面影响。综上所述可知,  $VSi_2$  是一种有潜力的高比容量动力锂离子电池负极材料。

## 3 结论

1) Li 嵌入  $VSi_2$  最有可能的反应路径为  $VSi_2 + \frac{91}{20} Li^+ + \frac{91}{20} e^- \rightarrow \frac{7}{20} Li_{13}Si_4 + \frac{1}{5} V_5Si_3$  和  $\frac{7}{20} Li_{13}Si_4 +$



2)  $V_5Si_3$  和  $VSi_2$  都呈导体性质, 且  $V_5Si_3$  的导电性比  $VSi_2$  好, 说明随着嵌 Li 量的增加, V—Si 原子间的成键电子减少, 提供导电电子增多, 材料导电性增强。

3)  $V_5Si_3$  和  $VSi_2$  都是脆性材料, 但  $V_5Si_3$  的延展性较好。说明随着嵌 Li 进行, 会生成延展性优于基体材料的缓冲相, 从而缓解体积膨胀效应。

4) 通过对  $VSi_2$  的嵌 Li 路径的分析, 得到了 Li-Si-V 三元系 OK 相图, 可为实验相图的测试提供参考。

## REFERENCES

[1] YANG Z, ZHANG W, SHEN Yue, YUAN Li-xia, HUANG

- Yun-hui. Next-generation energy storage technologies and their key electrode materials[J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2016, 32(5): 1062–1071.
- [2] LIANG Pu, ZHANG Lin-ping, WANG Fei, SUN Zhan-bo, HU Qing, YANG Sen, WANG Li-qun, SONG Xiao-ping. Effects of Cr content on electrochemical properties of melt-spun Al<sub>75-x</sub>Si<sub>25</sub>Cr<sub>x</sub> alloy anodes for lithium-ion batteries[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(6): 1393–1400.
- [3] 苏明如, 王志兴, 郭华军, 李新海, 黄思林, 甘雷. 粘结剂对锂离子电池 Si/C 复合材料性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(4): 1059–1064.
- SU Ming-ru, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun, LI Xin-hai, HUANG Si-lin, GAN Lei. Effect of binders on performances of Si/C composites for Li-ion batteries[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(4): 1059–1064.
- [4] 于志辉, 刘丹丹, 寇艳娜. 锂离子电池负极材料多孔硅/硅铁合金的制备及性能[J]. *北京工业大学学报*, 2017, 43(2): 278–284.
- YU Zhi-hui, LIU Dan-dan, KOU Yan-na. Preparation and properties of Si/Si-Fe alloy porous composite as anode material in Li-ion battery[J]. *Journal of Beijing University of Technology*, 2017, 43(2): 278–284.
- [5] TAO Hua-chao, FAN Li-zhen, QU Xuan-hui. Facile synthesis of ordered porous Si@C nanorods as anode materials for Li-ion batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2012, 71(1): 194–200.
- [6] 潘璇, 王存国, 朱孟康, 刘艺涵, 路乃群. 锂离子电池大容量硅基负极材料的研究进展[J]. *化工科技*, 2017, 25(1): 67–72.
- PAN Xuan, WANG Cun-guo, ZHU Meng-kang, LIU Yi-han, LU Nai-qun. Progress of silicon based negative electrode materials with high capacity for lithium ion batteries[J]. *Science and Technology in Chemical Industry*, 2017, 25(1): 67–72.
- [7] FLEISCHAUER M D, TOPPLE J M, DAHN J R. Combinatorial investigations of Si-M (M=Cr+Ni, Fe, Mn) thin film negative electrode materials[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2005, 8(2): 137–140.
- [8] WEYDANZ W J, WOHLFAHRT-MEHRENS M, HUGGINS R A. A room temperature study of the binary lithium-silicon and the ternary lithium-chromium-silicon system for use in rechargeable lithium batteries[J]. *J Power Sources*, 1999, 81: 237–242.
