

基于材料基因组方法的锂电池新材料开发

肖睿娟 李泓 陈立泉

Development of new lithium battery materials by material genome initiative

Xiao Rui-Juan Li Hong Chen Li-Quan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 128801 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180657

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180657>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I12>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[基于扩展单粒子模型的锂离子电池参数识别策略](#)

An extended single particle model-based parameter identification scheme for lithium-ion cells

物理学报.2018, 67(5): 058201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172171>

[无锂助熔剂 \$B_2O_3\$ 对 \$Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}\(PO_4\)_3\$ 固体电解质离子电导率的影响](#)

Effect of lithium-free flux B_2O_3 on the ion conductivity of $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ solid electrolyte

物理学报.2017, 66(20): 208201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.208201>

[锂离子电池正极材料 \$Li_2FeSiO_4\$ 的电子结构与输运特性](#)

Electronic structure and transport properties of cathode material Li_2FeSiO_4 for lithium-ion battery

物理学报.2015, 64(24): 248201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.248201>

[基于单粒子模型与偏微分方程的锂离子电池建模与故障监测](#)

Modeling and failure monitor of Li-ion battery based on single particle model and partial difference equations

物理学报.2015, 64(10): 108202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.108202>

[\$Co_2SnO_4\$ /Graphene 复合材料的制备与电化学性能研究](#)

Preparation and electrochemical properties of Co_2SnO_4 /graphene composites

物理学报.2014, 63(19): 198201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.198201>

基于材料基因组方法的锂电池新材料开发*

肖睿娟[†] 李泓 陈立泉

(中国科学院物理研究所, 清洁能源重点实验室, 北京 100190)

(2018年4月11日收到; 2018年4月27日收到修改稿)

近年来, 在锂二次电池新材料的研发过程中逐渐建立了基于材料基因组思想的高通量计算理论工具与研究平台. 在该平台上, 通过将不同精度的计算方法组合, 实现了基于离子输运性质的材料筛选; 通过将信息学中数据挖掘算法引入高通量计算数据的分析, 证实了材料大数据解读的可行性. 上述平台实现了在锂电池固体电解质的高通量筛选、优化和设计上进行新材料研发的示范应用, 通过高通量计算筛选获得了两种可用于富锂正极包覆材料的化合物 Li_2SiO_3 和 Li_2SnO_3 , 有效改善了富锂正极的循环稳定性; 通过对掺杂策略的高通量筛选, 获得了提高固体电解质 $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 离子电导率和稳定性的方案; 通过高通量结构预测设计了全新的硫化物固体电解质 LiAlSO ; 并在零应变电极材料结构与性能的构效关系研究中进行了大数据分析的尝试, 分析了零应变电极材料的设计依据. 上述材料基因组方法在锂电池材料研发中的应用为在其他类型材料研发中推广这种新的研发模式提供了可能.

关键词: 材料基因组, 固态锂电池, 固体电解质, 低应变电极

PACS: 88.30.gg, 82.47.Aa, 82.45.Gj, 82.45.Fk

DOI: 10.7498/aps.67.20180657

1 引言

可充放锂二次电池是下一代高能量密度电池最有希望的电池体系, 它是电动汽车技术成败的关键, 也是风电和光伏电储能的首选^[1]. 能量密度高、安全性好、充放电速度快的下一代锂二次电池是主要的发展方向^[2]. 在锂二次电池技术的发展历程中, 每一次电池性能的显著提升都与新材料的发现和发明息息相关^[3]. 从广泛应用于消费电子产品的钴酸锂 LiCoO_2 正极到掺杂改性的三元 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 正极材料, 有效提高了锂离子电池的能量密度; 磷酸铁锂 LiFePO_4 则以其稳定性而成为高安全性的正极材料; 硅负极材料经历从设计到产业化的历程, 成为下一代高容量负极的首选材料; 钛酸锂则由于其“零应变”的特性成为具有高循环稳定性的负极材料. 可以预见, 新材料的发现仍然是促进下一代锂二次电池发展的关键.

传统的电池材料研发是基于以“试错法”为特征的开发模式, 从发现到应用的周期很长, 一般需要20年或更长时间. 为加速材料从研究到应用的进程, 美国政府于2011年6月提出了“材料基因组计划 (Materials Genome Initiative)”, 希望通过材料研发模式的革新, 将材料从发现到应用的速度提高一倍, 成本降低一半^[4]. 目前, 美国、日本和欧盟等发达国家均作为国家战略支持了一批科研机构开展将“材料基因组”思想应用于锂电池材料开发的研究. 我国也及时在该方向开始了探索. “材料基因组”科学研究的关键是实现材料研发的“高通量”, 即并发式完成“一批”而非“一个”材料样品的计算模拟、制备和表征, 即高通量计算、高通量制备与高通量表征, 实现系统的筛选和优化材料, 从而加快材料从发现到应用的过程. 利用“材料基因组”方法, 通过高通量、多尺度的大范围计算和搜索, 借助数据挖掘技术和方法, 有望筛选出可能具有优异性能的新材料, 从而探索材料基因组方法在

* 国家自然科学基金(批准号: 51772321)、北京市科技计划项目(批准号:D171100005517001)、国家重点研发计划(批准号: 2017YFB0701602)和中国科学院青年创新促进会(批准号: 2016005)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: rjxiao@iphy.ac.cn

研究开发锂电池材料和先进功能材料中的应用. 本文针对锂二次电池材料中特有的科学基础问题, 介绍材料基因组方法的发展及其对下一代锂二次电池关键材料开发的促进作用.

