

文章编号: 1004-0609(2003)01-0076-05

嵌入式化合物嵌锂电压的表达式^①

李志友, 张晓泳, 黄伯云, 刘志坚, 曲选辉

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 根据化合物单相嵌锂时的晶体结构和嵌锂能的变化特征, 采用热力学和统计物理的分析方法, 推导了任意嵌入式化合物的嵌锂电压的表达式, 并用它来预测了 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 的嵌锂电压。对该式中各参数的分析及 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 嵌锂电压的计算结果表明: 嵌锂电压主要取决于空位嵌锂能, 嵌锂过程中的组态熵变对电压的贡献较小; 已嵌入的锂离子及其邻近阳离子的还原所导致的嵌锂能的变化是影响电压平稳性的关键因素。

关键词: 嵌入; 电压; 组态能; 熵

中图分类号: O 414.21

文献标识码: A

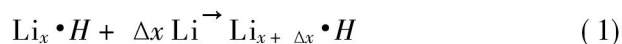
在材料科学中, 热力学第一定律已被广泛地用来预测金属、合金和化合物的某些物理或化学性质。近年来, 随着锂离子二次电池研究热的兴起, 该定律也被用来预测嵌入式金属氧化物或合金的嵌锂性质(如电压)。Deiss 等^[1]通过计算初始反应物和最终生成物的总能量的变化, 得出 $\text{LiC}_6/\text{MoO}_2$ 和 $\text{LiC}_6/\text{NiO}_2$ 电池的平均电压、体积比和质量比能量, 但未能体现过程产物的性质。Wolverton 等^[2]通过求解薛定谔方程, 获得嵌锂过程中可能出现的不同晶体结构的 Li_xCoO_2 的总能量, 来研究其结构稳定性、嵌入能和平均电压。Ven 等^[3]通过忽略相界区的晶格振动和电子激发的影响, 利用统计力学计算出低锂区的 Li_xCoO_2 在某特定晶体结构下的所有空位与 Li^+ 可能组态下的组态能, 进而求得它的配分函数和自由能, 来研究它的晶体结构上的有序转变和平均电压。Aydinol 等^[4]通过求解薛定谔方程得出内能, 进而求出自由能来预测尖晶石和层状结构的 Li-Mn 氧化物的平均开路电压。Reimers 等^[5]由总能量的计算结果得到 Li_xAl 合金中 Li 的化学势, 来预测 Li_xAl 的嵌锂电压。

他们的理论计算结果与实验值的良好一致性表明第一定律的方法是设计新型电池材料的一种重要工具。但是仅涉及了晶体结构相对简单且只有一种嵌锂间隙位的几种化合物, 而且获得的电压是平均电压, 未能预测过程产物的电压。然而, 一些氧化物含有多种可以嵌锂的间隙位置, 有时当某种间隙未被完全占据, 锂便进入另一种间隙或发生晶体结

构的转变, 也可能同时或交替进入几种间隙位, 如含碱金属离子的 $\beta^{[6]}$ 和 $\gamma^{[7]}$ 结构复合钒氧化物。另外, 对于熵的处理, 他们要么不予考虑^[3], 要么认为熵项对自由能的贡献小而忽略^[1, 2], 或者用几种状态的混合熵之和来替代^[5], 没有就组态熵对电压的贡献进行真实的描述。另一方面, 为了获得高性能(如电压), 氧化物体系的扩展和掺杂工艺的使得所研究的化合物的种类越来越多, 目前还没有一个直观的电压表达式来为氧化物体系与掺杂元素的选取提供一定的理论指导。为此, 作者针对任意一种化合物, 依据热力学第一定律及锂嵌入基体后组态能变化特征, 推导了嵌锂电压与嵌入能和嵌锂量的表达式, 分析了影响电压的各因素的作用程度, 提出改善电压平稳性的措施。

1 嵌锂电压表达式的导出

以锂、锂合金或含锂化合物为负极、嵌入式化合物为正极的电池的放电反应为



式中 H 表示化合物载体, 反应体系自由能的变化 ΔG 为

$$\Delta G = G_{(x+\Delta x)}^H - G_{(x)}^H - \Delta x \cdot G^{\text{Li}} \quad (2)$$

