第 27 卷第 2 期 中国有色金属学报 2017 年 2 月
Volume 27 Number 2 The Chinese Journal of Nonferrous Metals February 2017
文章编号：1004-0609(2017)-02-0282-07

基于第一性原理 Sn-Li 合金嵌锂性能和弹性性能的计算与预测

沈 丁[1]，杨绍斌[1]，李思南[1]，孙 闻[1]，唐树伟[2]

(1. 辽宁工程技术大学 材料科学与工程学院，阜新 123000；
2. 东北师范大学 化学学院，长春 130024)

摘 要：采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势方法，计算锂离子电池负极材料金属 Sn 在嵌 Li 过程中形成 Li_xSn 合金($0\leqslant x\leqslant 4.4$)的形成能、嵌 Li 电位、晶体结构、电子结构和弹性性质。结果表明：随着嵌 Li 量的增加，Li_xSn 合金的平均嵌 Li 电位逐渐降低，体积膨胀率呈现线性增大，费米能态密度整体上呈现增大的趋势，导电性增强。随着嵌 Li 量的增加，Li_xSn 合金中 Sn—Li 金属键的离子性特征逐渐增强，导致体积模量(B)、剪切模量(G)和弹性模量(E)几乎呈线性降低。G/B 值表明，随着嵌 Li 量的增加，Li_xSn 合金由延性转变为脆性，导致 Li_xSn 合金容易发生脆性破坏。同时，采用电池程控测试仪测得金属 Sn 的充放电曲线，发现理论计算的嵌 Li 电位与实验测得充放电电压具有良好的一致性。

关键词：锂离子电池；Sn-Li 合金；嵌锂性能；弹性性质；第一性原理
中图分类号：TM912.9 **文献标志码**：A

锂离子电池具有工作电压高、能量密度大、循环寿命长和使用范围温度广等优点，在计算机、电子和通讯等 3C 领域得到广泛应用，同时逐渐向电动汽车、电动自行车等领域扩张，逐渐成为主流动力电源。因此，研究以锂离子电池为代表的储能技术对摆脱化石能源依赖和解决环境污染具有重要意义。

石墨类材料是锂离子电池使用最广泛的负极材料，具有库伦效率高和循环寿命长等特点，但理论容量仅为 372 (mA·h)/g，无法满足高容量锂离子电池的需求。与碳同族的金属 Sn 具有储锂容量高(994 (mA·h)/g)、导电性好、密度大等优点，成为高性能锂离子电池最有希望的候选负极材料，但在充放电过程中体积膨胀显著，导致循环性能很差。

改善金属 Sn 循环性能的途径主要有与金属元素形成合金、与非金属元素形成复合材料以及减小材料的晶粒和颗粒[1−4]。魏林等[5]采用共溅法制备三维网状的 Sn-Al/Cu 复合材料，在 600 mA/g 电流密度下的放电容量为 1028 mA/g，但首次库伦效率较低，仅为 49.4%。FERGUSON 等[6]采用球磨法制备的 $Sn_{30}Co_{30}C_{40}$ 复合材料，在 0.2C 倍率下的放电容量为 600 (mA·h)/g 左右，经过 100 次循环后容量保持在 70%以上。UEDA 等[7]采用球磨法制备 Sn_4P_3 化合物，在 0.064 mA/cm^2 电流密度下的首次放电容量超过 900 (mA·h)/g，库伦效率为 88%。QIN 等[8]将 3~50 nm 的金属 Sn 颗粒与石墨烯复合形成三维复合材料，展现出良好的储锂性能，在 0.2 A/g 电流密度下放电容量达 1022 (mA·h)/g，经过 1000 次循环的容量保持率达 96.3%。本文作者课题组在 Sn 基复合材料也做了大量的研究工作[9−12]，在 Sn-Co 合金中引入 Zn、Cu、Y 等金属元素以及 C、B 等非金属元素一定程度改善了材料的循环性能。这些实验研究通常是以牺牲储锂容量为代价来提高材料的循环性能，同时实验研究通常具有周期长，容易受到实验技术、实验条件以及环境等因素影响而具有一定的局限性。

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算可以从电子结构对储锂性能和力学性能等进行预测，成为选择和设计锂离子电池电极材料的一种重要方法。侯贤华等[12]采用理论计算和实验研究了金属 Sn 嵌 Li 过程中的形成能和嵌 Li 电位，同时，该作者课题组还计算了 Sn-Ni、Sn_3InSb_4 等合金的嵌 Li 性质[13]。WANG

基金项目：国家自然科学基金资助项目(51274119)
收稿日期：2015-12-14；**修订日期**：2016-05-14
通信作者：杨绍斌，教授，博士；电话：0418-3352741；E-mail: lgdysb@163.com

等[14]计算研究了 Li-Sn 相图中各合金相的生产焓，并与实验结合修正了合金相的热力学模型。SHI 等[15]计算对比了 α-Sn 和 β-Sn 中 Li 原子扩散势垒，发现前者具有更好的扩散效果。金属 Sn 循环性能变差是由其嵌 Li 过程体积膨胀造成的，关于金属 Sn 嵌 Li 过程的力学性质研究较少。本文作者采用第一性原理计算研究金属 Sn 在嵌锂过程中的形成能、嵌 Li 电位、晶体结构、电子结构和弹性性质的变化规律，以期为改善金属 Sn 的储锂性能提供理论指导。