2 材料基因组方法的发展与探索

2.1 锂二次电池材料研究中的基础科学问题

在锂二次电池的工作过程中, 电池材料中电子、离子、界面的性质与电池器件的能量密度、安全性、充放电速率、循环稳定性等性能有着密不可分的联系. 如图 1 所示, 电池在充放电循环过程中的电荷转移、电子输运、电荷分离等现象与电极材料中的电子结构相关; 而电极与电解质材料中的离子传输性质则决定了 Li^+ 在电池工作过程中的扩散路径、扩散势垒和扩散系数, 与电池的充放电速率、极化现象等相关; 电极/电解质界面处的微观结构则与循环过程中的热稳定性、电化学稳定性相关联, 与电池器件的循环性能密不可分 [5]. 因此, 要发展更高能量密度、更高安全性和更快充放电速率的锂二次电池, 需要针对与各个目标相关的材料性质进行改进. 例如: 通过提高电极材料的可转移电子数和可转移离子数来提高其储锂容量, 获得更高能量密度的正、负极材料; 通过探索与锂离子运动快慢相关的结构因素, 找寻离子电导率更高的电解质材料, 获得更快的电池充放电速率; 通过研发不含有有机可燃电解质、并具有稳定电极/电解质界面的固态电池来改善器件整体的安全性等 [1,2].

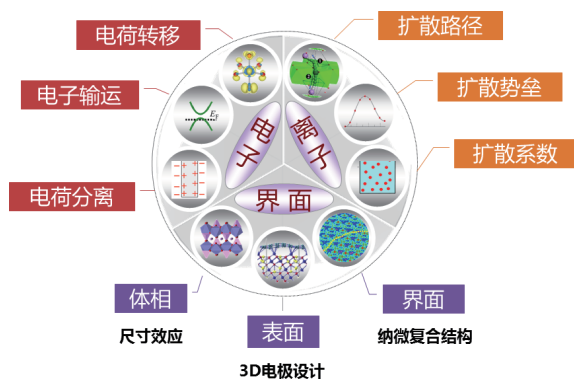


图 1 锂二次电池器件中存在的基础科学问题

Fig. 1. The basic scientific questions existing in lithium secondary batteries.

随着电池研究的不断发展, 全固态电池已成为下一代锂二次电池的主要研究方向 (图 2). 在采用

固体电解质替换传统使用的有机液态电解质后, 有望避免有机电解质的挥发、分解、可燃等隐患, 从而提高电池的安全性 [6-8]. 此外, 由于采用了固态电解质, 使得金属锂负极的应用成为可能, 这就为正极材料的选择提供了更为广阔的空间, 使得不含锂的化合物也有可能用作锂电池的正极. 在锂二次电池的中期研究目标中, 采用金属锂负极、固体电解质和高容量正极材料的全固态电池可获得 300—400 W·h/kg 的能量密度. 然而, 锂离子在固体中的传输速度通常比其在液态中的传输速度慢 1—2 个数量级, 因此, 发现具有高离子传输速度的固体电解质十分重要 [9]. 同时, 原本传统电池中电极与液态电解质之间的固/液界面在全固态锂电池中成为固/固界面, 随着锂离子在电极材料中的脱出和嵌入, 电极材料的体积会发生变化, 此时, 电极与电解质之间固/固界面的力学稳定性、热力学稳定性和电化学稳定性等都成为影响电池循环寿命的重要因素, 发现锂脱嵌时体积变化小的“低应变”材料可提高界面的稳定性 [10,11]. 由此可见, 发明具有高离子电导率的固态电解质与体积变化小的低应变电极是全固态锂电池材料发展的关键.

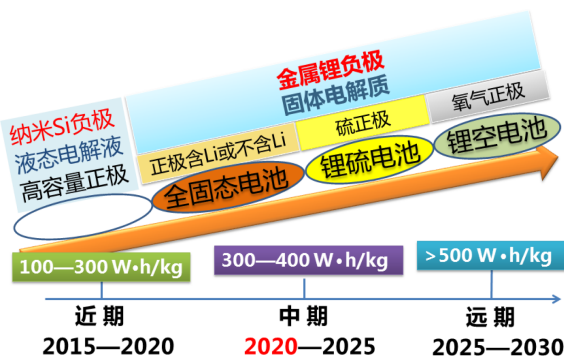


图 2 下一代锂二次电池器件的发展路线图

Fig. 2. The roadmap for the next-generation lithium secondary batteries.

2.2 适用于锂电池材料开发的高通量计算方法发展

锂二次电池材料中, 锂离子的输运快慢与电池性能息息相关. 然而, 基于量子力学方法的离子输运性质计算的运算量非常大, 每种结构的计算常常耗时几天. 因此, 基于离子输运性质的量子力学计算不适合于直接用来发展高通量算法, 需要通过合理设计筛选流程和发展适合于离子输运性质筛选的计算方法来实现对关键材料固体电解质的开发 [12].

