

锂离子电池负极材料 CuSn 的 Li 嵌入性质的研究^{*}

侯柱锋¹⁾ 刘慧英²⁾ 朱梓忠¹⁾ 黄美纯¹⁾ 杨 勇³⁾

¹⁾ 厦门大学物理系, 厦门 361005)

²⁾ 集美大学基础教学部, 厦门 361021)

³⁾ 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

(2002 年 5 月 1 日收到, 2002 年 8 月 9 日收到修改稿)

使用基于混合基表示的第一原理赝势法, 研究了锂离子电池非碳类负极材料 CuSn 的 Li 嵌入时的形成能以及相应的电子结构. 还给出了 Li 嵌入时的体积变化、能带结构、电子态密度以及电荷密度分布等性质, 并讨论了 CuSn 作为负极材料的特点. 计算发现, Cu-Sn 化合物在闪锌矿结构时, Li 嵌入主体材料时的嵌入形成能大致在 3.5eV 附近.

关键词: 锂离子电池, 负极材料, CuSn, 电子结构

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

1. 引 言

锂离子电池与传统的二次电池相比保持了电压高、能量密度大、重量轻, 又具有安全性能好、自放电小等优点^[1]. 应用中, 大多以石墨和各种碳材料作为负极材料, 但是碳负极材料存在一些自身的缺点^[2]. 为了寻求性能更高的负极材料, 许多新型的锂离子电池负极材料特别是 Cu-Sn 金属间化合物在近期的锂离子电池研究中引起了相当的重视^[3-6].

实验上, 在 Li/Li₂CuSn 电池中, 其初始的比容量较低(160mA·h·g⁻¹), 但是二次放电后的循环性很好, 比容量稳定在 80mA·h·g⁻¹, 且能持续 20 次充放电循环^[6]. 如果以 Cu₆Sn₅ 作初始的电极, 而不是 Li₂CuSn, 则稳定的充电比容量为 200mA·h·g⁻¹, 相应的体积比容量则超过 1600mA·h·ml⁻¹ (Cu₆Sn₅ 的密度为 8.3g·ml⁻¹)^[4]. 而且 Vaughey 等^[3,4] 认为在以 Cu-Sn 金属间化合物为锂离子电池负极的主体材料时, 如果预先设计主体材料的结构为闪锌矿结构, 而不是 NiAs 结构, 可望改进其充放电过程中体积变化大的缺点, 提高此类电极材料的电化学性能^[6]. 故从理论上研究闪锌矿结构的 CuSn 在 Li 嵌入时的材料性质对设计 Cu-Sn 金属间化合物的锂离子电池负极

材料有一定的指导意义. 本文中计算了 Li 嵌入闪锌矿结构 CuSn 时的形成能以及相应的电子结构, 还得到了锂嵌入时的体积变化、能带结构、电子态密度以及电荷密度分布等性质.

2. 理论和方法

使用第一原理方法计算锂离子电池电极材料的性质已有一些成功的例子^[7-9]. 例如 Deiss 等^[8] 计算了 LiC₆/LiMoO₂ (负极/正极) 和 LiC₆/LiNiO₂ 电池的平均工作电压以及能量密度; Aydinol 等^[9] 计算了 Li/LiMO₂ 和 Li/LiCoX₂ (M = Ti, V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Al; X = O, S, Se) 电池的平均工作电压, 在这些计算中认为 Li 在脱嵌或嵌入过程中的反应物(主体材料)和终端产物是两个相^[7].

在本文的计算中, 假设以闪锌矿结构的 CuSn 化合物为负极材料, Li 的嵌入仅仅发生在闪锌矿 CuSn 的间隙位置上, 而且嵌入没有改变其闪锌矿结构, 其 Li 嵌入主体材料后的晶格结构见图 1. 这样, 可以定义锂在 CuSn 材料中嵌入时的形成能 E , 它表示为在 Li 嵌入前和嵌入后的体系总能量之差:

$$E = \frac{1}{x} [E_{\text{tot}}(\text{CuSn}, \Omega_0) + xE(\text{Li}_{\text{atom}}) - E_{\text{tot}}(\text{Li}_x\text{CuSn}, V_0)],$$

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10174058)资助的课题.