1　理论计算和实验方法

1.1　理论计算

采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法[16]进行理论计算，具体采用 Materials Studio7.0 计算软件包 CASTEP 来计算 Li_xSn 合金的形成能、电子结构、晶体结构和弹性性质。Li_xSn 合金中各原子核与内层电子对外层电子之间的作用势采用超软赝势(Ultrasoft Pseudo-Potential)表示，各原子的外层电子组态分别为 Sn-$5s^25p^2$ 和 Li-$1s^22s^1$。电子间相互关联能选取广义梯度近似中的 PW91 形式[17]。布里渊区中采用 Monkhorst-Pack 方法[18]选取 k 点网格，平面波基函数的数目由动能截断点 E_{cut} 来决定，选择 E_{cut}=300 eV 能保证总能收敛。Li_xSn 合金中各原子位置、晶格参数及单胞体积等几何结构均进行了完全弛豫，原子的总能量收敛值设为 2.0×10^{-5} eV/atom，每个原子上的原子力低于 0.5 eV/nm，最大应力容差小于 0.1 GPa，最大原子位移容差小于 2.0×10^{-3} nm。

在锂离子电池充放电过程中，Li 原子逐步嵌入金属 Sn 中，该反应可以描述为 $Li_{(x-\Delta x)}Sn+\Delta xLi\leftrightarrow Li_xSn$。为了便于计算，根据 Sn-Li 二元相图[19]选取 x 分别为 0、0.4、1、2.5、3.5 和 4.4 的 Li_xSn 合金来模拟金属 Sn 的连续嵌 Li 过程，存在一定的局限性。假设该嵌入过程只考虑终态和初态，忽略中间过程，则 Li_xSn 合金的形成能 $F(x)$通过式(1)计算：

$$F(x)=E(Li_xSn)-xE(Li)-E(Sn) \tag{1}$$

式中：$F(x)$为 Li_xSn 的形成能，eV；$E(Li_xSn)$为 Li_xSn 的总能量，eV；E(Li)和 E(Sn)分别为单个 Li 和 Sn 原子的能量，eV。

Li_xSn 合金的平均嵌 Li 电位 $U(x)=-\Delta G/\Delta x$，其中 ΔG 为嵌 Li 前后 Gibbs 自由能变化量，$\Delta G=\Delta E+P\Delta V-T\Delta S$(式中，$P$ 为合金晶体内压力，ΔV 为嵌 Li 前后体积变化量，T 为工作温度，ΔS 为嵌 Li 前后熵变)，其中，ΔE 为嵌 Li 前后总能量的变化量(数量级一般为 0.1~4.0 eV)，$P\Delta V$ 的数量级约为 10^{-5}，$T\Delta S$ 在工作温度下也远小于 ΔE。因此，平均嵌 Li 电位 $U(x)$通过式(2)近似计算：

$$U(x)\approx-[E(Li_xSn)-E(Li_{x-\Delta x}Sn]/\Delta x-E(Li) \tag{2}$$

式中：$U(x)$为 Li_xSn 的平均嵌 Li 电位，V。

Li_xSn 合金的质量比容量 C_{cal} 通过式(3)计算：

$$C_{cal}=\Delta xF/(3.6M_{Sn}) \tag{3}$$

式中：C_{cal} 为 Li_xSn 质量比容量，(mA·h)/g；Δx 为嵌入 Li 量；F 为法拉第常数；M_{Sn} 为 Sn 相对分子质量。

Li_xSn 合金的弹性常数 C_{ijke} 采用基于广义胡克定理的应力−应变法计算[20]，C_{ijke} 与应力张量 σ_{ij} 和应变 δ_{kl} 之间的关系为

$$\sigma_{ij}=C_{ijke}\delta_{kl} \tag{4}$$

采用 Hill 模型[21]，Li_xSn 合金的体积模量(B)和剪切模量(G)通过弹性常数可以直接计算得到，弹性模量(E)通过式(5)计算：

$$E=9BG/(3B+G) \tag{5}$$

1.2　实验方法

将金属 Sn 粉(粒径小于 43 μm)、乙炔黑、聚偏氟乙烯按照质量比 87:5:8 称量，加入 N−甲基吡咯烷酮溶剂，搅拌均匀后制成浆料，然后均匀涂布于 Cu 箔集流体上、烘干、压片、冲切成圆形极片，再于 120 ℃真空中干燥 12 h。以金属 Li 片为对电极，聚丙烯微孔膜 Celgard2400 为隔膜，1.0 mol/L 的 $LiPF_6$/EC+DMC+DEC($LiPF_6$/EC、DMC 和 DEC 的体积比为 1:1:1)为电解液，在氩气手套箱内组装成模拟电池。采用深圳新威 BTS 型电池程控测试仪，在电流密度为 5 μA/cm^2，电压范围为 0.02~1.50 V 的条件下测试金属 Sn 的充放电曲线。