离子输运性质的计算方法可分为图 3 所示的三种: 根据锂离子是在晶格中一定的几何空间里运动, 因此可通过 Voroni-Dirichlet 等空间分析方法来判断晶格中是否存在锂离子可运动的通道^[13]; 更进一步的方法考虑了锂离子在晶格中的成键情况, 根据锂离子在晶格中键价失配度来判断锂离子的通道和势垒值, 这种方法基于半经验势函数, 计算量小, 对单个晶体结构仅需几分钟就可完成计算^[14,15]; 最为精确的计算模拟方法是采用基于密度泛函理论(DFT)的量子力学计算, 结合过渡态理论或分子动力学方法, 得到能量势垒低的迁移路径, 这种方法计算精度高, 但运算量大, 对于单个离子迁移路径, 通常也需要若干小时至若干天的运算时间^[16]. 显然, 运算量过大是限制计算方法高通量化的主要原因.



图 3 计算离子输运性质的几类方法及对应的计算量
Fig. 3. The calculation methods for ion conduction and the computation costs.

针对各种计算方法的特点, 我们设计了将不同精度计算方法相结合的高通量筛选流程^[17]. 基于化学成键作用的键价计算程序可在数分钟内半定量地模拟出材料中的锂离子输运路径和迁移势垒, 非常适合于大范围计算的高通量筛选. 基于 DFT 的过渡态计算能准确地计算出离子输运的势垒, 但计算量大、耗时长, 适合于对单个材料进行深入研究. 基于此, 我们将不同精度的计算方法用于材料计算筛选的不同阶段: 首先依据材料的使用条件通过元素筛选缩小范围, 然后采用快速的键价计算进行初步筛选去除离子输运势垒较大的化合物, 最后采用基于密度泛函的模拟对上一步筛选得到的材料进一步精确计算获得最终的备选材料, 从而有效地提高了整体的筛选效率, 实现了锂二次电池材料中快离子导体的高效筛选.

基于上述筛选思路, 我们采用模型材料计算了 Li⁺ 迁移时在库仑场中的库仑能变化, 通过与 DFT

计算得到的迁移势垒相比, 发现了两者之间的对应关系, 由此说明了库仑作用与离子迁移势垒的相关性. 在此基础上, 通过引入 Adams 和 Prasada Rao^[15] 改进的键价和理论来描述锂离子与阴离子之间的成键作用, 由此开发出了能快速定性预测材料中离子输运路径和迁移势垒的计算程序 BV-path^[17]. 通过编写图 4 中的一系列脚本实现了从无机晶体结构数据库中的晶体结构文件自动生成计算所需要的结构、占位、电荷等输入文件, 并自动提交运算, 进行超晶胞建立、空间格点生成、键价和计算、势能计算等过程, 最后自动输出计算结果, 获取晶体结构中可能存在的离子输运路径与迁移势垒. 我们采用高通量的自动化计算方法, 对无机晶体结构数据库中 1000 多种含锂的氧化物进行了锂离子输运路径和迁移势垒的计算, 获得了一系列化合物的离子输运性质数据^[12]. 通过将计算结果与采用密度泛函过渡态理论计算得到的势垒数据相比较, 证实了采用半经验势的键价方法能有效地给出不同晶体结构中离子输运性质的难易程度, 其预测结果可给出与密度泛函相同的变化趋势, 可定性描述离子在晶体中的传输过程, 从而可以有效地用于离子输运性质的初步筛选.

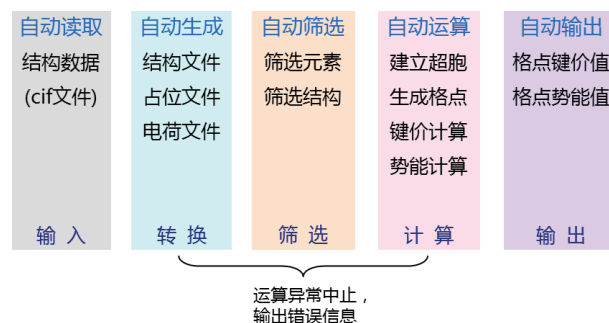


图 4 通过一系列命令脚本实现运算过程的自动化
Fig. 4. The series of scripts to realize the high-throughput calculation automatically.

3 高通量计算方法应用于锂二次电池的新材料设计

3.1 富锂正极新型包覆材料的筛选

在全固态电池中, 电极/电解质界面的稳定性和离子电导率都影响着电池的整体性能. 在电极表面包覆上能传输锂离子并阻隔电极、电解质之间发生反应的化合物往往能改善电池的综合性能. 若包覆物与电极具有相似的晶体结构, 将更易于形成结合紧密、应力较小的界面层. 从高通量计算筛选的

1000多种含锂氧化物中, 不仅能发现离子输运势垒较低的快离子导体备选材料^[12], 而且还发现了一些与目前所研究的电极材料具有相似结构并且能传导锂离子的化合物, 这些化合物有可能用作电极的包覆材料, 从而改善电极的综合性能.