$E_{\text{tot}}(\text{CuSn}, \Omega_0)$ 和 $E_{\text{tot}}(\text{Li}_x\text{CuSn}, V_0)$ 分别为 Li 嵌入前 CuSn 的总能量和嵌入后 Li_xCuSn 的总能量; Ω_0 , V_0 分别为 Li 嵌入前和嵌入后体系的平衡体积; x 为 Li 的嵌入比例, 对于 Li_2CuSn , 有 $x = 2$, 它代表了闪锌矿结构的 CuSn 材料中所有的间隙位置都嵌入了 Li. 上式等号右端第二项中 $E(\text{Li}_{\text{atom}})$ 表示单个独立 Li 原子的能量, 其值为 -5.27eV (在本文使用的赝势下). 总能量差已经除上 x , 即代表了平均一个 Li 嵌入的形成能. 由于 Li 的嵌入会导致主体材料的体积膨胀, 体积膨胀比例表可以写为

$$\frac{V_0 - \Omega_0}{\Omega_0} \times 100\% .$$

尽管实验上 Li 在嵌入或脱嵌过程中的结构可能发生复杂的变化, 但是我们的理论研究仅处理终态与初态的总能量, 没有去描述嵌入或脱嵌的过程.

我们的计算基于局域密度泛函理论, 并采用第一原理赝势, 交换关联势则使用 Ceperley-Alder^[10] 给出的公式, 晶体波函数用混合基函数展开^[11], 即基

函数包括了平面波(本文计算中切断动能为 20.5Ry)以及由原子的赝波函数构成的局域轨道. 自洽迭代过程使用了简约布里渊区中 20 个特殊 k 点, 该 k 点的数目已经过优化, 再增大 k 点数, 能量差小于 0.001Ry . 为了确定体系的平衡体积, 我们不断改变体系的晶格常量, 计算出相应的总能量, 再通过 Rose 等^[12] 公式拟合得到相应体系的平衡晶格常量. Li 嵌入体系后, 都处于高对称的间隙位置上, 故不需再进行位置的优化.

3. 结果与讨论

使用闪锌矿结构的原胞, 我们分别计算了 $\text{Li}_x\text{-CuSn}$ 在 Li 嵌入量分别为 $x = 0, 1, 2$ 时体系的总能量、能带结构、电子态密度以及电荷密度等性质, 并且给出相应的 Li 嵌入时的形成能和体积变化. 当 $x = 1$ 时, 考虑了两种可能的 Li 嵌入位置的情况.

在不同的 Li 嵌入量下, 体系的晶格常量、体积、

表 1 CuSn 和 Li 嵌入后材料的晶格常量、体积、总能以及 Li 嵌入形成能和体积膨胀比

化学式 (Li_xCuSn)	x	晶格常量 /nm	体积 /nm ³	总能 E_{tot}/eV	体积膨胀 (100%)	Li 嵌入形成能 E/eV	晶格结构图
Li_2CuSn	2	0.603	0.054923	-1479.22	13.33	3.52	见图 1(a)
LiCuSn (I)	1	0.596	0.053034	-1470.15	9.41	3.24	见图 1(b)
LiCuSn (II)	1	0.590	0.051397	-1470.56	6.02	3.69	见图 1(c)
CuSn	0	0.579	0.048476	-1461.64	-	-	见图 1(d)