2　结果和讨论

2.1　Li_xSn 合金的形成能和平均嵌锂电压

计算得到不同嵌 Li 量的 Li_xSn 合金的质量比容量、体系总能量、形成能和平均嵌 Li 电位见表 1。由表 1 可知，在充电过程中，随着嵌 Li 量的增加，Li_xSn 合金的质量比容量逐渐增大。按照嵌 Li 程度[22]，Li_xSn 合金可以分为贫 Li 相(x＜2.33)、中间嵌 Li 相(2.33＜x＜3.5)和富 Li 相(3.5＜x＜4.4)。贫 Li 相的嵌 Li 形成能较低，小于−0.6825 eV；随着嵌 Li 量的增加，Li_xSn

合金的总量能和嵌 Li 形成能都越来越负，这表明 Li 原子在初期的贫 Li 相中可以自由地发生嵌 Li 反应，并且快速地过渡到中间嵌 Li 相和富 Li 相，形成富 Li 相的嵌 Li 反应更容易进行，且比贫 Li 相更稳定。在放电过程，Li 原子从形成能较小的 Li_xSn 合金中逐渐脱出。

表 1 Li_xSn 合金的质量比容量、体系总能量、形成能和平均嵌 Li 电位

Table 1 Specific capacity (C_{cal}), total energy (E_{tot}), formation energy (F) and average intercalation voltage (U) for Li_xSn alloy

x	Alloy	C_{cal}/(mA·h·g^{-1})	E_{tot}/eV	F/eV	U/V
0	Sn	0	−95.5328	0	0
0.4	Li_2Sn_5	90.3	−171.8807	−0.2678	0.6696
1.0	LiSn	225.8	−286.4155	−0.6825	0.6911
2.5	Li_5Sn_2	564.5	−572.4678	−1.4345	0.5013
3.5	Li_7Sn_2	790.3	−762.9711	−1.7376	0.3031
4.4	$Li_{22}Sn_5$	993.5	−934.3280	−1.9143	0.1964

实验测得金属 Sn 的充放电曲线和由表 1 绘制的嵌 Li 电压与容量的关系见图 1。由图 1 可知，采用恒流充放电实验测试发现，金属 Sn 的充电电压随嵌 Li 量的增加而逐渐降低，放电时电压逐渐升高，并且具有接近 200 (mA·h)/g 的不可逆容量。理论计算得到 Li_xSn 合金的平均嵌 Li 电位也随嵌 Li 量的增加逐渐降低，两者的嵌 Li 平台十分接近。这表明本文作者设计和构建的金属 Sn 嵌 Li 结构模型及相关计算是合理的，理论计算值和实验值具有良好的匹配性。

2.2 Li_xSn 合金的晶体结构

经过优化的 Li_xSn 合金的晶体结构参数和晶胞体积列于表 2。由表 2 可知，金属 Sn 是四方结构，晶胞

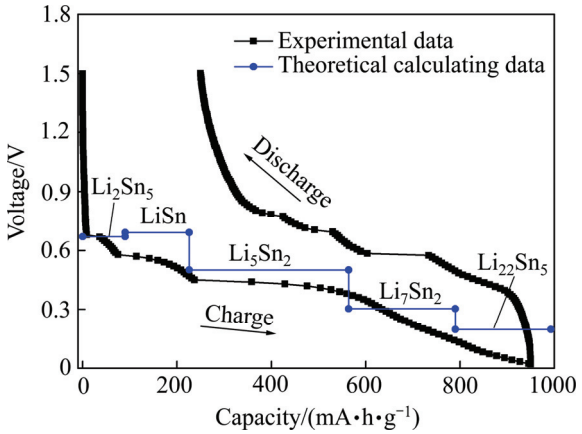

图 1 实验得到金属 Sn 的充放电曲线和理论计算得到 Li_xSn 合金平均嵌锂电压的对比

Fig. 1 Comparison of charging and discharging curves of Sn metal obtained from galvanostatic and potential calculations of Li_xSn alloys obtained from DFT calculations

中含有 4 个 Sn 原子，每个 Sn 原子都是等效的。随着嵌 Li 量的增加，由 Li_2Sn_5 相的四方结构转变为 LiSn 相的三斜结构，然后逐步转变为 Li_5Sn_2 相的三斜结构、Li_7Sn_2 相的斜方结构，最后形成 $Li_{22}Sn_5$ 相的立方结构。

将 Li_xSn 合金的晶胞体积进行归一化处理，发现金属 Sn 嵌 Li 导致 Li_xSn 合金体积发生膨胀，体积膨胀率与嵌 Li 量的关系见图 2。由图 2 可知，随着嵌 Li 量的增加，Li_xSn 合金的体积膨胀率几乎呈现线性增大，贫锂相 $Li_{0.4}Sn$ 和 LiSn 的体积膨胀率低于 1.50；而富 Li 相的体积膨胀率很大，$Li_{4.4}Sn$ 的体积膨胀率达 3.37。体积膨胀容易导致 Li_xSn 合金的结构不稳定，在反复的充放电过程中结构容易破坏而导致循环性能变差。GONZALEZ 等[23]采用 X 射线断层摄影技术观察得到的金属 Sn 嵌 Li 的体积膨胀率也列于图 2，由于观察技术无法单独检测和分离这些颗粒内部所包含的孔洞和裂隙，导致实际观察值与理论计算值略有差异。