由热力学第一定律可以得出在恒温恒压条件下 $x \sim x + \Delta x$ 区间的平均电压 $\bar{V}$ 为

$$\bar{V} = - \frac{\Delta G}{\Delta x \cdot F} = - \frac{[G_{(x+\Delta x)}^H - G_{(x)}^H]}{\Delta x \cdot F} + \frac{G^{\text{Li}}}{F} \quad (3)$$

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50002015)
作者简介: 李志友(1968-), 男, 博士, 副研究员

收稿日期: 2002-04-03; 修订日期: 2002-06-16
通讯联系人: 李志友, 电话: 0731-8830464; E-mail: LZPM@mail.csu.edu.cn

对于给定的负极, 锂的自由能 G^{Li} 一定, 电压取决于式 (3) 中的第一项, 要计算 $\overline{V}$, 只需求出 $G_{(x+\Delta x)}^H$ 与 $G_{(x)}^H$ 的差值。式中的 F 为法拉第常数。

Li_xH 可以视作以 H 为基体、 Li 为固溶原子(或离子)的固溶体, 固溶体某一微状态 s 的内能 E_s 等于电子运动的动能 E_k 、点阵离子弹性振动的势能及其偏离平衡位置的静态畸变能之和 E_l 、组态结合能 E_c 部分之和, 即:

$$E_s = E_k + E_l + E_c \quad (4)$$

配分函数

$$z = \sum_s \exp(-E_s/kT) = \sum_s \exp(-E_c/kT) \cdot \sum_s \exp(-E_k/kT) \cdot \int \dots \int \exp(-E_l/kT) dr_1 \cdot dr_2 \dots dr_m = z_c \cdot z_k \cdot z_l \quad (5)$$

这里的 $r_1, r_2, \dots, r_m$ 分别表示各离子的位置矢量, k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度。通常, E_k 和 E_l 相对 E_c 均是小量, 内能主要取决于 E_c , 因此在大多数计算中振动能及与电子相关的能量都不考虑^[1, 3]。本研究中也只考虑 E_c 的作用。

若每摩尔 H 分子式的晶体点阵中有结构单胞 N 个, 令 $N = A \cdot N_A$ (A 为常数, 由单胞的设置而定, N_A 为阿弗加德罗常数), 每个单胞内锂可能嵌入的多面体间隙有数种, 其中某一种有 n 个位置。锂嵌入任意一个位置之后, 假定不改变原来的晶体结构, 也忽略引起体积膨胀, 只引起结合能变化, 那么 $\text{Li}_x \cdot \text{H}$ 任意微状态 s 的内能

$$E_c = E_c^H + \sum_i^{N \cdot n} \Phi_i \cdot \Delta E_{ci} \begin{cases} \Phi_i = 0 & \text{Li 未占据 } i \text{ 位} \\ \Phi_i = 1 & \text{Li 占据 } i \text{ 位} \end{cases} \quad (6)$$

由于晶体结构的周期性, 且锂嵌入同种(临近离子结构环境相同)空位的内能变化量相同(共有 n 个), 若 Li 占据 n 种位置中 $i, j, \dots, k$ 位的几率为 $\Psi_i, \Psi_j, \dots, \Psi_k$, 即占据 i 位的锂有 $N_A x \Psi_i$ 个, 其它类似, 则任意一个 $\Psi_i, \Psi_j, \dots, \Psi_k$ 的集合对应于微状态 s , 式(6)可改写为

$$E_c = E_c^H + \sum_i^n N_A x \Psi_i \cdot \Delta E_{ci} \quad (7)$$

实际上, 当 x 达到一定值时, $\text{Li}_x \cdot \text{H}$ 可能发生晶体结构的变化, 如 Li_xCoO_2 在低锂区 ($x < 0.4$) 的无序/有序转变^[3], 钒系氧化物的 α/β 和 β/γ 结构的转变^[6]。也就是说保证晶体结构不变和均匀嵌锂的前提下, Li 最多占据 n 个位置中的 m 个。