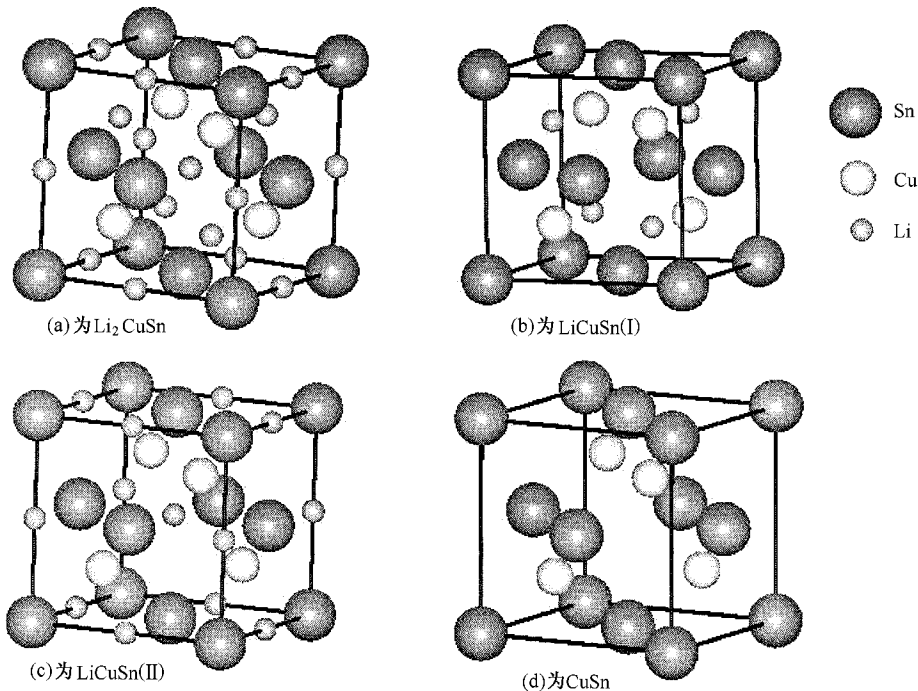


图 1 闪锌矿结构的 CuSn 和各种比例的 Li 嵌入量的终端产物 Li_xCuSn 的晶体结构

总能、锂嵌入形成能、体积膨胀以及 Li 嵌入主体材料后的结构图如表 1. 在室温下 Li_2CuSn 的结构具有立方对称性(属于 $Fd\bar{3}m$ 群), 见图 1(a), 我们对其晶格常量的理论计算值为 0.603nm , 而实验值为 0.628nm ^[6, 13]. 当 Li 嵌入 CuSn 后, 体系的体积有所膨胀并与 Li 的嵌入量以及嵌入的位置有关. 嵌入的 Li 占满了主体材料 CuSn 中所有间隙后(即 $x = 2$ 时), 体系的体积膨胀了约 13%. 实验上, 在以 Li_2CuSn 为锂离子电池负极材料, 考虑其放电过程, 发现 Li 从 Li_2CuSn 脱嵌时, 负极材料 Li_2CuSn 发生相变, 变为 NiAs 结构的 Cu_6Sn_5 , 体系的体积缩小了 59%, 其中一部分原因是 Li 在脱嵌时伴随有 Sn 的迁移^[6]. 在 Li 的嵌入量为 $x = 1$ 时, 即闪锌矿结构的 CuSn 中 50% 的间隙位置已经被锂占据, Li 嵌入 CuSn 时可占据不同的间隙位置, 其 Li 嵌入形成能有所不同并引起体系的体积改变也不同. Li 在嵌入闪锌矿的 CuSn 后占据 $(1/4, 1/4, 1/4)$ 的间隙位置时(图 1(b)), Li 嵌入形成能为 3.27eV , 比占据 $(1/2, 1/2, 1/2)$ 间隙位置时(图 1(c))的 Li 嵌入形成能小了 0.45eV . 这表明 Li 嵌入 CuSn 后, 占 $(1/2, 1/2, 1/2)$ 的间隙位置较为容易. 同时, Li 在占据 $(1/4, 1/4, 1/4)$ 的间隙位置引起的体系体积变化较大, 其体积膨胀约为 9%, 而占据 $(1/2, 1/2, 1/2)$ 的间隙位置引起的体积膨胀为 6%. 总之, 从表 1 可看到, 在以 Cu-Sn 金属间化合物作为锂

离子电池负极材料时, Li 嵌入主体材料的过程中 Li 的嵌入形成能大约在 3.5eV , 但是当 Li 嵌入量较大时引起体系的体积变化也较大.