- [9] COURTEL F M, DUGUAY D, ABU-LEBDEH Y, DAVIDSON I J. Investigation of CrSi<sub>2</sub> and MoSi<sub>2</sub> as anode materials for lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2012, 202: 269–275.
- [10] HWANG C M, LIM C H, YANG J H, PARK J W. Electrochemical properties of negative SiMo<sub>x</sub> electrodes deposited on a roughened substrate for rechargeable lithium batteries[J]. *J Power Sources*, 2009, 194(2): 1061–1067.
- [11] HWANG C M, PARK J W. Investigation of Si-M (M = Mo, Ti, or V) negative electrodes fabricated using RF/DC magnetron sputtering for lithium ion batteries[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 205(7): S439–S446.
- [12] WANG Guo-xi, SUN Li, BRADHURST D H, ZHONG S X, DOU S X, LIU H K. Innovative nanosize lithium storage alloys with silica as active centre[J]. *J Power Sources*, 2000, 88: 278–281.
- [13] WANG Z, TIAN W H, LIU X H, LI Y, LI X G. Nanosized Si-Ni alloys anode prepared by hydrogen plasma-metal reaction for secondary lithium batteries[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2006, 100(1): 92–97.
- [14] 杨娟, 唐晶晶, 娄世菊, 邹幽兰, 周向阳. 锂离子电池用 Si-Fe 复合电极材料的制备及其性能[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2011, 42(4): 859–864.
- YANG Juan, TANG Jing-jing, LOU Shi-ju, ZOU You-lan, ZHOU Xiang-yang. Preparation and performance of Si-Fe composite materials for lithium ion batteries[J]. *Journal of Central South University (Natural Science Edition)*, 2011, 42(4): 859–864.
- [15] LEE S J, LEE H Y, BAIK H K, LEE S M. Si-Zr alloy thin-film anodes for microbatteries[J]. *J Power Sources*, 2003, 119: 113–116.
- [16] AYDINOL M K, KOHAN A F, CEDER G, CHO K, JOANNOPOULOS J. Ab initio study of lithium intercalation in metal oxides and metal dichalcogenides[J]. *Physical Review B*, 1997, 56(3): 1353–1365.
- [17] 汝强, 赵灵智, 田琴, 胡社军. Sb 薄膜嵌脱 Li 性质的平面波赝势法计算与实验研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2011(s2): 70–74.
- RU Qiang, ZHAO Ling-zhi, TIAN Qin, HU She-jun. Investigation of lithium intercalation/extraction mechanism based on plane-wave pseudo-potential calculation and experimental method for Sb thin film[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2011(s2): 70–74.
- [18] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. *Comp Mater Sci*, 1996, 6(1): 15–50.
- [19] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. *Phys Rev B*, 1996, 54(16): 11169–11186.
- [20] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. *Phys Rev B*, 1999, 59(3): 1758–1775.
- [21] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Phys Rev Lett*, 1996,

