

应变对层状锰系锂离子电池正极材料输出电压的影响*

任晓栋 刘建军[†] 张文清

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

(2012年1月18日收到; 2012年3月7日收到修改稿)

利用第一性原理方法系统研究了不同应变模式对 LiMnO_2 和 Li_2MnO_3 输出电压的影响, 建立了输出电压与弹性常数及应变之间的关系. 发现所有应变对输出电压都是降低的, 且应变效应是各向异性的. 大部分的单轴应变 5% 时对输出电压的降低都小于 0.1 V. 由于层状的电极材料层间的键合作用较弱, 且受脱锂后形成的锂空位影响较大, 当从锂层脱出锂时, 垂直于层方向的应变对输出电压影响较大; 而对 Li_2MnO_3 系统从过渡金属层中脱锂时, 平行于层的应变对输出电压影响更大. Li_2MnO_3 骨架支撑的层状固溶体中, 应变使高电压充电阶段的电压维持在截断电压之下, 并打开过渡金属层中锂的迁移通道, 产生较为持久的充电而可能获得较大的充电容量.

关键词: 输出电压, 应变, 弹性常数, Li_2MnO_3

PACS: 31.15.es, 62.20.de, 82.45.Fk, 82.47.Aa

1 引言

锂离子电池作为一种质量轻、能量密度高的电化学能量储存系统, 其能量密度 ($> 150 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{kg}$) 远高于传统的镍镉电池及铅酸电池的能量密度 ($< 50 \text{ W}\cdot\text{h}/\text{kg}$), 而且安全耐久, 在电子、电动汽车等领域具有重要的应用前景^[1-3]. 目前最常见的锂离子电池正极材料包括层状的 LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ 等), 尖晶石结构的 LiM_2O_4 ($M = \text{Mn}, \text{Ti}$ 等) 和橄榄石结构的 LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$ 等), 以及相关的固溶材料. 其中, 含锰的层状 Li_2MnO_3 骨架支撑形成的层状固溶体, 即具有纳米超微结构的 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($M = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$ 等), 被认为是最具商业前景的正极材料^[4-6].

无论是一般的多晶正电极材料还是固溶体材料, 或者薄膜电池中薄膜材料, 应力和应变总是存在的. 在样品的制备过程中, 化学组分的失配以及生长环境变化都可能在材料内部诱导应力和应变;

在充放电过程中随着锂含量的变化电池材料相应的体积变化也会引入应变, 影响材料的本征性能. 在锰系层状固溶体中, 大量微相和晶界及内部缺陷的存在, 以及充放电过程中微相的体积变化对邻近微相造成显著的应变^[4-6]; 据报道, 经过不同加压处理的电极材料的性能迥异^[7,8]; 而应变环境不同的两种 LiFePO_4 正极材料的输出电压会稍有不同^[9]. 薄膜电池材料由于内部应变较简单, 可作为研究应变效应的良好载体, 被用来定量表征充放电过程中原位应变的大小^[10]. 近年来, 已经有人注意到锂离子电极材料应变对输出电压的影响, 并依此来设计相关器件^[11].

这些关于应变对电池性能的研究, 或者只是定性表征电极材料性能和应变的关系, 或者是简单的加压研究样品充放电的变化, 应变或者应力对电池材料性能特别是输出电压的影响如何, 至今还没有定量研究结果报道, 更没有不同应变模式对电池材料性能影响的系统讨论. 本文以 LiMnO_2 和 Li_2MnO_3 两种层状正极材料为例, 利用第一性

* 国家自然科学基金 (批准号: 50825205) 资助的课题.

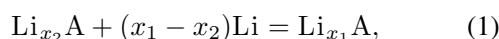
[†] E-mail: jliu@mail.sic.ac.cn

原理电子结构计算, 系统研究不同应变模式对输出电压的影响. 计算方法介绍见第 2 部分, 主要结果见第 3 部分, 第 4 部分讨论应变对电极材料性能的影响机制, 并尝试讨论应变在 Li_2MnO_3 骨架支撑的锰系层状固溶体材料中超大的首次充电容量中的作用.

2 理论模型与计算方法

2.1 理论模型

本文基于第一性原理电子结构计算的方法研究不同应变对 LiMnO_2 和 Li_2MnO_3 两种锂离子电极材料输出电压的影响. 考虑一个锂含量为 x_2 的体系 Li_{x_2}A , 嵌入 $(x_1 - x_2)$ 锂的反应为



不存在应变时, 输出电压为^[12-14]

$$V = -\frac{E_{\text{Li}_{x_1}\text{A}} - E_{\text{Li}_{x_2}\text{A}} - (x_1 - x_2)E_{\text{Li}}}{(x_1 - x_2)F}, \quad (2)$$

其中 F 为法拉第常数, $E_{\text{Li}_{x_1}\text{A}}$, E_{Li} 分别为 Li_xA 化合物和锂金属的第一性原理计算总能.