基于材料基因组思想, 通过采用高通量计算筛选, 综合考虑结构匹配、扩散通道、导电性等因素, 发现了两种可能与锂离子电池富锂正极材料相匹配的包覆化合物 Li_2SiO_3 和 Li_2SnO_3 ^[18]. 这两种材料都属于离子化合物, 具有较好的离子导电性, 并且在化学结构上与富锂材料 $((1-x)\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot x\text{LiMO}_2)$ 中的母相材料 Li_2MnO_3 相似, 因此可尝试选择其作为富锂材料的表面修饰层. 图5展示了 Li_2SiO_3 和 Li_2SnO_3 的晶体结构及采用键价方法计算得到的离子运输通道, 可以看出它们具有与 Li_2MnO_3 ^[17]相似的层状结构及二维离子运输通道.

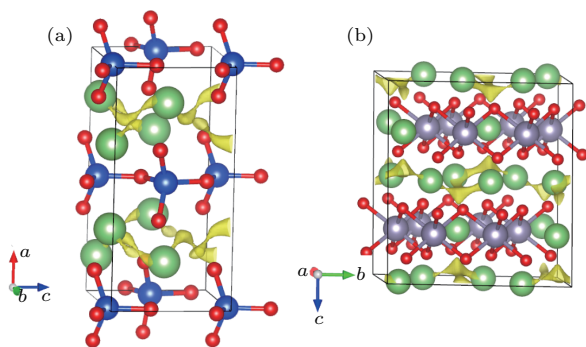


图5 用键价方法计算得到的(a) Li_2SiO_3 和(b) Li_2SnO_3 的离子运输通道

Fig. 5. The Li^+ migration pathways in (a) Li_2SiO_3 and (b) Li_2SnO_3 simulated by bond-valence method.

通过实验制备包覆后的富锂正极材料并测试其电化学性能, 证实了包覆材料 Li_2SiO_3 和 Li_2SnO_3 可有效改善 Li_2MnO_3 电极的循环稳定性^[18]. 对比包覆前后电极的循环伏安曲线、交流阻抗谱等实验结果, 发现包覆的主要作用是加速了电极扩散速度, 抑制了循环过程中界面阻抗的增大, 从而改善了电极的反应动力学. 其中 Li_2SiO_3 修饰后的材料在表面会与电解液发生化学反应, 生成路易斯酸. 生成的这种强酸一方面能够加速过渡金属离子的溶出, 中和材料表面的碱性绝缘杂质, 另一方面形成的表面固溶体有利于表面锂离子的扩散, 使材料表现出更好的电化学性能和结构稳定性. 而 Li_2SnO_3 为修饰层的材料在活性材料表面作

为保护层不仅能够保护材料免受电解液的腐蚀, 抑制过渡金属离子的溶出, 而且提高了材料的动力学行为, 从而使材料具有较好的电化学性能.

3.2 高通量计算筛选固体电解质 $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 的优化改性方案

目前从改善锂二次电池安全性的角度考虑, 全固态锂电池被公认为未来二次电池的重要发展方向. 在传统的锂二次电池中, 电解液体系采用了液态可燃的有机溶剂, 而全固态锂二次电池则采用稳定的固态电解质材料, 有望从根源上改善电池的安全性问题. 此外, 在全固态锂二次电池中, 有可能采用金属锂作为负极材料, 而金属锂负极的理论容量是锂电池体系的最高极限, 其电位也是所有负极材料中最低的, 因此可以大大提高锂二次电池体系的能量密度. 然而, 使用固体电解质材料体系的一个最大问题是锂离子在固体电解质材料中的离子输运很慢. 一般来说, 锂离子电导率在固体电解质中要比在液体电解液中低1—2个数量级. 开发兼具高离子电导率、高稳定性、高机械强度的固体电解质材料势在必行.

在已经研究过的固态电解质材料中, 硫化物作为目前发现的具有最高锂离子电导率的固体化合物, 一直是研究中的热点^[19]. 然而硫化物在空气中的敏感性以及它在与氧化物正极界面处表现出的化学不稳定性, 极大地限制了硫化物在固态锂电池中的实际应用^[20,21]. Li-P-S体系是目前发现的稳定性最高的含锂硫化物体系, 对该体系中的组分进行改性优化, 有望在提高其离子电导率的同时进一步提升其稳定性, 从而获得新的固态电解质备选材料. 通过采用密度泛函计算与键价计算相结合的方法, 可以对大量的掺杂改性方案进行高通量的计算筛选. 采用可准确确定晶体结构的密度泛函计算来获得掺杂后的原子位置信息, 再通过键价计算快速选择其中有利于降低锂离子迁移势垒的掺杂方案. 通过对 $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 的P位进行Sb, Zn, Al, Ga, Si, Ge, Sn的掺杂, 以及对S位进行O掺杂的研究发现, 用氧替换晶格中部分硫或用锌氧两种元素对 $\beta\text{-Li}_3\text{PS}_4$ 进行共掺杂能有效提高其离子电导率(图6)^[17]. 进一步关于其稳定性的计算表明, 氧的掺入提高了 β 相的稳定性, 降低了该材料在室温附近向 γ 相转变的趋势^[17,22].