- 77(18): 3865–3868.
- [22] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. *Phys Rev B*, 1976, 13(12): 5188–5192.
- [23] CHEVRIER V L, ZWANZIGER J W, DAHN J R. First principles study of Li-Si crystalline phases: Charge transfer, electronic structure, and lattice vibrations[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2010, 496(1/2): 25–36.
- [24] COURTNEY I A, TSE J S, MAO O, HAFNER J, DAHN J R. Ab initio calculation of the lithium-tin voltage profile[J]. *Physical Review B*, 1998, 58(23): 15583–15588.
- [25] PANDA K B, CHANDRAN K S R. Determination of elastic constants of titanium diboride (TiB<sub>2</sub>) from first principles using FLAPW implementation of the density functional theory[J]. *Computational Materials Science*, 2006, 35(2): 134–150.
- [26] TAO X, JUND P, COLINET C, TEDENAC J C. Phase stability and physical properties of Ta<sub>3</sub>Si<sub>3</sub> compounds from first-principles calculations[J]. *Physical Review B*, 2009, 80(10): 104103.
- [27] LOZOVA O. Isothermal sections of phase diagrams for Li-V-{Ge, Si} systems at 570 K[J]. *Ukrainskij Chemical Journal*, 2001, 67(5): 27–29. (in Ukrainian)
- [28] TÖBBENS D M, STÜBER N, KNORR K, MAYER H M, LAMPERT G. E9: The new high-resolution neutron powder diffractometer at the Berlin neutron scattering center[J]. *Materials Science Forum*, 2001, 378: 288–293.
- [29] WANG Y, CURTAROLO S, JIANG C, ARROYAVE R, WANG T, CEDER G, CHEN L Q, LIU Z K. Ab initio lattice stability in comparison with CALPHAD lattice stability[J]. *Calphad*, 2004, 28(1): 79–90.
- [30] BERLINER R, FAJEN O, SMITH H G, HITTERMAN R L. Neutron powder-diffraction studies of lithium, sodium, and potassium metal[J]. *Physical Review B*, 1989, 40(18): 12086–12097.
- [31] KAREN P, SUARD E, FAUTH F. Crystal structure of stoichiometric YBa<sub>2</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>8</sub>[J]. *Inorganic Chemistry*, 2005, 44(23): 8170–8172.
- [32] KUBOTA Y, ESCANO M C S, NAKANISHI H, KASAI H. Electronic structure of LiSi[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 458(1): 151–157.
- [33] NESPER R, SCHNERING H G V, CURDA J. Li<sub>12</sub>Si<sub>7</sub>, eine Verbindung mit trigonal-planaren Si<sub>4</sub>-Clustern und isometrischen Si<sub>5</sub>-Ringen[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 1986, 119(12): 3576–3590. (in German)
- [34] DĘBSKI A, GAŚSIOR W, GÓRAL A. Enthalpy of formation of intermetallic compounds from the Li-Si system[J]. *Intermetallics*, 2012, 26: 157–161.
- [35] BRAGA M H, MALHEIROS L F, ANSARA I. Thermodynamic assessment of the Li-Si system[J]. *Journal of Phase Equilibria*, 1995, 16(4): 324–330.
- [36] AXEL H, SCHÄFER H, WEISS A. The crystalline structure of lithium silicide Li<sub>2</sub>Si[J]. *Applied Chemistry*, 1965, 77(8): 379–380. (in German)
- [37] LAI S C. Solid lithium-silicon electrode[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1976, 123(8): 1196–1197.
- [38] FRANK U, MÜLLER W, SCHÄFER H. To get the knowledge of the phase Li<sub>13</sub>Si<sub>4</sub>[J]. *A Journal of Chemical Sciences*, 1975, 30(1/2): 10–13. (in German)
- [39] SCHÄFER H, AXEL H, WEISS A. Notes: The crystalline structure of the phase Li<sub>7</sub>Si<sub>2</sub>[J]. *A Journal of Chemical Sciences*, 1965, 20(10): 1010. (in German)
- [40] KUBOTA Y, ESCAÑO M C S, NAKANISHI H, KASAI H. Crystal and electronic structure of Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub>[J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 102(5): 053704–053706.
- [41] NESPER R, SCHNERING H G V. Li<sub>21</sub>Si<sub>5</sub>, a Zintl phase as well as a Hume-Rothery phase[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1987, 70(1): 48–57.
- [42] AXEL H, SCHÄFER H, WEISS A. To get the knowledge of the phase Li<sub>22</sub>Si<sub>5</sub>[J]. *A Journal of Chemical Sciences*, 1966, 21(2): 115–117. (in German)
- [43] DĘBSKI A, ZAKULSKI W, MAJOR L, GÓRAL A, GAŚSIOR W. Enthalpy of formation of the Li<sub>22</sub>Si<sub>5</sub> intermetallic compound[J]. *Thermochimica Acta*, 2013, 551: 53–56.
- [44] MOROZKIN A V. Phase equilibria in the Dy-V-Si system at 1200 K[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 346(1): L4–L6.
- [45] COLINET C, TEDENAC J C. First principles calculations in V-Si system. Defects in A15-V<sub>3</sub>Si phase[J]. *Computational Materials Science*, 2014, 85: 94–101.
- [46] MESCHEL S V, KLEPPA O J. Standard enthalpies of formation of some 3d transition metal silicides by high temperature direct synthesis calorimetry[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1998, 267(1): 128–135.
- [47] RAWN C J, SCHNEIBEL J H, FU C L. Thermal expansion anisotropy and site occupation of the pseudo-binary molybdenum vanadium silicide Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>[J]. *Acta Materialia*, 2005, 53(8): 2431–2437.
- [48] GORELKIN O S, MIKHAILIKOV S V. Thermochemistry of the V-Si system[J]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 1971, 45: 2682–2683. (in Russian)
- [49] SPINAT P, FRUCHART R, HERPIN P. Structures of binary phases V<sub>6</sub>Si<sub>5</sub> and Ti<sub>6</sub>Ge<sub>5</sub>[J]. *Bulletin of French Mineralogy and Crystallography Society*, 1970, 93(1): 23–36. (in French)
- [50] TANAKA K, NAWATA K, INUI H, YAMAGUCHI M, KOIWA