表 2 理论计算得到 Li_xSn 合金的晶胞参数、晶胞体积和摩尔体积

Table 2 Lattice parameters, cell volume and molar volume for Li_xSn alloy obtained from DFT calculations

x	Alloy	Space group	Lattice parameter/Å	Cell volume/Å^3	Molar volume/(cm^3·mol^{-1})
0	Sn	I41/amd	a=b=5.9456, c=3.2310	114.2164	1.7227
0.4	Li_2Sn_5	P4/mbm	a=b=10.7117, c=3.1575	362.2587	2.0766
1	LiSn	P2/m	a=5.1822, b=3.3260, c=7.7320, β=104.5	129.1313	2.5910
2.5	Li_5Sn_2	R-3mH	a=b=4.7213, c=19.9016, γ=120	383.2537	3.8483
3.5	Li_7Sn_2	Cmmm	a=9.8735, b=14.0477, c=4.8529	673.0937	5.0668
4.4	$Li_{22}Sn_5$	F23	a=b=c=19.7635	1929.8752	5.8110

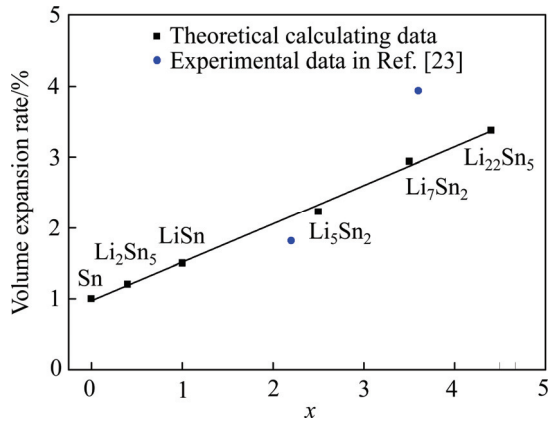

图 2　计算得到 Li_xSn 合金的体积膨胀率和文献[23]实验测得的体积膨胀率

Fig. 2　Volume expansion rate of Li_xSn alloy obtained from calculations and experimental data in reference [23]

2.3　Li_xSn 合金的电子结构

图 3 所示为不同嵌 Li 量的 Li_xSn 合金在费米能级附近的总态密度和分波态密度图。从图 3 可以看出，金属 Sn 在费米能级的态密度 $N(E_f)$值为 1.53 eV^{-1}，费米能级附近的价带和导带发生重叠，表现出金属特性；随着嵌 Li 量的增加，Li_xSn 合金的 $N(E_f)$值分别为 5.78、2.18、4.66、9.73 和 25.23 eV^{-1}，表明不同嵌 Li 量的

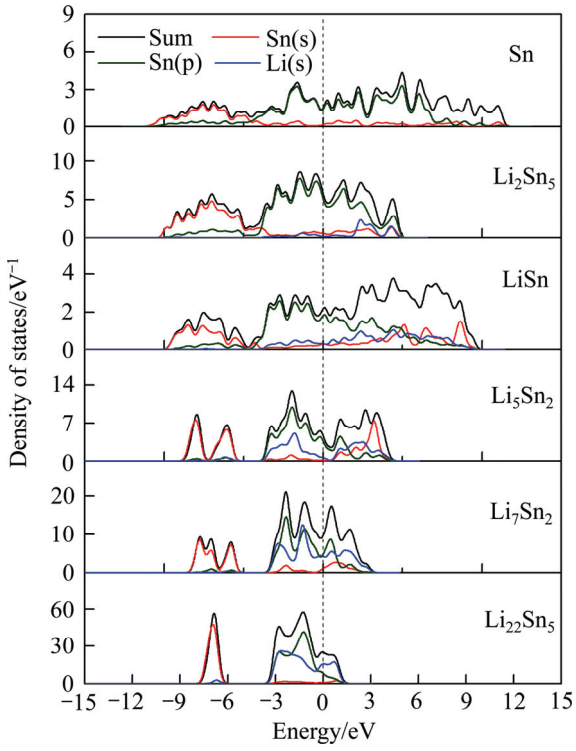

图 3　Li_xSn 合金的总态密度和分波态密度图

Fig. 3　Total and partial density of states of Li_xSn alloy obtained from DFT calculations

Li_xSn 合金在费米能级附近电子出现的概率呈现波动，整体上呈现增大趋势，这是由于 Li_xSn 合金的晶体结构具有不同的混合轨道所造成的。

由图 3 还可知，贫 Li 相在费米能级附近的电子主要由 Sn 原子的 5p 电子贡献，Sn 原子的 5s 电子和 Li 原子的 2s 电子贡献较弱；中间嵌 Li 相和富 Li 相在费米能级附近的电子主要由 Sn 原子的 5p 电子和 Li 原子的 2s 电子共同贡献，其中 Li 原子的 2s 电子贡献程度随着嵌 Li 量的增加而明显增大，体现了金属 Sn 中嵌入的 Li 原子提供导电电子的特征。这表明 Li_xSn 合金的电子导电性随着嵌 Li 量的增加基本增大，电子导电性的增加有利于减小活性物质的电阻，提高实际嵌锂容量。