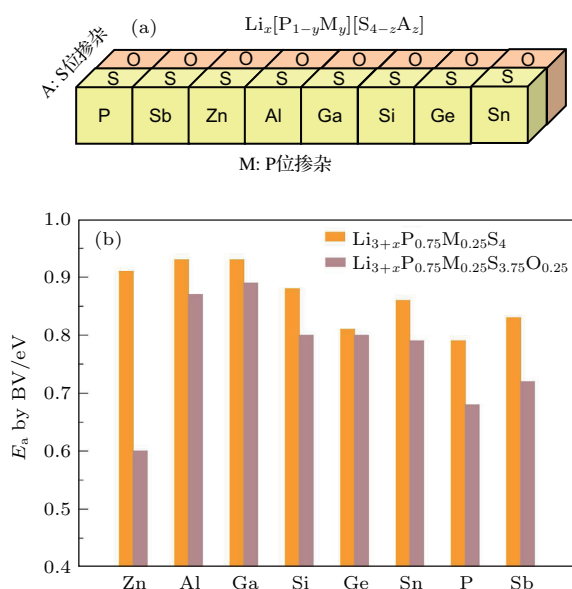


图6 (a) 采用密度泛函计算与键价计算结合的高通量计算流程, 筛选能改善 β -Li₃PS₄ 离子电导率和稳定性的掺杂改性方案; (b) P 位掺杂 Sb, Zn, Al, Ga, Si, Ge, Sn 以及 S 位掺杂 O 后计算得到的锂离子迁移势垒 [17]

Fig. 6. (a) High-throughput screening for the doping strategy of β -Li₃PS₄ by the combination of density functional theory and bond-valence (BV) calculations; (b) calculated Li⁺ migration energy barriers for Sb, Zn, Al, Ga, Si, Ge, Sn doped P-site and O doped S-site [17].

在通过高通量计算筛选获得了材料改性的优化方案后, 基于密度泛函的高精度计算可有效揭示掺杂对材料性能的改善机理. 计算得到的电子结构表明上述性能的改善来源于 P—O 键与 P—S 键之间的差异. 氧掺杂 β -Li₃PS₄ 引起了 [PS₄]³⁻ 单元局域结构变化, 在掺杂单元 [PS₃O]³⁻ 附近提供了更多供锂离子运动的空间, 形成了新的离子输运路径, 使得原本的二维输运方式转变为三维输运方式. 对 β -Li₃PS₄ 与金属锂界面的模拟显示, 与锂接触的 [PS₃O]³⁻ 单元虽然发生显著的形变, 但并

未发生化学键的断裂, 从而稳定了两者的接触界面 [23].

3.3 高通量结构预测方法发现全新结构的固体电解质 LiAlSO

在通过高通量计算筛选固体电解质 β -Li₃PS₄ 优化改性方案的过程中, 氧掺杂显示出了对硫化物稳定性提升的显著效应. 在目前探索的固体电解质材料中, 氧化物和硫化物均显示出各自的优势. 与硫化物相比, 氧化物具有更高的稳定性, 也更加容易制备, 然而其离子电导率仍然远低于硫化物. 而硫化物虽然具有较高的离子电导率, 但使其稳定存在的条件更为苛刻, 且制备过程更为困难. 考虑到硫化物和氧化物各自的特点, 我们提出了设计多种阴离子共存的快离子导体设计思想, 并尝试设计含锂的氧硫化物, 以集成硫化物高离子电导率和氧化物高稳定性的优点.

高通量结构预测算法可用于在已知元素组成的空间里设计全新的晶体结构, 该方法已成功应用于高压条件下新型化合物的寻找 [24–26]. 通过采用 CALYPSO 软件 [27] 在 Li-Al-S-O 的元素空间中构建具有各种空间群的晶体结构, 并对其进行结构优化和能量计算, 基于其中能量低的结构运用粒子群优化算法生成新的结构, 在此优化过程中, 逐渐找到由这四种元素按照 1 : 1 : 1 : 1 的比例形成的最稳定结构. 计算结果显示 [28], 这种全新的氧硫化物 LiAlSO 具有与 β -NaFeO₂ 相似的正交结构, AlS₂O₂ 层沿 *b* 轴方向平行排列, Li 离子位于层间与 S 和 O 形成扭曲的四面体单元 (图 7). 基于密度泛函的计算表明, Li 离子在该材料中沿 *a* 轴方向的离子迁移势垒低于 50 meV, 是典型的快离子导体,

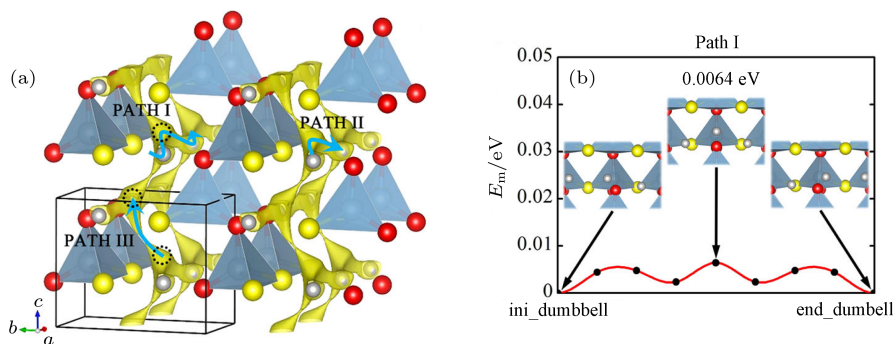


图7 (a) 采用高通量晶体结构预测算法得到的含锂氧硫化物 LiAlSO 的晶体结构; (b) 密度泛函计算得到的锂离子在该结构中的输运势垒 [28]

Fig. 7. (a) New oxysulfide LiAlSO designed by high-throughput crystal-structure prediction calculations; (b) the lithium ion migration barriers simulated by using density-functional theory method [28].