对于存在应变的充放电过程, Li_{x_2}A 处于一定的加载状态, 例如在某晶轴方向加载一个拉伸应变 e_i , 随着反应 (1) 的进行此应变会有所变化, 直到反应完成在 Li_{x_1}A 上的应变变为 e_j ; 由于锂在整个反应过程中是以离子态存在, 只在负极附近才结晶为金属态, 认为正极的应变对锂金属没有影响. 当应变较小 ($< 5\%$) 时 (2) 式仍然适用, 将 (2) 式中的 $E_{\text{Li}_{x_2}\text{A}}$ 及 $E_{\text{Li}_{x_1}\text{A}}$ 分别用其应变状态下的总能 $E'_{\text{Li}_{x_2}\text{A}}$ 及 $E'_{\text{Li}_{x_1}\text{A}}$ 代替, 即可得到应变下的正极材料的输出电压.

微小应变时的材料输出电压与弹性常数之间存在解析关联. 在弹性变形时, 体系的总能量可表达为^[15-17]

$$E = E_0 + \frac{1}{2}\Omega_0 \sum_{ij} (C_{ij}e_i e_j), \quad (3)$$

其中 E_0 为应变为零时的系统总能, C_{ij} 是对应变 e_i 和 e_j 的弹性常数, Ω_0 是应变为零时的体积. 结合 (2) 和 (3) 式, 存在应变时的输出电压公式:

$$V = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{ij} (\Omega'_0 C'_{ij} e'_i e'_j - \Omega_0 C_{ij} e_i e_j), \quad (4)$$

其中 V_0 是应变为零时的输出电压, 即静态输出电压值, Ω_0 和 Ω'_0 分别是未加应变时 x_1 和 x_2 锂含量体系的体积. 上标 “'” 表示应变状态参数.

理论上说, (4) 式中涉及的充放电前后的应变是不相等的. 实际计算时, 采用尽可能小的锂含量的变化, 可以得到, $e(x_2) = e(x_1 + \Delta x) \approx e(x_1)$. 所以应变存在时的输出电压公式 (4) 即可简化为

$$V = V_0 + \frac{1}{2} \sum_{ij} (\Omega'_0 C'_{ij} - \Omega_0 C_{ij}) e_i e_j. \quad (5)$$

这样, 依照 (5) 式通过弹性常数的计算即可得出输出电压随应变的变化. (5) 式是弹性近似下的电压变化, 对于存在非弹性应变的情况, 需要依据 (2) 式精确计算. 一般来说, 由于锂离子材料充放电过程中的体积变化不会太大, 其应变大都小于 5% ^[11,14], 理论上可以近似认为体系的应变维持在弹性范围内, 也就是说 (5) 式应该适用于大多数材料体系, 这与我们后面的计算结果是相符的.

考虑到 LiMnO_2 与 Li_2MnO_3 均为层状材料, 本文主要讨论垂直于骨架层的拉伸应变、平行于层的拉伸和切变等应变模式 (见图 1(b)–(e)). 对于各向同性的等静压, 分别在三个方向加载相同大小 e 的 e_i , e_j 和 e_k , 其电压为

$$V = V_0 + \frac{1}{2} [\Omega'_0 (C'_{ii} + 2C'_{ij} + C'_{jj} + 2C'_{jk} + C'_{kk} + 2C'_{ik}) - \Omega_0 (C_{ii} + 2C_{ij} + C_{jj} + 2C_{jk} + C_{kk} + 2C_{ik})] e^2. \quad (6)$$

若是层内的各向同性拉伸应变, 分别在层面内对称的两个方向加载相同大小 e 的应变 e_i 和 e_j , 则其电压为

$$V = V_0 + \frac{1}{2} [\Omega'_0 (C'_{ii} + 2C'_{ij} + C'_{jj}) - \Omega_0 (C_{ii} + 2C_{ij} + C_{jj})] e^2; \quad (7)$$

在单轴应变 e_k 下输出电压公式 (5) 简化为

$$V = V_0 + \frac{1}{2} (\Omega'_0 C'_{kk} - \Omega_0 C_{kk}) e_k^2. \quad (8)$$

由 (8) 式可以看出, 由于少量脱锂导致的结构变化很小, 输出电压变化主要决定于脱锂引起的弹性常数的变化. 一般来说, 由于脱锂导致锂空位的产生, 通常会导致弹性常数减小, 所以应变效应通常减小正极材料的输出电压, 这与后面基于弹性常数解析的结果及真实的计算结果是一致的.