如果是无序嵌入, 则状态 s 的数量(空位与锂

的组态数)有 $C_{N \cdot m}^{N_A \cdot x} \cdot (C_n^m)^N$ 个。

用下列表达式来定义特征几率 $\Psi_i, \Psi_j, \dots, \Psi_k$

$$z_c = \sum_s \exp(-E_s/kT) = C_{N \cdot m}^{N_A \cdot x} (C_n^m)^N \cdot \exp \left[- (E_c^H + N_A x \cdot \sum_i^n \Psi_i \cdot \Delta E_{ci}) / kT \right] \quad (8)$$

若采用零级近似的话, $\Psi_i = \Psi_j = \dots = \Psi_k = 1/n$ 。令

$$W'(x) = \sum_i^n \Psi_i \cdot \Delta E_{ci} \quad (9)$$

$\text{Li}_x \cdot \text{H}$ 的组态自由能为

$$G_c(x) = F_c(x) + pV = -kT \ln(z_c) + pV = -kT \cdot \ln \left[\frac{(Nm)!}{(N_A x)! (Nm - N_A x)!} \cdot \left[\frac{n!}{m! (n-m)!} \right]^N \right] + E_c^H + N_A x W'(x) + pV = NmkT \cdot \left[\left(1 - \frac{x}{Am}\right) \ln \left(1 - \frac{x}{Am}\right) + \frac{x}{Am} \ln \left(\frac{x}{Am}\right) - \frac{1}{m} \ln \left(\frac{n!}{m! (n-m)!}\right) \right] + E_c^H + N_A x \cdot W'(x) + pV \quad (10)$$

式(10)利用了斯特林公式:

$$\ln(N!) = N \ln N - N \quad (11)$$

在 x 处, 因结合能的变化所导致的嵌锂电压为

$$V_c(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{-[G_{(x+\Delta x)}^H - G_{(x)}^H]}{\Delta x \cdot F} + \frac{G^{\text{Li}}}{F} = \frac{N_A}{F} \left[kT \cdot \ln \left[\frac{Am}{x} - 1 \right] - W'(x) \right] + \frac{G^{\text{Li}}}{F} \quad (12)$$

式(12)中括号内的第 1 项是锂嵌入对熵变化的贡献, 记为 $V_1(x)$, 它随锂嵌入量的变化而变化, 只与温度和点阵结构有关, 而与基体中离子的特征无关; 第 2 项为组态能变化的贡献, 记为 $V_2(x)$, 与基体中离子特征密切相关。显然, 只要能够得出 $W'(x)$, 就可以计算出电压值。

如果是有序嵌入, 则状态 s 的数量为 $C_{N \cdot m}^{N_A \cdot x}$, 所得出的电压的表达式与式(12)一样。若锂同时进入 2 种或 2 种以上的空隙, 只需对各自的 n 和 m 相加, 用它们的和来替换上面的 n 与 m , 改变式(6)~(9)式的求和范围, 则可求出嵌锂的平均电压。

图 1 所示为 $V_1(x) - x$ 曲线图。图中显示, 当 $x/Am \rightarrow 0$ 或 $x/Am \rightarrow 1$ 时, $V_1(x) \rightarrow \infty$ 。由于第 1 个 Li^+ 嵌入基体 H 或 Li^+ 嵌入最后 1 个能嵌锂的空

位时, 组态熵发生突变, 而式(12)是通过求极限得到的; 另一方面, 当 $N_A x$ 或 $(Nm - N_A x)$ 不大时, 利用斯特林公式来计算式(10)中 $G_c(x)$ 会造成较大的误差, 因此 $V_1(x)$ 的表示式不适用于边界, 即 $x/Am = 0$ 与 $x/Am = 1$ 时。实际上, 由于晶体材料内部结构缺陷及其杂质的存在, H 中 Li^+ 的嵌入位不可能完全空着, 只要其中百万分之一的位置被类似于 Li^+ 的物质所占据, 此时 $V_1(x)$ 的数值仅为 0.35 V (293 K 时)。这表明组态熵对电压的贡献较小(尽管温度升高, 该贡献将有所增大), 这与 Deiss 等人^[1]所认为的热熵对电压贡献小有相似之处。另一方面, 放电过程不可能在完全理想的热力学平衡状态下进行, 当可嵌锂位快嵌满时, 即 x/Am 接近 1 时, 便可能发生晶体结构的改变(相变), 或者过渡到两相区放电, 所以 $V_1(x)$ 的表示式还是能够反映出实际材料在嵌锂过程中熵变对嵌锂电压的贡献的。