因此, 该化合物作为一种全新的快离子导体, 可以成为固体电解质的备选材料, 并且兼具高离子电导率和改善的化学稳定性.

3.4 数据挖掘方法研究零应变电极材料中结构与体积变化的关联

基于材料基因思想的高通量计算与高通量实验测试为新材料研发领域不仅提供了新的研究思路, 而且带来了成倍增长的数据信息, 为大数据方法在材料学中的应用打下了基础 [29-31]. 在电池材料中还存在许多尚未研究清楚的现象, 探寻结构与性能之间的关联有助于建立起搜寻具有目标物性材料的快捷方法. 机器学习技术已被用于获取材料性质与各种复杂的物理因子之间的统计模型, 例如通过预测分子的原子化能寻找热力学稳定的新化合物 [32,33].

在固态锂二次电池中, 固态电解质/电极界面上的稳定性与电池的循环特性紧密相连, 其中界面的力学稳定性主要由电极在脱嵌锂过程中的体积变化决定. 电化学循环过程中, 固态电解质的体积并不发生显著变化, 而电极材料则在锂含量增加和减少的过程中会发生体积的变化, 若体积变化过大, 会造成固态电解质与电极之间接触界面的松散, 影响离子在界面的传输 [34]. 因此, 寻找脱嵌锂过程中体积变化小的“低应变”材料十分必要. 基于第一性原理计算得到正极材料在脱锂前后的晶胞体积, 以及根据晶体结构、组分、元素、电荷等信息提取描述因子, 在此基础上尝试采用机器学习中的多元线性回归分析来寻找影响体积变化的主要因素, 构建微观结构与体积变化之间的关联 [35].

图 8 显示了采用数据挖掘方法研究目标变量与描述因子之间关联的三个主要步骤. 首先需要

进行数据准备, 获得不同样本中目标变量的数据, 这里针对尖晶石结构的正极材料 LiX_2O_4 和层状结构的正极材料 LiXO_2 (X 为可变价元素) 共 28 种结构, 通过密度泛函计算对材料在脱锂前和完全脱锂后的结构进行优化, 获得由于脱锂导致的体积变化百分比. 接下来需要对每个样本建立一系列描述因子, 用于表述其原子层面的微观信息, 由于并不清楚哪些因子与体积的变化有关, 因此列出了尽量多的描述因子, 期望通过数据挖掘模型的构建探寻这些因子与目标物性 (体积变化) 之间的关联. 在本研究中, 为每种结构选取了 34 个描述因子, 包括与晶格参数相关的 7 个参数、与组成元素基本性质相关的 10 个参数、与局部晶格形变相关的 12 个参数、与电荷分布相关的 3 个参数和与组分相关的 2 个参数. 在具备了描述因子与目标变量的数据后, 就可开始采用数据挖掘的方法来建立因子与变量之间的关联, 对于所建立的模型, 需要采用统计参数来评估其可靠性及预测能力, 并在合理的预测范围内对新的结构进行目标物性的预测.

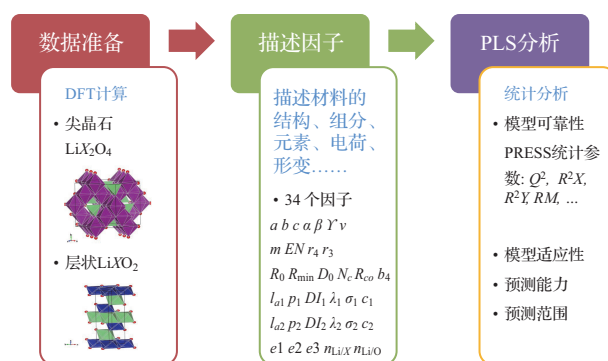


图 8 采用多元线性回归数据挖掘方法分析脱锂前后晶格体积变化与结构之间的关联

Fig. 8. Three steps for searching the relationship between volume change and atomic structure by partial least squares (PLS) analysis.

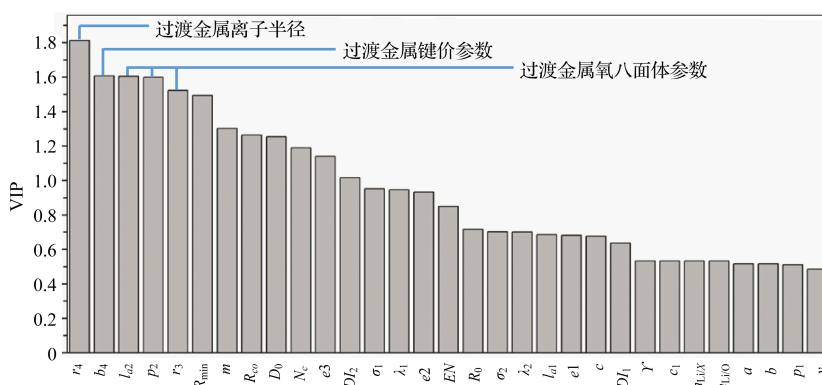


图 9 采用 PLS 模型因子重要性分析探寻对正极材料脱锂过程体积变化影响较大的参数 [35]

Fig. 9. Variable importance in projection plot of the independent variables for the modelling [35].