图 4 所示为 Li_xSn 合金的差分电荷密度图和各原子的 Mulliken 布居，其中差分电荷密度图所在切面尽量包含较多的 Sn 和 Li 原子。从图 4 看出，纯金属 Sn 的原子周围为蓝色或绿色的失电子区域，Sn 原子附近为黄色或红色的富电子区域。Li_xSn 合金中 Sn 和 Li 原子周围也呈现失电子区域，且随着嵌 Li 量的增加，Sn 和 Li 原子之间的富电子区域也更加清晰。表明 Li_xSn 合金中，Li 原子的电子主要贡献给 Sn 原子并富集在 Sn 原子附近，电子的富集程度随着嵌 Li 量的增加而增大。

由图 4 还可知，纯金属 Sn 的原子布居为 0，Sn 原子之间为金属键连接。Li_xSn 合金中 Sn 原子的布居为负，Li 原子的为正；随着嵌 Li 量的增加，Sn 和 Li 原子的布居基本呈现逐渐降低的规律。表明 Sn—Li 金属键表现出一定的离子性特征[24]，且离子性随着嵌 Li 量的增加而增强，这与 Sn 和 Li 原子产生的局部杂化有关。嵌入的 Li 原子部分屏蔽了原 Sn—Sn 之间的交互作用，使 Li_xSn 合金呈现出较强的电子区域化特征[25]。

2.4　Li_xSn 合金的力学性质

采用 Hill 模型计算得到 Li_xSn 合金的体积模量(B)、剪切模量(G)和弹性模量(E)见图 5。由图 5 可知，随着嵌 Li 量的增加，Li_xSn 合金的 B、G 和 E 值呈线性降低，表明 Li_xSn 合金承受应变的能力有所下降。这可能是由 Li_xSn 合金中 Sn—Li 键的离子性特征增强所造成的，CHOU 等[26]在研究 Li-Si 合金中也发现类似现象。

G/B 值可以作为预测材料延/脆性的经验判据[27]，计算得到 Li_xSn 合金的 G/B 值也列于图 5。贫 Li 相的 Li_xSn 合金的 G/B 值略低于 0.5，呈延性；中间嵌 Li 相和富 Li 相的 Li_xSn 合金的 G/B 值均明显超过 0.5，