对研究电极材料而言, 观察其能带结构是一个很重要的方面. 通过第一原理的计算, 我们可以从理论上比较 CuSn 在 Li 嵌入前后的能带结构差别(本文中假设 CuSn 结构在 Li 嵌入前后没有变化). 对于闪锌矿结构的 CuSn , 从它的能带图以及态密度图(图 2 和图 3)可以看到, 费米能级以下 $-10 \sim -7\text{eV}$ 间的色散来自 Cu 的 s 电子和 Sn 的 s 电子贡献, 且主要是 Sn 的 s 电子的贡献. 在 $-5 \sim -2\text{eV}$ 间较平坦的带主要来自 Cu 的 d 电子. 而 Cu 和 Sn 的价电子对费米能级附近的带都有相当大的贡献, Sn 价电子的贡献略大. 当 Li 嵌入到 CuSn 中而占满所有的间隙位置后, 能量在 $-4 \sim -4\text{eV}$ 间的能带, 与没有 Li 的 CuSn 相比, 能带的宽度明显地减小了. 这表明没有嵌入 Li 的 CuSn 中 Cu-Sn 间的相互作用(杂化)在 Li 嵌入后已经明显减弱了, 即 Li 的嵌入部分地屏蔽了 Cu-Sn 之间的相互作用(这一点在下面的电荷密度图中也将可以看到). 此外, 由于嵌入 Li 的价电子的影响, 沿 $\Gamma-X$ 点间的费米能级附近的带, 相对 CuSn 时有了较大的改变. 还可以看到 Cu-Sn 化合物以及嵌入 Li 后的嵌 Li 化合物都呈金属性, 没有导电性质的相变.

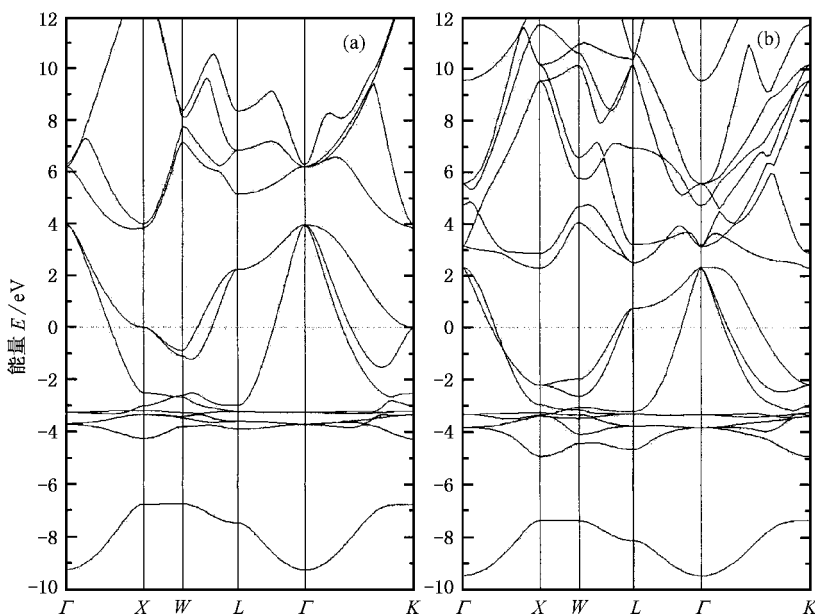


图 2 (a)为闪锌矿的 CuSn 和 (b)为 Li 嵌入后的产物 Li_2CuSn 的能带结构(虚线表示费米能级)

当 Li 嵌入主体材料后, Li 的价电子共有化而参与导电, 导致体系电荷的重新分布. 图 4 给出了闪锌矿的 CuSn 材料和 Li 嵌入后的物质 Li_2CuSn 沿(001)面电荷密度的分布情况. 在 CuSn 中的(001)面上, 可以看到 Sn 原子周围的电荷分布有较强的方向性(图

4(a)), 而在 Li 嵌入后的 Li_2CuSn 的(001)面上, Sn 原子周围的电荷分布方向性减少了(显示出较明显的圆形分布, 图 4(b)). 这也显示了 Li 的嵌入使 Cu-Sn 间的相互作用(杂化)减弱, 即 Li 部分屏蔽了 Cu-Sn 之间的相互作用, 使 Cu-Sn 间的共价性减少.