通过采用“Leave-One-Out”方法进行评估,发现在上述问题中采用11个相关变量(11 components)时得到的 Q^2 指数最大,表明此时得到的模型最为稳定.进一步的因子重要性分析表明(图9),尽管离子半径是晶格体积变化的重要决定因素,但体积变化并不仅仅与离子半径有关,过渡金属的成键参数及过渡金属氧八面体的局域结构也对体积变化起作用.在此模型的基础上,可以构建含有多种过渡金属的正极材料,共同调节体系在脱嵌锂过程中的体积变化,最大程度地减小由于锂含量变化导致的晶格体积变化率.

4 结 论

针对固态锂二次电池的研发,我们及时开展了适用于锂电池材料的高通量计算方法的探索,发展了包含离子输运性质在内的、融合不同精度的计算方法,建立了基于锂离子输运势垒的高通量计算筛选和优化流程,实现了多种材料的并发计算、监控计算中间过程、分析计算结果、基于计算结果对材料性能的判断和考核等功能.运用该自主研发的高通量计算平台,已成功筛选了无机晶体结构数据库中含锂的氧化物^[12],发现了两种能改善富锂正极循环性能的包覆材料;并对硫化物固体电解质进行了掺杂方案的高通量计算优化^[17],由此提出了构建多种阴离子共存的固体电解质的设计思想,发明了一种全新的氧硫化物固体电解质^[28];根据高通量计算所汇集的数据,尝试了在正极材料脱锂过程中的体积变化研究中采用多元线性回归的数据分析方法^[35],为进一步在锂二次电池研发中引入数据挖掘和机器学习等工智能方法提供了可能.

然而,固态锂二次电池作为一个复杂系统,单一性能指标的材料筛选和优化过程不能保证找到综合性能优异的电池材料.基于材料基因思想的高通量计算方法将在多目标筛选及材料匹配度筛

选方面进一步发展(图10).以固体电解质为例,其自身至少需要兼具高离子电导率、宽电化学窗口、高稳定性、高机械强度等特点^[1,2].目前发现的无机晶态电解质、玻璃态无定形材料体系和聚合物固态电解质材料体系都各有优缺点,显然仅考虑离子电导率无法获得综合性能优异可实际应用的固体电解质材料.因此进一步发展多目标优化的高通量计算筛选流程势在必行.固态锂二次电池研发的关键是新型固态电解质和高能量密度电极材料的开发,因此有必要发展针对固态电解质的基于锂离子电导率、电化学窗口、化学稳定性、热力学稳定性等多目标参数和针对电极材料的基于电极电位、电荷转移、体积变化、结构稳定性等多目标参数的高通量计算筛选和优化流程.此外,固态锂二次电池是由正极、固体电解质、负极组成的复杂体系.电池性能不仅与三类材料的本征性质有关,而且受到各部分之间相互作用的制约.要提高固态锂二次电池的能量密度、循环寿命和安全性等性能,除对单一材料体系进行筛选和优化外,还需要通过高通量计算选择出合适的电极/电解质组合,使得电极/电解质界面处具有高机械稳定性、低界面阻抗和高电化学稳定性,从而实现对锂二次电池体系的优化,提高电池体系的整体性能.因此,还需要发展适用于固态锂二次电池电极/电解质匹配的高通量计算筛选和优化方法以提高电池的综合性能.

在固态锂二次电池新材料的高通量计算研发过程中所发展的方法可以方便地推广到其他类型功能材料的研发中.除了锂二次电池中关注的离子输运性质外,基于材料基因思想发展出的技术还可用于磁、电、光、声、力、热等多种性质的计算与筛选、优化、预测中.这种新模式下先进功能材料的开发经验,为材料基因工程方法推广到更多高新科技发展方向,如包含很多新奇量子现象的超导、量子霍尔效应、量子磁性、磁电耦合等材料,奠定了基础,将加速各种新材料的发现和发明过程.

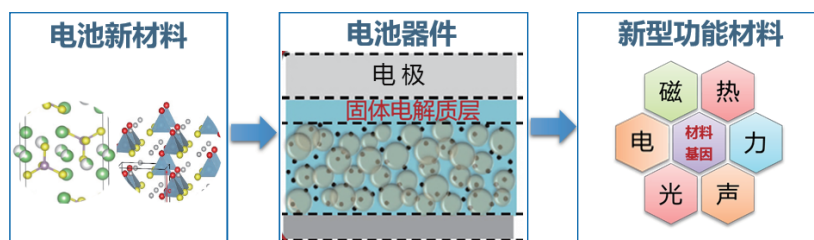


图10 基于材料基因思想的电池材料研发方法的进一步发展趋势

Fig. 10. Development of the research method based on materials genome initiative in the near future.