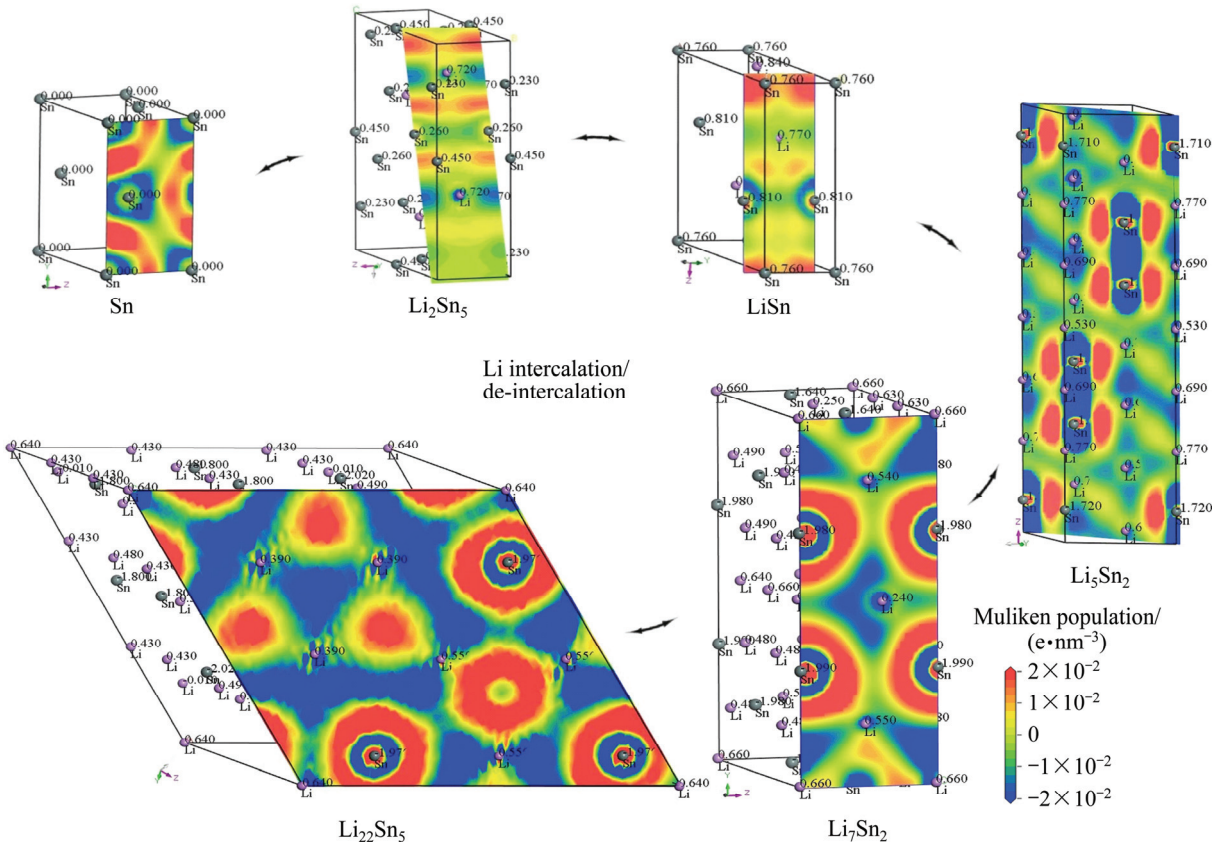

图 4 Li_xSn 合金的差分电荷密度图和各原子的 Mulliken 布居

Fig. 4 Charge density difference distribution and atomic Mulliken populations of Li_xSn alloys

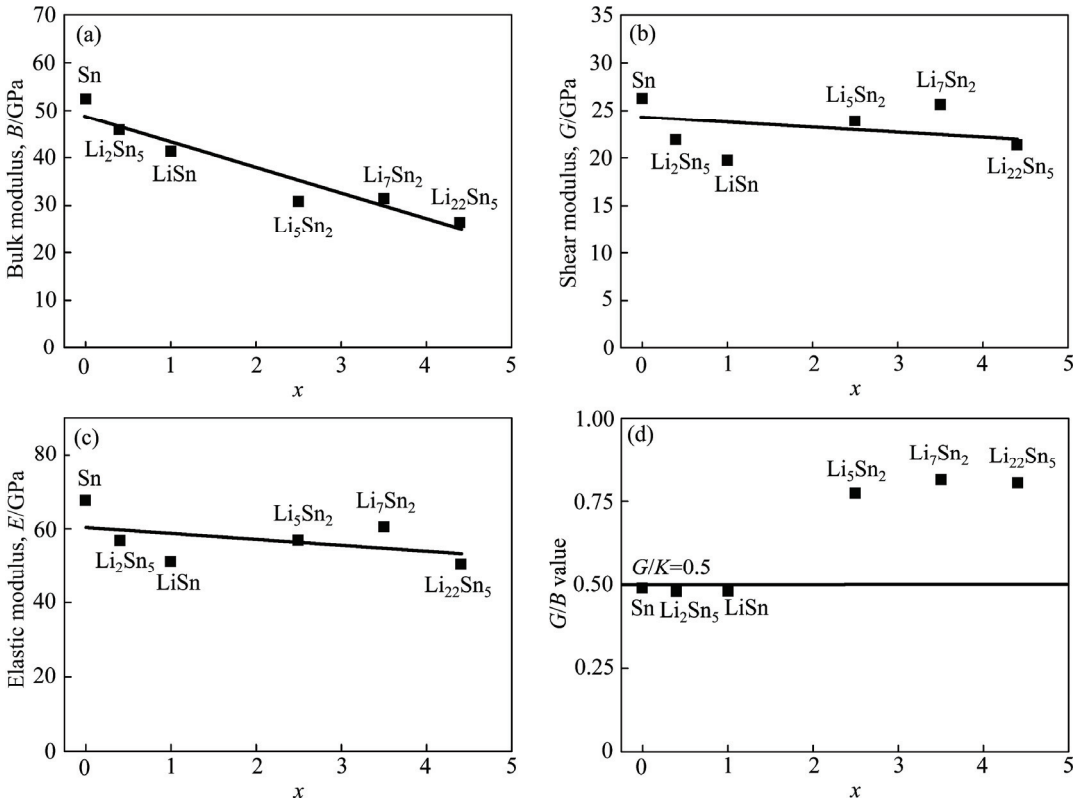

图 5 Li_xSn 合金的体积模量(B)、剪切模量(G)、弹性模量(E)和 G/B 值

Fig. 5 Bulk modulus (B) (a), shear modulus (G) (b), elastic modulus (E) (c) and G/B value (d) of Li_xSn alloy

两者都呈脆性。这表明贫 Li 相 Li_xSn 合金保持了纯金属 Sn 的延性，同时在嵌 Li 过程中体积膨胀率小，表现出较好的结构稳定性；随着嵌 Li 量的增大，中间嵌 Li 相和富 Li 相的体积膨胀显著，容易发生脆性结构破坏，导致循环性能变差。

BEAULIEU 等[28]采用原子力显微镜观察发现，金属 Sn 薄膜在充放电过程中发生脆性破裂而导致颗粒逐渐变小，这从实验角度验证了嵌 Li 量较大的中间嵌 Li 相和富 Li 相的 Li_xSn 合金为脆性结构。因此，可以通过提高充电截止电压来减小嵌 Li 量，生成具有体积膨胀率小和呈延性的贫 Li 相，从而实现金属在 Sn 储锂容量和循环性能两者之间的平衡。同时，还可以在金属 Sn 中添加能够降低体积膨胀和提高力学性能的金属元素来稳定结构，提高循环性能。