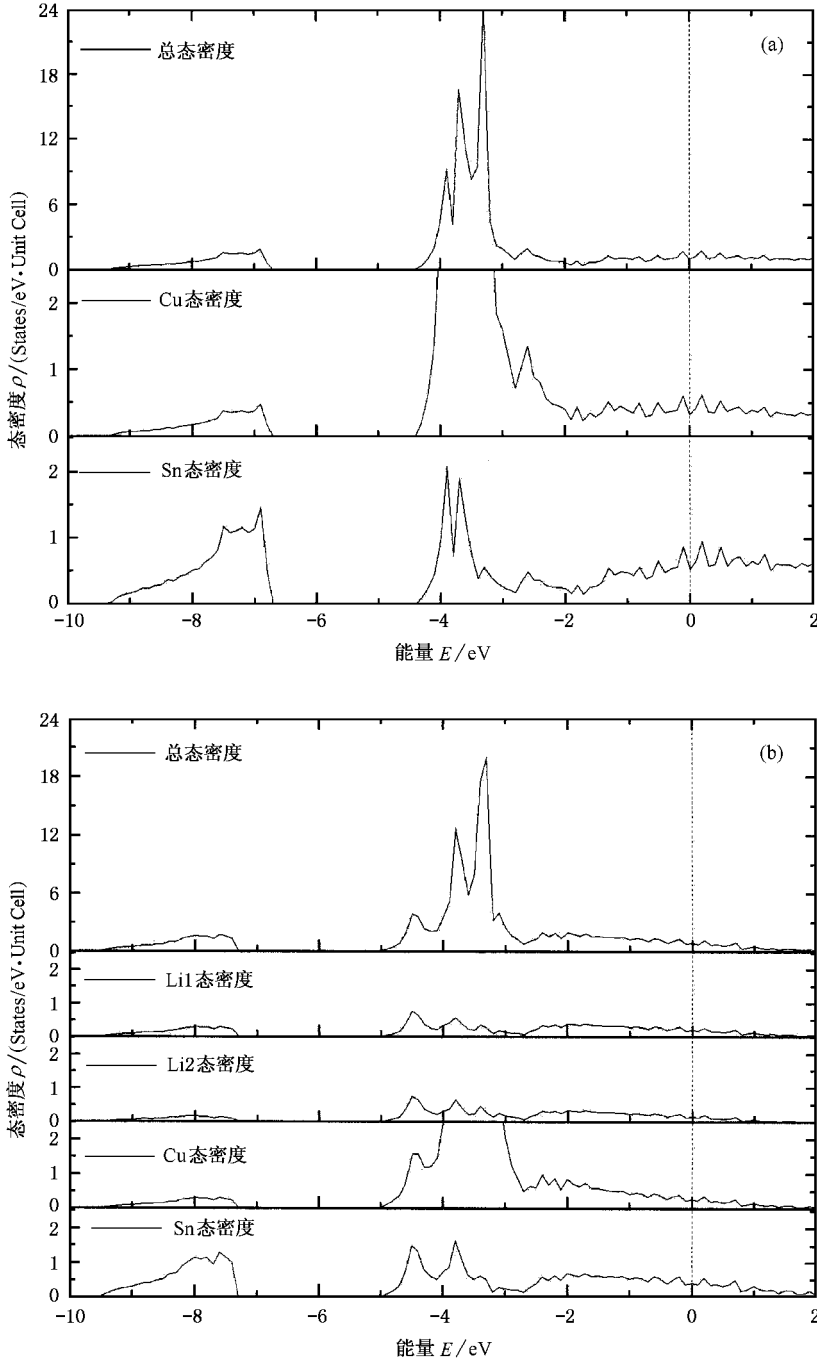


图 3 (a)为闪锌矿的 CuSn 和(b)为 Li 嵌入后的产物 Li_2CuSn 的电子态密度(虚线表示费米能级位置)