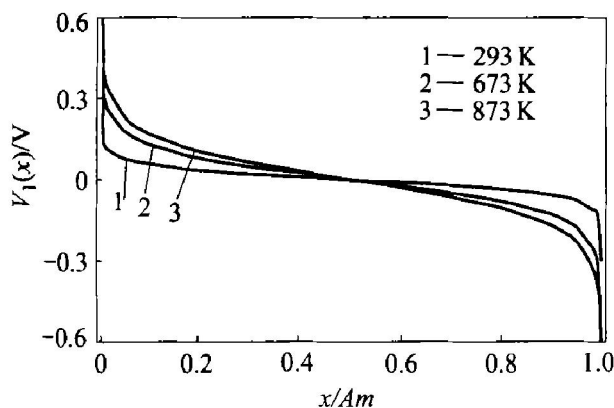


图1 $V_1(x) - x$ 曲线

Fig. 1 Curves of $V_1(x)$ vs x

2 电压与嵌锂量的关系

嵌锂过程中, 锂嵌入 i 位结合能的变化 ΔE_{ci} 可分为两部分: 一是由 H 基体的阴阳离子的作用产生的能量变化 ΔE_{ci}^0 , 只要晶体结构不发生变化, ΔE_{ci}^0 为恒值; 另一部分是由已嵌入基体 j 位的锂离子及与之邻近的阳离子(记为 A) 还原(获得一个电子)的共同作用所引起的。若不考虑阴离子的屏蔽作用, j 位锂离子对 i 位嵌锂能的贡献为 e^2/r_{ij}^{Li} , 阳离子 A 得到的该个电子对嵌锂能的贡献为 $-e^2/r_{ij}^A$ 。这里的 r_{ij}^{Li} 和 r_{ij}^A 分别为 j 位的 Li 和 A 到 i 位的距离, e 为电荷单位。

ΔE_{ci} 可表示为

$$\Delta E_{ci} = \Delta E_{ci}^0 + \sum_{j, j \neq i} \Phi_j \left(\frac{e^2}{r_{ij}^{\text{Li}}} - \frac{e^2}{r_{ij}^A} \right) \quad (13)$$

式中 Φ_j 的意义和取值与式(6)中 Φ_i 的一样。

用式(8)定义出特征几率 $\Psi_i, \Psi_j, \dots, \Psi_h$ 式

(9) 可改写为

$$W'(x) = \sum_i \Psi_i \Delta E_{ci}^0 + \sum_{j, j \neq i} \sum \Psi_j \Phi_j \left(\frac{e^2}{r_{ij}^{\text{Li}}} - \frac{e^2}{r_{ij}^A} \right) \quad (14)$$

对 $\Phi_i, \Phi_j, \dots, \Phi_h$ 采用零极近似的话, 有

$$\Phi_i = \Phi_j = \dots = \Phi_h = \frac{x}{An}$$

则式(14)变成

$$W'(x) = \sum_i \Psi_i \Delta E_{ci}^0 + \frac{x}{An} \sum_{j, j \neq i} \sum \Psi_j \left(\frac{e^2}{r_{ij}^{\text{Li}}} - \frac{e^2}{r_{ij}^A} \right) \quad (15)$$

式(12)变为

$$V_c(x) = \frac{N_A}{F} \left[kT \ln \left(\frac{Am}{x} - 1 \right) - \sum_i \Psi_i \Delta E_{ci}^0 - \frac{x}{An} \sum_{j, j \neq i} \sum \Psi_j \left(\frac{e^2}{r_{ij}^{\text{Li}}} - \frac{e^2}{r_{ij}^A} \right) \right] + \frac{G^{\text{Li}}}{F} \quad (16)$$