3　结论

1) 计算得到 Li_xSn 合金的平均嵌 Li 电位随着嵌 Li 量的增加而逐渐降低，这与实验测得的充放电曲线具有良好的一致性。Li_xSn 合金在嵌锂过程中体积膨胀显著，其体积膨胀率随着嵌 Li 量的增加呈现线性增大。

2) Li_xSn 合金在费米能级附近的电子主要由 Sn 原子的 5p 电子和 Li 原子的 2s 电子共同贡献，其中 Li 原子的 2s 电子贡献程度随着嵌 Li 量的增加而明显增大，使 Li_xSn 合金的费米能态密度在整体上呈现增大趋势。同时，Sn—Li 金属键的离子性特征随着嵌 Li 量的增加而增强。

3) Li_xSn 合金的体积模量(B)、剪切模量(G)和弹性模量(E)随嵌 Li 量的增加几乎呈线性降低，G/B 值表明随着嵌 Li 量的增加，Li_xSn 合金由延性转变为脆性，导致 Li_xSn 合金容易发生脆性破坏。

REFERENCES

[1] LIU Jun, WEN Yu-ren, AKEN P A, MAIER J, YU Yan. Facile synthesis of highly porous Ni-Sn intermetallic microcages with excellent electrochemical performance for lithium and sodium storage[J]. Nano Letters, 2014, 14(11): 6387−6392.

[2] QIN J, HE C, ZHAO N, WANG Z, SHI C, LIU E Z, LI J. Graphene networks anchored with Sn@ graphene as lithium ion battery anode[J]. ACS Nano, 2014, 8(2): 1728−1738.

[3] GU Y, WU F, WANG Y. Confined volume change in Sn-Co-C ternary tube-in-tube composites for high-capacity and long-life lithium storage[J]. Advanced Functional Materials, 2013, 23(7): 893−899.

[4] ELIA G A, PANERO S, SAVOINI A, SCROSATI B, HASSOUN J. Mechanically milled, nanostructured SnC composite anode for lithium ion battery[J]. Electrochimica Acta, 2013, 90: 690−694.

[5] 魏　林, 王丽秀, 陶占良, 陈　军. 共溅法制备锂离子电池 Sn-Al/Cu 复合薄膜及其电化学性能[J]. 高等学校化学学报, 2014, 35(11): 2425−2430.
WEI Lin, WANG Li-xiu, TAO Zhan-liang, CHEN Jun. Co-sputtering Sn-Al/Cu composite thin films as anode materials of Li-ion batteries[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2014, 35(11): 2425−2430.

[6] FERGUSON P P, LE D B, TODD A D W, MARTINE M L, TRUSSLER S, OBROVAC M N, DAHN J R. Nanostructured $Sn_{30}Co_{30}C_{40}$ alloys for lithium-ion battery negative electrodes prepared by horizontal roller milling[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 595: 138−141.

[7] UEDA A, NAGAO M, INOUE A, HAYASHI A, SEINO Y, OTA, T, TATSUMISAGO M. Electrochemical performance of all-solid-state lithium batteries with Sn_4P_3 negative electrode[J]. Journal of Power Sources, 2013, 244: 597−600.

[8] QIN J, HE C, ZHAO N, WANG Z, SHI C, LIU E Z, LI J. Graphene networks anchored with Sn@ graphene as lithium ion battery anode[J]. ACS Nano, 2014, 8(2): 1728−1738.

[9] 杨绍斌, 沈　丁, 李强. $Sn_{0.35-0.5x}Co_{0.35-0.5x}Zn_xC_{0.30}$ 复合材料的制备及电化学性能[J]. 金属学报, 2010, 46(1): 6−12.
YANG Shao-bin, SHEN Ding, LI Qiang. Synthesis and electrochemical properties of $Sn_{0.35-0.5x}Co_{0.35-0.5x}Zn_xC_{0.30}$ composite[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2010, 46(1): 6−12.

[10] 杨绍斌, 沈　丁, 吴晓光, 米　晗. Cu 对 Sn-Co/C 复合材料结构和电化学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(4): 1163−1168.
YANG Shao-bin, SHEN Ding, WU Xiao-guang, MI Han. Effects of Cu on structures and electrochemical properties of Sn-Co/C composite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(4): 1163−1168.

[11] 沈　丁, 董　伟, 李思南, 杨绍斌. 碳源对 Sn-Co/C 复合材料显微组织和电化学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(7): 1890−1896.
SHEN Ding, DONG Wei, LI Si-nan, YANG Shao-bin. Influence of carbon source on the structures and electrochemical properties of Sn-Co/C composite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(7): 1890−1896.

[12] 侯贤华, 胡社军, 李伟善, 赵灵智, 余洪文, 谭春林. Li-Sn 合金负极材料的嵌脱锂机理研究[J]. 物理学报, 2008, 57(4): 2374−2379.
HOU Xian-hua, HU She-jun, LI Wei-shan, ZHAO Ling-zhi, YU Hong-wen, TAN Chun-lin. Investigation of lithiation/delithiation mechanism in lithium-tin alloys for anode materials[J]. Acta Physica Sinca, 2008, 57(4): 2374−2379.