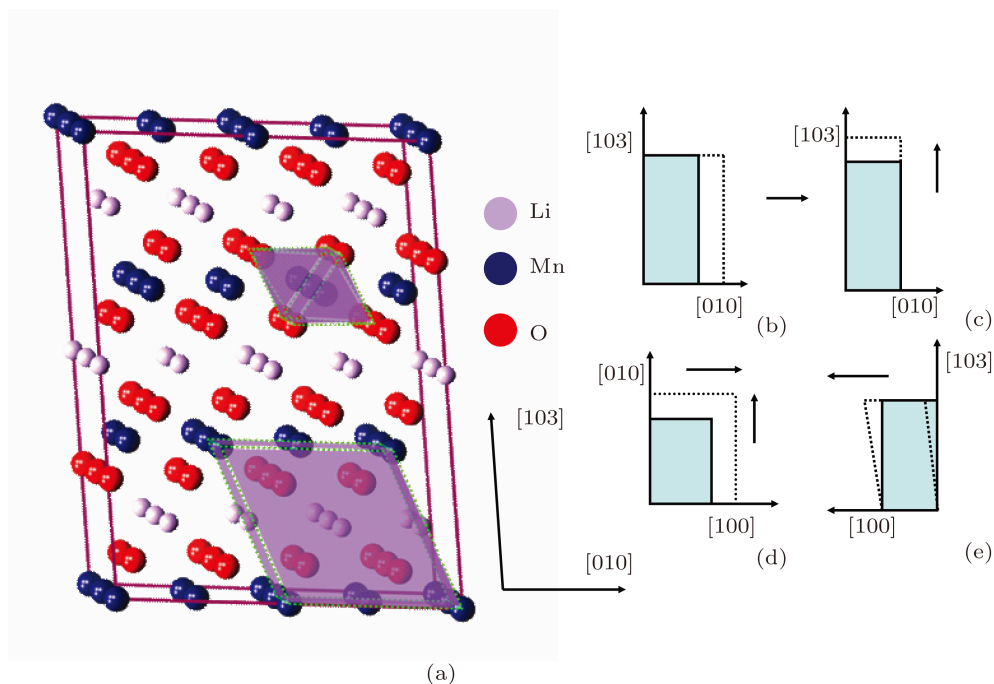


图1 (a) LiMnO_2 层状结构, 图中标记出其常用晶胞以及 MnO_6 八面体, 图中箭头标记的是其常用晶胞的 $[103]$ 和 $[010]$ 方向; (b) 沿 $[010]$ 方向的单轴拉伸; (c) 沿 $[103]$ 方向的单轴拉伸; (d) 层面内的各向同性拉伸; (e) 平行于层面沿 $[100]$ 方向的切变

2.2 计算方法

本文采用基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT)^[18,19] 的第一性原理程序 VASP (vienna *ab-initio* simulation package)^[20] 计算各体系的总能和弹性常数. 采用 PAW (projector augmented wave) 方法^[21], 交换关联泛函采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 中的 PBE (Perdew-Burke-Ernerhof) 泛函^[22,23]; 对 Mn 过渡金属的 3d 电子采用 GGA+ U 近似^[24,25], 设置 Mn 3d 电子的 U 值为 5.0^[13,14,26], 并考虑了自旋极化计算. 计算原胞设置依据实验晶格参数选用合适的超胞^[27,28], 使脱掉一个锂时锂含量的变化很小 (< 0.1 每分子). LiMnO_2 体系为单斜的层状结构 (见图 1(a)), 氧原子以密堆积方式层状排列, 锰和锂交替占据氧层间的八面体空隙, 形成交替分布的过渡金属层和锂层; Li_2MnO_3 系统的结构和 LiMnO_2 体系的类似, 但其过渡金属层中锰原子被部分锂离子以 1:2 的比例取代, 形成了以锂为中心锰原子以六圆环排列的结构. 锂可以占据锂层八面体位置 (标记为 A), 也可以占据过渡金属层八面体位置 (标记为 B).

应变加载通过改变原胞形状的方法实现. 如沿 $[010]$ 方向 (常用晶胞定向, 下同) 的单轴拉伸应

变, 就是将无应变的晶胞的 $[010]$ 晶胞参数改变, 其他方向的晶胞参数不变, 如图 1(b); 通过改变晶格矢量方向的方法加载与该晶格矢量垂直的面上的切变, 如层面内沿 $[100]$ 方向的切变, 就是将与层面垂直的 $[103]$ 方向的格矢向 $[100]$ 方向偏移一定角度, 其他晶胞参数不变, 如图 1(e) 所示; 复合应变主要是各向同性静压和层内各向同性拉伸两种, 如各向同性静压指的是在三个格矢方向同时加载相同大小的应变, 而层内各向同性拉伸是指在平行于层面的两个格矢方向同时加载相同大小的应变, 如图 1(d). 这样, 首先参照实验晶格参数构建初始计算晶胞, 依照上面所述的计算参数设置来弛豫晶胞, 并依据 (2) 式来计算没有应变时的电压; 而对于有应变的电压的计算, 通过上面所述加应变的方法在弛豫好的结构上加载不同大小的应变, 之后弛豫离子来拟合弹性常数, 再根据 (5) 式来计算有应变的电压.