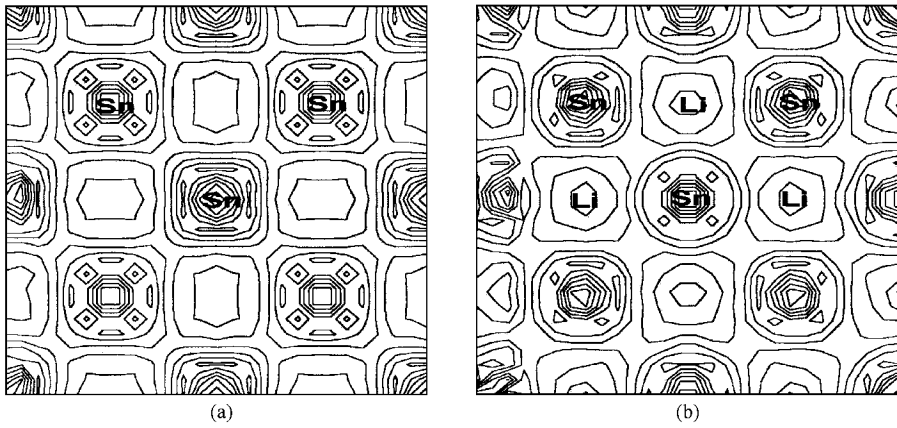


图4 (a)为闪锌矿的CuSn和(b)为Li嵌入后的产物 Li_2CuSn 在(001)平面的价电荷密度图(图中标明了Li嵌入后所占的位置,等高线从 $0-5.0 \times 10^{-2} \text{e} \cdot \text{a. u.}^{-3}$ 以 $6.25 \times 10^{-3} \text{e} \cdot \text{a. u.}^{-3}$ 的量递增)

4. 结 语

我们使用基于混合基表示的第一原理赝势法,研究了锂离子电池非碳类负极材料CuSn在Li嵌入

时的形成能与电子结构,给出了Li嵌入形成能与Li嵌入量的关系、体积变化、能带结构、电子态密度以及电荷密度分布等,讨论了CuSn作为负极材料的特点.计算发现,Cu-Sn化合物在闪锌矿结构时,Li嵌入主体材料时的嵌入形成能大致在3.5eV附近.

- [1] Vincent C A 2000 *Solid State Ionics* **134** 159
- [2] Qiu W H, Zhang G, Lu S G and Liu Q G 1999 *Solid State Ionics* **121** 73
- [3] Kepler K D, Vaughey J T and Thackeray M M 1999 *J. Power Sources* **82** 383
- [4] Kepler K D, Vaughey J T and Thackeray M M 1999 *Electrochem. and Solid State Lett.* **2** 307
- [5] Thackeray M M, Vaughey J T, Kahaian A J, Kepler K D and Benedek R 1999 *Electrochem. Commun.* **1** 111
- [6] Vaughey J T, Kepler K D, Benedek R and Thackeray M M 1999 *Electrochem. Commun.* **1** 517
- [7] Courtney I A, Tse J S, Mao Ou, Hafner J and Dahn J R 1998 *Phys. Rev. B* **58** 15583
- [8] Deiss A, Wokaun A, Barras, Daul C and Dufek P 1997 *J. Electrochem. Soc.* **144** 3877
- [9] Aydinol M K, Ceder G, Cho K and Joannopoulos 1997 *Phys. Rev. B* **56** 1354
- [10] Ceplerley D M and Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [11] Louie S G, Ho K M and Cohen M L 1979 *Phys. Rev. B* **19** 1774
- [12] Rose J H, Flannery B P and Smith J R, 1984 *Phys. Rev. B* **29** 2963
- [13] Pauly H, Weiss A and Witte Z 1968 *Z. Metallkd* **59** 47

Investigation of lithium insertion in anode material CuSn for lithium-ion batteries^{*}

Hou Zhu-Feng¹⁾ Liu Hui-Ying²⁾ Zhu Zi-Zhong¹⁾ Huang Mei-Chun¹⁾ Yang Yong³⁾

¹⁾(Department of Physics , Xiamen University , Xiamen 361005 , China)

²⁾(Department of Elementary Teaching , Jimei University , Xiamen 361021 , China)

³⁾(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces , Xiamen University , Xiamen 361005 , China)

(Received 1 May 2002 ; revised manuscript received 9 August 2002)

Abstract

An *ab initio* method with mixed-basis norm-conserving non-local pseudopotentials has been employed to investigate the non-carbon-bearing anode material-CuSn for lithium-ion batteries. The lithium intercalation energies and their electronic structures have been calculated. The changes of volume , band structures , electronic density of states and charge density contour plots for lithium intercalation in CuSn are also presented. The characteristics of CuSn as an anode material for lithium ion batteries are also discussed. By calculation , we have found that the insertion formation energy of Li insertion CuSn electrode with zinc-blende-type structures as the host framework is about 3.5eV.

Keywords : lithium-ion batteries , anode materials , CuSn , electronic structure

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

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10174058).