其中 $V_2(x)$ 为

$$V_2(x) = - \frac{N_A}{F} \sum_i \Psi_i \Delta E_{ci}^0 - \left[\frac{N_A}{AnF} \sum_{j, j \neq i} \sum \Psi_j \left(\frac{e^2}{r_{ij}^{\text{Li}}} - \frac{e^2}{r_{ij}^A} \right) \right] \cdot x \quad (17)$$

式(13)~(17)中对 j 的求和范围根据计算的精度而定。随着 x 值(嵌锂量)的增大, 由图1可知 $V_1(x)$ 以对称形式下降, 由 $V_2(x)$ 的表达式可知 $V_2(x)$ 则线性下降, 从而使得嵌锂电压呈现出一个下降的总趋势。这一变化规律已在多种嵌入式化合物的阴极放电实验中得到证实^[8]。嵌锂放电电压的连续下降是嵌入式正极材料的一个不足, 如何提高其电压的平稳性是材料研究人员必须面对的问题。由 $V_c(x)$ 的表示式(16)不难发现, 只有两条途径可以选择: 一是牺牲部分放电容量, 预先让材料嵌入一定的锂, 避开 $V_1(x)$ 的快速下降区间; 二是在材料的设计与选择时, 通过掺杂处理或优化制备工艺以稳定化合物中阴离子点阵结构, 来提高无序嵌锂的容量(即 m 值), 从而降低熵项对电压的贡献; 或减小已嵌入的锂离子所带来的对结合能变化的贡献作用。

3 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 嵌锂电压的预测

自从 Panero 等^[9]发现 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 作为二次锂电池正极材料具有优良的电极性能以来, 该化合物一直极受重视^[10, 11]。该化合物的晶体由畸变 (VO_6) 八面体组成 (V_3O_8) 层片, 层片由 $\text{Li}-\text{O}$ 键来连结。(V_3O_8) 层片宽的间距不仅能满足 Li^+ 的快速嵌入和脱出, 初始嵌锂电压也高达 3.6 V, 而且具

有与 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 和 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 等化合物相当的质量比容量^[12]。依据 Wadsley^[7] 标定的结构模型, $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 晶体结构属于 P2_1 或 $\text{P2}_1/\text{m}$ 空间群, 点阵中有 4 种可以嵌锂的层间氧八面体间隙 (原子的坐标见表 1, 原子的排列见图 2); 在一个由 2 个 Li、6 个 V 和 16 个 O 原子组成的单胞中, 他认为锂优先占据能使其呈均匀分布的两个间隙, 这种占位方式能使晶体的能量最低, 随后再占据其余的 3 种间隙。后来的研究者普遍也认同他的这一观点。阴极放电实验表明, 如果 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 结晶度高的话 (高温合成), 该单胞还能嵌入 6 个 Li, 其中在嵌入大约 4 个 Li 之前, 电压缓慢地下降至 2 V 左右, 随后电压才快速下降^[9~11]。

表 1 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 的晶体学参数 ($x = 1$)^[7]

Table 1 Crystallographic data of $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ (at $x = 1$) ^[7]			
Atom	x/a	y/b	z/c
Li	0.494	1/4	0.690
V1	0.839 2	1/4	0.536
V2	0.204 2	1/4	0.077
V3	0.069 4	1/4	0.802 2
O1	0.075	1/4	0.458
O2	0.879	1/4	0.928
O3	0.796	1/4	0.675
O4	0.422	1/4	0.188
O5	0.616	1/4	0.438
O6	0.286	1/4	0.956
O7	0.225	1/4	0.725
O8	0.992	1/4	0.175

All atoms in positions $(2e) (x, 1/4, z; \bar{x}, 3/4, \bar{z})$ for space group $\text{P2}_1/\text{m}$, where the parameter of a, b, c and β is 6.68, 3.60, 12.03 Å and $107^\circ 50'$, respectively.