3 结果

LiMnO_2 与 Li_2MnO_3 体系计算晶格常数与实验晶格参数的误差在 1%—2% 之间. 两个体系脱锂引起的晶格变化也小于 1%. 两个体系的计算

弹性常数在表 1 中给出, 也包含了若干体系在满填锂和脱掉一个锂时的弹性常数. 因为 LiMnO_2 与 Li_2MnO_3 系统的弹性常数实验结果缺乏, 此处计算了 MnO 以及尖晶石 LiMn_2O_4 的弹性常数以作为比较^[29-31]. 可以看出, 弹性常数的计算结果与实验结果基本一致, 说明我们的计算结果是可靠

的. 两种体系的未加应变的电压可依据 (2) 式得出, LiMnO_2 体系的计算结果为 3.60 V, 与实验值 3.5 V 相近; Li_2MnO_3 体系的计算值为 4.57 V, 与实验值的 4.50 V 相近. Koyama 等曾计算了 Li_2MnO_3 的电压值为 4.56—4.61 V^[26], 也与本文结果相近.

表 1 LiMnO_2 和 Li_2MnO_3 等体系的弹性常数及体模量 (单位 GPa)

体系	B	C_{11}	C_{12}	C_{22}	C_{33}
Li		14.37	13.59		
		(14.54 ^a)	(12.04 ^a)		
MnO		235.15	111.91		
		(230.45 ^b)	(117.55 ^b)		
LiMn_2O_4	118.02				
	(111.20 ^c)				
LiMnO_2	86.68	164.43	42.14	299.53	162.12
$\text{Li}_{0.917}\text{MnO}_2$	80.09	147.00	46.28	277.54	138.23
Li_2MnO_3	143.02	225.50	36.03	225.86	184.73
$\text{Li}_{1.917}\text{MnO}_3$	136.15	210.46	38.28	215.29	157.91

注: 括号内是实验参考值^{a)}Ref. [29]; ^{b)}Ref. [30]; ^{c)}Ref. [31]

对于 LiMnO_2 系统, 主要讨论了 [100], [010] 及 [110] 各方向上的拉伸应变、层内沿 [100] 方向的切变模式、层内的各向同性拉伸应变及各向同性的等静压对输出电压的影响. 图 2 中同时给出了部分由弹性常数解析结果和根据 (2) 式的真实计算结果的比较. 弹性常数解析结果与真实计算的结果符合得较好, 但同时在大的应变时偏离会越来越大. 各应变模式为 5% 时对输出电压降低值列在表 2 中. 所有的应变模式对输出电压都是降低的, 但各应变对输出电压的降低值各异. 各向同性的等静压对输出电压降低是最多的, 使输出电压降低 0.19 V; 而其他单轴应变对输出电压的降低都在 0.1 V 以内, 降低最少的是层内沿 [100] 方向的切变模式, 不到 0.01 V. 注意到沿 [103] 方向的拉伸模式, 对输出电压的降低比其他方向单轴拉伸

的都大.

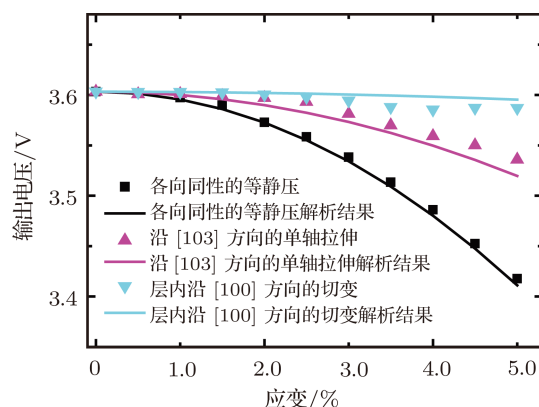


图 2 LiMnO_2 系统输出电压随应变的变化, 其中实线为用弹性常数解析的结果, 相同颜色的散点为同样应变模式下的真实计算结果

表 2 应变 5% 时 LiMnO_2 体系输出电压降低值

应变模式	输出电压降低/V
各向同性等静压	0.19
层内的各向同性拉伸	0.11
沿 [100] 方向的单轴拉伸	0.06
沿 [010] 方向的单轴拉伸	0.08
沿 [110] 方向的单轴拉伸	0.02
沿 [103] 方向的单轴拉伸	0.09
层内沿 [100] 的切变	< 0.01

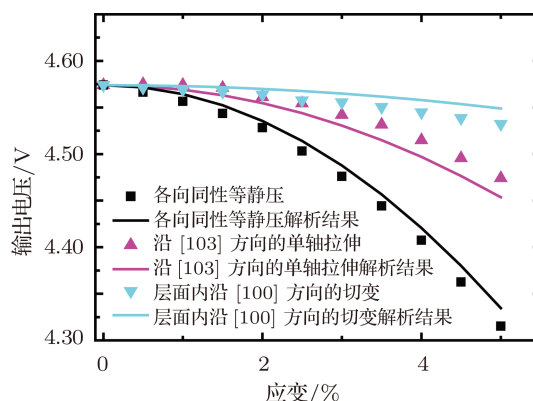


图 3 Li_2MnO_3 系统输出电压随应变的变化, 其中实线为用弹性常数解析的结果, 相同颜色的散点为同样应变模式下的真实计算结果

表 3 应变 5% 时 Li_2MnO_3 系统输出电压降低值 (脱出不同位置的锂以 A, B 区分)