- M. Refinement of crystallographic parameters in transition metal disilicides with the C11<sub>b</sub>, C40 and C54 structures[J]. *Intermetallics*, 2001, 9(7): 603–607.
- [51] KIRKLIN S, MEREDIG B, WOLVERTON C. High-throughput computational screening of new Li-ion battery anode materials[J]. *Advanced Energy Materials*, 2013, 3(2): 252–262.
- [52] TAO Xiao-ma, CHEN Hong-mei, TONG Xiao-feng, OUYANG Yi-fang, JUND P, TEDENAC J C. Structural, electronic and elastic properties of V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> phases from first-principles calculations[J]. *Computational Materials Science*, 2012, 53(1): 169–174.
- [53] WU Zhi-jian, ZHAO Er-jun, XIANG Hong-ping, HAO Xian-feng, LIU Xiao-juan, MENG Jian. Crystal structures and elastic properties of superhard IrN<sub>2</sub> and IrN<sub>3</sub> from first principles[J]. *Physical Review B*, 2007, 76(5): 054115.
- [54] PUGH S F. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals[J]. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1954, 45(367): 823–843.

## First-principles of Li-insertion properties of VSi<sub>2</sub>

LONG Ke-cheng<sup>1,2</sup>, LI Zhi<sup>1,2</sup>, DING Jing<sup>3</sup>, LONG Zhao-hui<sup>1,2</sup>, LI Xiao-bo<sup>1,2</sup>, YIN Fu-cheng<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Materials Design and Preparation Technology of Hunan Province,

Xiangtan University, Xiangtan 411105, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China;

3. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** First-principles calculation based on the density functional theory was employed to calculate the Li-insertion formation energy, specific capacity and volume expansion rate of every possible reactions of Li intercalation into VSi<sub>2</sub>. VSi<sub>2</sub> can react with Li, and the most possible reaction pathway of Li intercalation into VSi<sub>2</sub> is found. Firstly, Li reacts with VSi<sub>2</sub> to form Li<sub>13</sub>Si<sub>4</sub> and V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, then Li reacts with Li<sub>13</sub>Si<sub>4</sub> to produce Li<sub>21</sub>Si<sub>5</sub>, while V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> cannot react with Li. So, the final reactants are V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> and Li<sub>21</sub>Si<sub>5</sub>. The 0K phase diagram of Li-Si-V ternary system can be determined by analyzing the reaction pathway of Li intercalation into VSi<sub>2</sub>. The electronic structure and elastic properties of VSi<sub>2</sub> and V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> were calculated further. The results show that both VSi<sub>2</sub> and V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> are characterized with a metallic conductor, but the conductivity and ductility of V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, production after Li-insertion, are better than those of VSi<sub>2</sub> substrate. The results of calculation predict that V<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> can act as a buffer phase to release the mechanical stress due to volume change during cycling of the electrode and a conductive agent to provide better conductivity, while improve the cycle performance of lithium intercalation/extraction.

**Key words:** first-principles; VSi<sub>2</sub>; Li-insertion properties; phase diagram; electronic structure; elastic properties

**Foundation item:** Project (51471140) supported by the National Natural Science Foundation of China

**Received date:** 2016-10-25; **Accepted date:** 2017-06-09

**Corresponding author:** LI Zhi; Tel: +86-18907324649; E-mail: lizhiclsj@163.com

(编辑 李艳红)