为了计算某空位的嵌入 (静电) 能, 选取与该位最临近的 96 个原子, 其中 $n(\text{Li}):n(\text{V}):n(\text{O})$ 为 1:3:8, 所得的初始嵌入能见表 2。从能量的角度上看, 空位 1 和 2 要比 3 位先被锂离子嵌入, 因为它们的嵌入反应将使化合物处于更低的能态。随着邻近的空位被嵌入及相应的钒离子的还原, 将改变未嵌锂空位的嵌入能。表 2 列出邻近 1 或 2 型空位完全被占据时, 其反应对嵌入能的贡献。

从表 2 中的数据可以发现, 邻近同种空位的嵌入反应所引起的嵌入能的上升幅度高于异种的。也就是说, 如果锂同时嵌入 1 和 2 两种空位, 将使 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 的能量下降较多, 处于更低的能态, 这是 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 在 $0 < x < 2$ 区间的放电模式。图 3 是

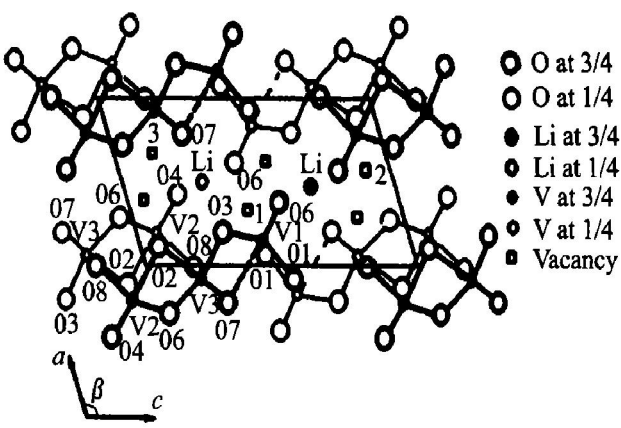


图 2 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 的原子排列图
Fig. 2 Structure of $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ projected on to (010) for one unit cell

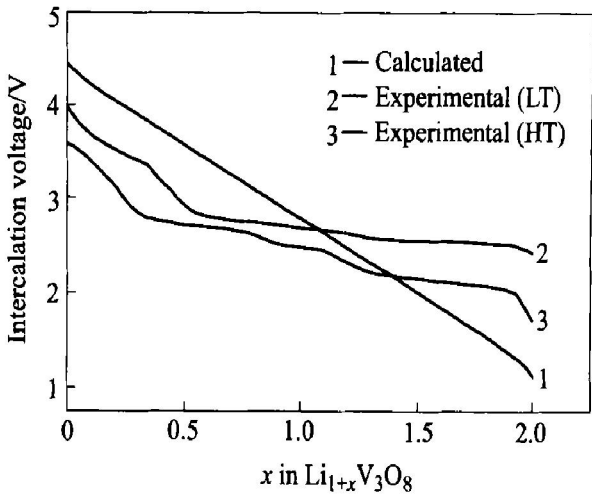


图 3 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 计算嵌锂电压 $V-x$ 曲线
Fig. 3 Comparison of calculated intercalation —voltage of $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ at range of $0 < x < 2$ with experimental values of $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ synthesized at low and high temperature^[11]

表 2 空位的嵌入能

Table 2 Lithium-intercalation energies at vacancies			
Vacancy mode	Initial energy / 10^{-19}J	Contributions of intercalated Vacancy 1	Contributions of intercalated Vacancy 2
1	- 6.96	7.02	3.21
2	- 6.83	2.63	6.47
3	- 3.05	4.96	3.94

根据式 (16) 和表 2 的数据得出的锂随机嵌入空位 1 和 2 时的嵌入电压 ($T = 300\text{ K}$)。

$\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 初始电压的计算值高于高温 (HT)