应变模式	输出电压降低 (A)/V	输出电压降低 (B)/V
各向同性等静压	0.24	0.17
层内的各向同性拉伸	0.09	0.19
沿 [100] 方向的单轴拉伸	0.07	0.10
沿 [010] 方向的单轴拉伸	0.05	0.12
沿 [103] 方向的单轴拉伸	0.12	0.03
层内沿 [100] 的切变	0.03	< 0.01

对于 Li_2MnO_3 系统, 分别加载沿 [100], [010] 和 [103] 三个方向的单轴拉伸应变以及两种复合应变, 另外还考虑了层内沿 [100] 方向的切变对输出电压的影响. 同样可以发现, 所有应变都使输出电压降低, 图 3 给出了真实计算结果和弹性常数解析结果的比较, 和前面 LiMnO_2 系统的类似, 随着应变的加大差别逐渐变大. 类似于 LiMnO_2 体系, 当锂离子从锂层 (即 A 位置) 脱出时, 对输出电压影响最大的是各向同性的等静压的加载, 其中垂直于层 [103] 方向的单轴拉伸在单轴应变模式中使输出电压降低最多, 当 5% 应变时大约为 0.12 V.

4 讨论

4.1 应变对输出电压变化的影响规律

由于 LiMnO_2 和 Li_2MnO_3 这两个体系在结构上比较类似, 都是层状结构且层间键合作用较弱,

所以 C_{33} 比 C_{11} 和 C_{22} 都小. Li_2MnO_3 体系中的锂替代过渡金属层中的锰, 过渡金属层形成了一个六角环状排列结构, 该体系在 [100] 和 [010] 两个方向结构对称而使 C_{11} 和 C_{22} 相等. LiMnO_2 体系则不同, 其弹性常数 C_{22} 比 C_{11} 大很多. 若是从 [010] 看去, LiMnO_2 结构中所有原子都位于 $(01\bar{1})$ 及其平行的晶面上, Mn—O 键在该晶面内以锯齿状沿 [010] 方向排列, 面内氧原子和相邻面的锰原子距离较远 (2.31 Å), 难以形成较强的键合作用. 那么 [01 $\bar{1}$] 与 [103] 方向类似, 其垂直方向原子排列具有层状特点, 使得 [100] 及 [103] 等方向键合作用较弱, 那么弹性常数 C_{11} 与弹性常数 C_{33} 在数值上较类似; 而沿着 [010] 方向的锯齿状成行排列的 Mn—O 键使得该方向有较大的结合强度, 则 C_{22} 弹性常数比 C_{11} 大很多.

在两体系脱去一个锂之后, 其弹性常数一般是降低的 (见表 1), 这是由于脱锂后形成的锂空位会使结构稳定性变差 [32]; 而脱锂引起的体积变化很

小(我们的计算结果表明体积变化小于 0.5%) 所以系统在应变情况下的输出电压是降低的(见(5)式). 不同的是 C_{12} 弹性常数, 在脱掉一个锂后 LiMnO_2 系统的 C_{12} 升高了大约 4 GPa, 而 Li_2MnO_3 体系的大约 2 GPa, 这可能是由于锂空位附近的应力集中使 [100] 和 [010] 两方向弹性响应的联系加强; 这样层内各向同性拉伸应变对输出电压的降低, 比层内两个单轴拉伸单独加载时对输出电压的降低之和还小(见表 2 和表 3).

对于 Li_2MnO_3 体系, Koyama 等通过理论计算认为 A 和 B 位置锂都可脱出, 而且首先脱出是 A 位置的锂, 之后为 B 位置的锂^[26]. 在 Li_2MnO_3 骨架支撑的锰系层状固溶体系中, 实验上认为 B 位置锂参与了首次充电过程, 其中 Wu 和 Liu 等认为, B 位置锂在高电压阶段的放电过程中会跃迁到锂层的锂空位上, 然后再脱出^[33,34]. 经计算脱出 B 位置锂的化学势大约在 4.75 V, 比脱出 A 位置锂的化学势高大约 0.18 eV.

锂离子脱出的难易与锂离子周围势垒的大小及所受作用力的强弱关系密切. 当过渡金属层中的过渡金属被锂离子替代后, 如在 Li_2MnO_3 的情况, 骨架层所带的剩余负电荷会增多, 造成层间的库仑作用力的增大, 锂的脱出会更困难, 这样 Li_2MnO_3 的输出电压值会比 LiMnO_2 的要大. 同样, 由于较大电荷量的静电作用受距离变化的影响较大, Li_2MnO_3 体系层间的静电作用受应变的影响会比 LiMnO_2 体系要大, 因此其输出电压受应变(特别是 [103] 应变)影响比 LiMnO_2 系统要大.