[13] HOU Xian-hua, HU She-jun, LI Wei-shan, RU Qiang, YU Hong-wen, HUANG Zhao-wen. First-principles study of interphase Ni_3Sn in Sn-Ni alloy for anode of lithium ion battery[J]. Chinese Physics B, 2008, 17(9): 3422−3427.

[14] WANG J, HAN J, JUNG I H, BAIROS D, CHARTRAND P. Thermodynamic optimizations on the binary Li-Sn system and ternary Mg-Sn-Li system[J]. Calphad, 2014, 47: 100−113.

[15] SHI J, SHI W, JIN W, YIN G. Diffusion of lithium in α-Sn and β-Sn as anode materials for lithium ion batteries[J]. Int J Electrochem Sci, 2015, 10: 4793−4800.

[16] JONES R O, GUNNARSSON O. The density functional formalism, its applications and prospects[J]. Reviews of Modern Physics, 1989, 61(3): 689−746.

[17] PERDEW J P, CHEVARY J A, VOSKO S H, JACKSON K A. Atoms, molecules, solids and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation[J]. Physical Review B, 1992, 46(11): 6671−6687.

[18] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. Physical Review B, 1976, 13(12): 5188−5192.

[19] DUNLAP R A, SMALL D A, MACNEIL D D, OBROVAC M N. A Mössbauer effect investigation of the Li-Sn system[J]. Journal of alloys and compounds, 1999, 289(1): 135−142.

[20] MEHL M J, OSBURN J E, PAPACONSTANTOPOULOS D A, KLEIN B M. Structural properties of ordered high-melting-temperature intermetallic alloys from first-principles total-energy calculations[J]. Physical Review B, 1990, 41(15): 10311−10323.

[21] HILL R. The elastic behavior of a crystalline aggregate[J]. Proceedings of the Physical Society A, 1952, 65(5): 349−354.

[22] RU Q, PENG W, ZHANG Z, HU S, LI Y. First-principles calculations and experimental studies of Sn-Zn alloys as negative electrode materials for lithium-ion batteries[J]. Rare Metals, 2011, 30(2): 160−165.

[23] GONZALEZ J, SUN K, HUANG M, DILLON S, CHASIOTIS I, LAMBROS J. X-ray microtomography characterization of Sn particle evolution during lithiation/delithiation in lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2015, 285: 205−209.

[24] STOURNARA M E, GUDURU P R, SHENOY V B. Elastic behavior of crystalline Li-Sn phases with increasing Li concentration[J]. Journal of Power Sources, 2012, 208: 165−169.

[25] GENSER O, HAFNER J. Structure and bonding in crystalline and molten Li-Sn alloys: A first-principles density-functional study[J]. Physical Review B, 2001, 63(14): 144204.

[26] CHOU C Y, KIM H, HWANG G S. A comparative first-principles study of the structure, energetics, and properties of Li-M (M=Si, Ge, Sn) alloys[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(40): 20018−20026.

[27] PUGH S F. Relations between the elastic modulus and the plastic properties of polycrystalline pure metals[J]. Philosophical Magazine, 1954, 45: 823−843.

[28] BEAULIEU L Y, HATCHARD T D, BONAKDARPOUR A, FLEISCHAUER M D, DAHN J R. Reaction of Li with alloy thin films studied by in situ AFM[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2003, 150(11): 1457−1464.

Calculation and prediction of lithium insertion properties and elastic properties for Sn-Li alloy based on first-principle

SHEN Ding[1], YANG Shao-bin[1], LI Si-nan[1], SUN Wen[1], TANG Shu-wei[2]

(1. College of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China;
2. College of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024, China)

Abstract: The lithium insertion properties, including formation energy, average intercalation voltage, crystal structure, electronic structure and elastic properties of Li_xSn phase, for pure tin anode material for lithium ion battery were investigated by means of the first-principles plane-wave pseudopotentials method based on the density functional theory(DFT). The calculation results show that the average lithium intercalation potential of Li_xSn alloy decreases gradually with Li concentration increasing, the volume expansion rate increases linearly and the density of states at the Fermi level increases, indicating the improvement of electrical conductivity of Li_xSn phase. The ionic nature of Sn—Li metallic band for Li_xSn alloy enhances with Li concentration increasing, resulting in declining of bulk modulus (G), shear modulus (B) and elastic modulus (E). The G/B value shows that mechanical property of Li_xSn alloy changes from toughness to brittleness in high lithium concentration, suggesting that Li_xSn alloy suffer from brittle fracture. On the other hand, the charging-discharging curves of pure tin were measured by battery test instrument. The values of calculated Li intercalated potential obtained DFT calculations are well consistent with the experimental values.

Key words: lithium-ion battery; Sn-Li alloy; lithium insertion property; elastic property; first-principle

Foundation item: Project(51274119) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2015-12-14; **Accepted date:** 2016-05-14

Corresponding author: YANG Shao-bin; Tel: +86-418-3352741; E-mail: lgdysb@163.com

(编辑 李艳红)