参考文献

- [1] Tarascon J M, Armand M 2001 *Nature* **414** 359
- [2] Goodenough J B, Kim Y 2010 *Chem. Mater.* **22** 587
- [3] Li H, Wang Z X, Chen L Q, Huang X 2009 *Adv. Mater.* **21** 4593
- [4] Jain A, Hautier G, Moore C J, Ong S P, Fischer C C, Mueller T, Ceder G 2011 *Comput. Mater. Sci.* **50** 2295
- [5] Wu M S, Xu B, Ouyang C Y 2016 *Chin. Phys. B* **25** 018206
- [6] Knauth P 2009 *Solid State Ionics* **180** 911
- [7] Takada K 2013 *Acta Mater.* **61** 759
- [8] Yao X, Huang J, Yin J, Peng G, Huang Z, Gao C, Liu D, Xu X 2016 *Chin. Phys. B* **25** 018802
- [9] Tatsumisago M, Nagao M, Hayashi A 2013 *J. Asian Ceram. Soc.* **1** 17
- [10] Huggins R A 1999 *J. Power Sources* **81–82** 13
- [11] Chen Z H, Christensen L, Dahn J R 2003 *Electrochem. Commun.* **5** 919
- [12] Xiao R J, Li H, Chen L Q 2015 *J. Materiomics* **1** 325
- [13] Anurova N A, Blatov V A 2009 *Acta Crystallogr. B* **65** 426
- [14] Brown I D 2009 *Chem. Rev.* **109** 6858
- [15] Adams S, Prasada Rao R 2011 *Phys. Status Solidi A* **208** 1746
- [16] Meng Y S, Elena Arroyo-de Dompablo M 2009 *Energy Environ. Sci.* **2** 589
- [17] Xiao R J, Li H, Chen L Q 2015 *Sci. Rep.* **5** 14227
- [18] Wang D, Zhang X, Xiao R J, Lu X, Li Y, Xu T, Pan D, Hu Y S, Bai Y 2018 *Electrochim. Acta* **265** 244
- [19] Kamaya N 2011 *Nat. Mater.* **10** 682
- [20] Mizuno F, Hayashi A, Tadanaga K, Tatsumisago M 2005 *Adv. Mater.* **17** 918
- [21] Mo Y, Ong S P, Ceder G 2012 *Chem. Mater.* **24** 15
- [22] Tachez M, Malugani J P, Robert G 1984 *Solid State Ionics* **14** 181
- [23] Wang X L, Xiao R J, Li H, Chen L Q 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 21269
- [24] Chen Y, Xi X, Yim W L, Peng F, Wang Y, Wang H, Chen Z 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 25677
- [25] Zhang X, Wang Y, Lü J, Zhu C, Li Q, Zhang M, Li Q, Ma Y 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 114101
- [26] Zhong X, Wang H, Zhang J, Liu H, Zhang S, Song H F, Yang G, Zhang L, Ma Y 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 057002
- [27] Wang Y, Lü J, Zhu L, Ma Y 2012 *Comput. Phys. Commun.* **183** 2063
- [28] Wang X L, Xiao R J, Li H, Chen L Q 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 195901
- [29] Ward L, Agrawal A, Choudhary A, Wolverton C 2016 *npj Comput. Mater.* **2** 16028
- [30] Mueller T, Kusne A G, Pamprasad R 2016 *Rev. Comput. Chem.* **29** 186
- [31] Ghiringhelli L M, Vybiral J, Levchenko S V, Draxl C, Scheffler M 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 105503
- [32] Rupp M, Tkatchenko A, Muller K R, Anatole von Lilienfeld O 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 058301
- [33] Artrith N, Urban A 2016 *Comput. Mater. Sci.* **114** 135
- [34] Wang Y S, Yu X Q, Su S Y, Bai J M, Xiao R J, Hu Y S 2013 *Nat. Commun.* **4** 2365
- [35] Wang X L, Xiao R J, Li H, Chen L Q 2017 *J. Materiomics* **3** 178

Development of new lithium battery materials by material genome initiative*

Xiao Rui-Juan[†] Li Hong Chen Li-Quan

(Key Laboratory for Renewable Energy, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Received 11 April 2018; revised manuscript received 27 April 2018)

Abstract

After the continuous research on the discovering new materials based on theoretical methods and material genome initiative, the high-throughput simulation platform is established. With this new research mode and platform, the screening, optimization and design of lithium battery materials are realized by using lithium migration properties as criteria. The attempt at introducing machine learning method into material design is also made. With the high-throughput bond-valence calculations, two coating materials for Li-rich cathode are found, the modified β -Li₃PS₄ and a new layered oxysulfide as novel lithium superionic conductors are designed, and the relationship between the volume change of electrode during delithiation and the atomic structure is investigated. The application of the material genome method to the development of lithium battery materials provides the possibility to promote this new research and development model in other types of materials.

Keywords: materials genome initiative, solid state lithium battery, solid state electrolyte, low-strain electrode

PACS: 88.30.gg, 82.47.Aa, 82.45.Gj, 82.45.Fk

DOI: [10.7498/aps.67.20180657](https://doi.org/10.7498/aps.67.20180657)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51772321), the Beijing S & T Project, China (Grant No. D171100005517001), the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2017YFB0701602), and the Youth Innovation Promotion Association CAS (Grant No. 2016005).

[†] Corresponding author. E-mail: rjxiao@iphy.ac.cn