计算结果表明, 沿 [103] 的单轴应变模式, 对输出电压的降低比其他方向单轴拉伸的都大, 这是层状正极电极材料从锂层脱锂的特点. 由于层状电极材料层间的结合力受锂空位的影响较大, 使得垂直于层方向的弹性响应受锂空位影响较大, 那么其弹性常数会降低较多. 再根据输出电压公式(5), 输出电压会降低较多. Li_2MnO_3 系统沿 [103] 方向单轴拉伸对输出电压的降低, 比沿 [100] 单轴拉伸的要多大约 0.04 V, LiMnO_2 体系中这个差距为 0.03 V. 同时注意到 LiMnO_2 系统中, 沿 [010] 单轴拉伸对输出电压的降低也很多为 0.08 V, 比沿 [103] 单轴拉伸的 0.09 V 稍小些; 这其中的原因与 LiMnO_2 系统的结构特点有关, 如前所述, 其结构在 (01 $\bar{1}$) 晶面方向和 (001) 方向一样都是层状的, 而脱锂后形成的锂空位留在该面内, 平行于该面的弹性响应会受

较大影响, 那么沿 [010] 单轴拉伸就会对输出电压的降低较大.

对于 Li_2MnO_3 体系, 锂从 B 位置脱出时, 虽然各应变对输出电压依然是降低的, 但情况完全不一样(见表 3). 单轴应变中对输出电压降低最小的是垂直于层的应变, 当应变量为 5% 时沿 [103] 拉伸应变其对输出电压的降低仅 0.03 V, 而沿其他两个晶轴方向的单轴拉伸应变会给输出电压带来较大的变化, 其中沿 [010] 方向拉伸的降低为 0.12 V. 其中的原因类似, 此时脱锂后形成的锂空位是在过渡金属层中, 它对平行于层的弹性响应影响更大, 所以平行于层的应变对输出电压的降低会更大.

所以无论是从 A 位置还是层 B 位置脱锂, 都是脱锂空位影响大的弹性响应对应的应变模式给输出电压带来更大的降低. 这说明在应变作用下, 结构在脱锂过程中维持力学稳定性的重要, 这种稳定决定了结构受外界应变的影响, 只有避免对锂空位敏感的应变才能使输出电压降低最小. 据报道, 经过预先加压处理的 LiCoO_2 或者石墨电极材料的伏安曲线中氧化还原峰的位置会有所偏移^[7,8], 偏移幅度在 0.10 V 以内, 这个量级和本文的结果是一致的.

4.2 Li_2MnO_3 骨架支撑固溶体系的容量受应变影响的可能性

Li_2MnO_3 骨架支撑的固溶体材料在高温舒缓充电条件下, 具有超大的首次充电容量, 其中原因尚不清楚. 在该固溶体材料中具有 $\text{LiMO}_2(M = \text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Ni}_{0.33})$ 和 Li_2MnO_3 两种微相, 实验上报道的首次充电曲线明显分为两个阶段, 第一阶段对应着电压 < 4.3 V 的低电压充电阶段, 第二阶段对应着电压 > 4.3 V 的充电阶段^[4,32]. 基于 Johnson 等给出的 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMO}_2(M = \text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Ni}_{0.33})$ 实验上的充放电曲线^[4], 我们将充放电过程以图 4 的简单模型示意, 方便下面的讨论.

从实验上的充电曲线来看, 该固溶体系的高温 and 舒缓充电的大容量性能主要源自高电压阶段的平稳进行, 此时电压一直维持在 4.5 V 左右, 且电压随着容量缓慢增加, 使得系统在到达截至电压之前有较大的容量; 而在室温和一般充电速率下, 高于 4.5 V 后电压会迅速升高到截至电压, 使得高

电压阶段的充电容量明显很小. 当然低电压阶段的充电在高温舒缓充电条件下充电比较完全, 使得 LiMO_2 微相产生较大的形变, 而对 Li_2MnO_3 微相产生较大的应变环境, 这直接使得之后高电压阶段电压在应变的抑制作用下升高缓慢. 依照文献 [4] 中的数值 C_a 为 $80 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, C_b 为 $130 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, C_c 为 $257 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 利用此处的简单模型可以依据这三个值估算应变作用下的 C_d 值. 假设 Li_2MnO_3 微相处于 2.5% 的各向同性等静压应变加载状态, 应变的存在对高电压充电阶段的 (相比无应变时) 电压降低大约 0.07 V , 得到 C_d 为 $361 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 高电压充电阶段容量增加 $54 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$. 可见在应力不是很大的情况下, 应变对容量的增加还是相当可观的.