与低温(LT)下合成材料的实验值(3.6 V和4.0 V)^[11];而且比实验放电电压下降得快^[9~11]。电压的计算值与实验值在 $0 < x < 2$ 区间的主要差异是: x 小时,计算值略高于实验值; x 大时,计算值低于实验值。在空位嵌入能的计算过程中,忽略了 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 随着Li含量的升高而产生的体积膨胀和由此带来的各个原子坐标的偏移。晶体膨胀对外做功所导致的直接结果是嵌锂电压的降低。伴随着锂的嵌入和钒的还原的进行,晶体膨胀的加剧(尤其在 a 轴方向上)致使各原子位置的偏移越来越大,嵌锂能的计算值与实际值的偏差也进一步加大。该偏差和晶体膨胀对外做功的共同作用的结果导致了电压的计算值与实验值的差异。

4 结论

1) 导出了阴极嵌锂电压与嵌锂能和组态熵的关系式,电压主要取决于空位嵌锂能,组态熵对电压的贡献较小;已嵌入的锂及其引起的邻近阳离子的还原所导致的空位嵌锂能的改变是影响电压平稳性的关键因素。

2) 利用该式所得的 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 在 $0 < x < 2$ 区间的计算嵌锂电压与实验值基本相符。

REFERENCES

- [1] Deiss E, Wokaun A, Barras J, et al. Average voltage, energy density, and specific energy of lithium-ion batteries: calculation based on first principle[J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(11): 3877-3881.
- [2] Wolverton C, Zunger A. Prediction of Li intercalation and battery voltage in layered vs cubic Li_xCoO_2 [J]. J Electrochem Soc, 1998, 145(7): 2424-2431.
- [3] Ven A, Aydinol M, Ceder G. First-principles evidence for stage ordering in Li_xCoO_2 [J]. J Electrochem Soc, 1998, 145(6): 2149-2155.
- [4] Aydinol M, Ceder G. First-principles prediction of insertion potentials in Li-Mn oxides for secondary Li batteries[J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(11): 3832-3835.
- [5] Reimers J N, Dahn J R. Application of ab initio methods for calculations of voltage as a function of composition in electrochemical cells[J]. Physical Review B, 1993, 47(6): 2995-3000.
- [6] Raistrick I D, Huggins R A. An electrochemical study of the mixed beta-vanadium bronzes $\text{Li}_y\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ and $\text{Li}_y\text{K}_x\text{V}_2\text{O}_5$ [J]. Mat Res Bull, 1983, 18: 337-346.
- [7] Wadsley A. Crystal chemistry of non-stoichiometric pentavalent vanadium oxides: crystal structure of $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ [J]. Acta Cryst, 1957, 10: 261-267.
- [8] Ceder G, Ven A, Aydinol M K. Lithium-intercalation oxides for rechargeable batteries[J]. JOM, 1998, 9: 35-41.
- [9] Panero S, Pasquali M, Pistoia G. Rechargeable Li/ $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ cells [J]. J Electrochem Soc, 1983, 130: 1225-1230.
- [10] Pistoia G, Pasquali M, Wang G, et al. Li/ $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ secondary batteries: synthesis and characterization of an amorphous form of the cathode [J]. J Electrochem Soc, 1990, 137(8): 2365-2370.
- [11] Dai J, Li F, Gao Z, et al. Low-temperature synthesized LiV_3O_8 as a cathode material for rechargeable lithium batteries [J]. J Electrochem Soc, 1998, 145(9): 3057-3062.
- [12] Park H, Smyrl W, Ward M. V_2O_5 xerogel films as intercalation hosts for lithium: 1. Insertion stoichiometry, site concentration, and specific energy [J]. J Electrochem Soc, 1995, 142(4): 1068-1073.

An expression for intercalation voltage of inserted compound

LI Zhi-you, ZHANG Xiao-yong, HUANG Bai-yun, LIU Zhi-jian, QU Xuan-hui

(State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Based on characteristic changes of crystalline structure and intercalation energy when Li^+ was inserted into anyone single-phase compound, an expression of intercalation voltage was deduced using statistic thermodynamics method, and was used to predict the intercalation voltage of $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$. The results show that the voltage is affected mostly by vacancy intercalation energy; and that the configurational entropy plays a small effect. The voltage stability is basically restricted by the change of intercalation energy that results from inserted lithium ions and the deoxidization of cations.

Key words: intercalation; voltage; configurational energy; entropy

(编辑 袁赛前)