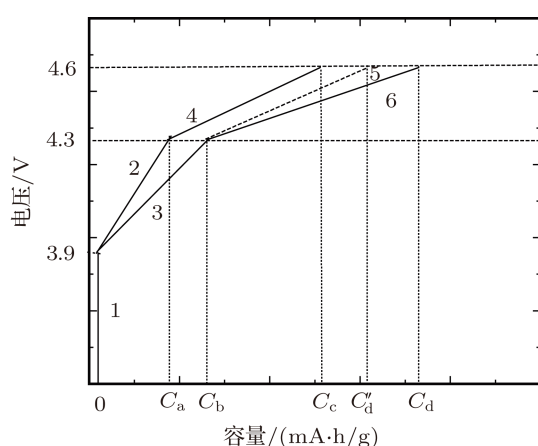


图4 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMO}_2$ (其中 $M = \text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}$) 的充电曲线的简单模型, 其中 1 代表充电的极化阶段, 此时只有电压上升到 3.9 V 而没有锂脱出, 即容量为零; 2 代表室温一般充电速率 (0.1 mA/cm^2) 下的低电压充电阶段, 直到电压到达 4.3 V , 此时容量标记为 C_a ; 3 代表高温 (50°C) 舒缓充电速率 (0.05 mA/cm^2) 下的低电压充电阶段, 此时容量标记为 C_b ; 而 4, 6 是 2, 3 相对应的高电压充电阶段, 电压直到截断电压 4.6 V , 到达截断电压时的容量标记为 C_c, C_d ; 5 线段平行于线段 4, 认为是假若没有应变时高温舒缓充电速率下的高电压充电阶段, 到达截断电压时的容量标记为 C_d'

另外, 应变是过渡金属层中锂脱出的诱导因素, 只有特定方向的应变足够大时, 过渡金属层中的锂离子才能向锂层中迁移. 依据本文的计算结果, 锂空位在锂层时 Li_2MnO_3 体系的能量比该锂空位在过渡金属层时要低大约 0.18 eV . 就是说在没有应变时, 过渡金属层中锂向锂层迁移在热力学上是不能发生的, 虽然迁移的路径很多. 但当层内的各向

同性拉伸应变加载到 6.9% 时, 锂空位在这两个位置上的能量是相等的. 当应变再大时, 从能量上看该锂空位更倾向于在过渡金属层中, 即锂从过渡金属层迁移到锂层在热力学上变为可以发生. 如果 Li_2MnO_3 微相处于 LiMO_2 微相的包围中, 每个方向上两侧的 LiMO_2 微相应变会给 Li_2MnO_3 微相加载双倍的挤压或拉伸, 所以 6.9% 大应变依然会可能在实际材料中出现. 依照本文的计算, 只有平行于层面的应变才会造成这种迁移的发生, 该方向的应变使得过渡金属层中锂所在的 LiO_6 八面体在平行于层面方向扩张, 从而有利于锂进入锂层中与该八面体共面的四面体空隙中. 再从四面体空隙迁移到锂层中的八面体空隙, 这种迁移路径在一些层状电极材料体系中已经得到理论计算的支持 [36]. 迁移到锂层的锂可以继续参与充电过程, 可认为是应变打开了过渡金属层中锂的迁移通道. 这样有更多的锂参与充电过程, 使充电容量变大.

这样在高温和舒缓充电条件下, Li_2MnO_3 微相在周围其他微相应变作用下, 不但高电压充电阶段的电压维持在截断电压以下而持久充电, 而且应变诱导过渡金属层中锂向锂层迁移, 两方面的作用使该固溶体系高电压阶段的充电容量较大. 当然其他可能的因素例如界面、电解质的氧化还原以及内部的缺陷等, 对其充放电容量有何贡献还需要进一步的研究.

5 结论

本文通过第一性原理计算方法研究了应变对输出电压的影响规律, 结果显示应变会降低电极材料的输出电压. 为了避免应变对电压的影响, 应该尽量避免对锂空位敏感的应变模式. 对于锂空位在层间的材料应该尽量避免垂直于层的应变; 而锂空位在过渡金属层内的材料应该避免平行于层的应变. 由于薄膜材料的应变环境往往比较简单, 所以笔者认为薄膜电极材料会比多晶电极材料或者固溶体材料的输出电压要高. 另外在 Li_2MnO_3 骨架支撑的固溶体体系中, 应变一方面抑制高电压阶段的电压快速升高使充电延续, 另一方面打开过渡金属层中锂的迁移通道, 使该体系高电压阶段充电容量变大.

- [1] Ellis B L, Lee K T, Nazar L F 2010 *Chem. Mater.* **22** 691
- [2] Goodenough J B, Kim Y 2010 *Chem. Mater.* **22** 587
- [3] Tarascon J M, Armand M 2001 *Nature* **414** 359
- [4] Johnson C S, Li N C, Lefief C, Thackeray M M 2007 *Electrochem. Commun.* **9** 787
- [5] Thackeray M M, Kang S H, Johnson C S, Vaughey J T, Benedek R, Hackney S A 2007 *J. Mater. Chem.* **17** 3112
- [6] Thackeray M M, Johnson C S, Vaughey J T, Li N, Hackney S A 2005 *J. Mater. Chem.* **15** 2257
- [7] Striebel K A, Sierra A, Shim J, Wang C W, Sastry A M 2004 *J. Power Sources* **134** 241
- [8] Gnanaraj J S, Cohen Y S, Levi M D, Aurbach D 2001 *J. Electroanal. Chem.* **516** 89
- [9] Meethong N, Huang H S, Speakman S A, Carter W C, Chiang Y M 2007 *Adv. Funct. Mater.* **17** 1115
- [10] Chung K Y, Kim K B 2004 *Electrochim. Acta* **49** 3327
- [11] Koyama Y, Chin T E, Rhyner U, Holman R K, Hall S R, Chiang Y M 2006 *Adv. Funct. Mater.* **16** 492
- [12] Aydinol M K, Kohan A F, Ceder G, Cho K, Joannopoulos J 1997 *Phys. Rev. B* **56** 1354
- [13] Zhou F, Cococcioni M, Marianetti C A, Morgan D, Ceder G 2004 *Phys. Rev. B* **70** 2351211
- [14] Chevrier V L, Ong S P, Armiento R, Chan M K Y, Ceder G 2010 *Phys. Rev. B* **82** 0751221
- [15] Fast L, Wills J M, Johansson B, Eriksson O 1995 *Phys. Rev. B* **51** 17431
- [16] Ru Q, Hu S J, Zhao L Z 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 036301 (in Chinese) [汝强, 胡社军, 赵灵智 2011 物理学报 **60** 036301]
- [17] Wang Y J 1966 *Acta Phys. Sin.* **22** 214 (in Chinese) [汪永江 1966 物理学报 **22** 214]
- [18] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- [19] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A 1133
- [20] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [21] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [22] Hua X, Chen X, Goddard W A 1997 *Phys. Rev. B* **55** 16103
- [23] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1396
- [24] Anisimov V I, Zaanen J, Andersen O K 1991 *Phys. Rev. B* **44** 943
- [25] Cococcioni M, de Gironcoli S 2005 *Phys. Rev. B* **71** 0351051
- [26] Koyama Y, Tanaka I, Nagao M, Kanno R 2009 *J. Power Sources* **189** 798
- [27] Armstrong A R, Bruce P G 1996 *Nature* **381** 499
- [28] Boulineau A, Croguennec L, Delmas C, Weill F 2010 *Solid State Ionics* **180** 1652
- [29] Felice R A, Trivisonno J, Schuele D E 1977 *Phys. Rev. B* **16** 5173
- [30] Pacalo R E, Graham E K 1991 *Phys. Chem. Miner.* **18** 69
- [31] Piszora P 2007 *Z. Kristallogr.* 387
- [32] Zhang Y, Lv G H, Dong S H, Wang T M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2901 (in Chinese) [张颖, 吕广宏, 邓胜华, 王天民 2006 物理学报 **55** 2901]
- [33] Wu Y, Manthiram A 2009 *Solid State Ionics* **180** 50
- [34] Liu J, Reeja-Jayan B, Manthiram A 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 9528
- [35] Johnson C S, Li N C, Lefief C, Vaughey J T, Thackeray M M 2008 *Chem. Mater.* **20** 6095
- [36] Meng Y S, Arroyo-de Dompablo M E 2009 *Energ. Environ. Sci.* **2** 589

Strain effect on the intercalation potential of the layered Mn-contained lithium ion batteries cathode materials: a first principles method*

Ren Xiao-Dong Liu Jian-Jun[†] Zhang Wen-Qing

(State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

(Received 18 January 2012; revised manuscript received 7 March 2012)

Abstract

The strain effects on the intercalation potentials of LiMnO_2 and Li_2MnO_3 are investigated by the first principles method, and the relationship between the intercalation potential and the strain is given in the form of elastic response. All the modes of strain reduce the intercalation potential and the effect is anisotropic. Most of the single modes reduce the potential by less than 0.1 V when the strains are 5%. The bonding between the host layers is rather sensitive to the strain perpendicular to the host layer when the lithium vacancy left by lithium extraction is in the lithium layer, thus that strain brings more reduction to the intercalation potential; whereas for the Li_2MnO_3 system when lithium is extracted from the transition metal layer, the strain along the host layer brings more reduction to the potential. For the Li_2MnO_3 -stabilized LiMO_2 ($M = \text{Mn, Ni, Co}$) solid solution system, the strain can keep the voltage of the high potential charging stage lower than the cut-off voltage, and open up the migrating pathway of lithium in the transition metal layer, therefore the charging can last a long time and larger charging capacity is achieved.

Keywords: intercalation potential, strain, elastic constant, Li_2MnO_3

PACS: 31.15.es, 62.20.de, 82.45.Fk, 82.47.Aa

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50825205).

[†] E-mail: jliu@mail.sic.ac.cn