第 49 卷第 6 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 6
2021 年 6 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　June，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20200537

Li_xCoO_2(0≤x≤1)结构稳定性和力学性质的第一性原理计算

沈　丁[1,2]，王来贵[2]，唐树伟[1]，孙　闻[1]，董　伟[1]，杨绍斌[1]

(1. 辽宁工程技术大学材料科学与工程学院，辽宁阜新 123000；2. 辽宁工程技术大学力学与工程学院，辽宁阜新 123000)

摘　要：采用基于密度泛函的第一性原理，从电子层次计算研究了锂离子电池正极材料 Li_xCoO_2(0≤x≤1)的晶体结构、电子结构和力学性质。结果表明：Li_xCoO_2 在脱锂过程中晶体结构会发生转变，当 x=0.5 时由六方结构 $R\bar{3}m$ 晶型转变为单斜结构 $P2/m$ 晶型，当完全脱锂(x=0)时又转变为六方结构 $P\bar{3}m1$ 晶型。随着 Li 原子的脱出，Li_xCoO_2 导带被部分填充，价带被完全填充，金属性质和电子导电性增强，并出现自旋极化。Li_xCoO_2 中 Co—O 键为含有部分离子性特征的共价键，随着 Li 原子的脱出，Co—O 键的离子性特征减弱，共价性特征增强。随着 Li 原子的脱出，Li_xCoO_2 的体积模量(B)、剪切模量(G)和弹性模量(E)均呈现逐渐减小的趋势，而 Poisson 比和各向异性指数逐渐增大。G/B 值变化趋势表明，$LiCoO_2$ 呈脆性，脱锂过程中向韧性转变。

关键词：钴酸锂；结构稳定性；力学性质；第一性原理；锂离子电池
中图分类号：TM 911, O646　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)06–1056–09
网络出版时间：2021–04–07



Structural Stability and Mechanical Property of Li_xCoO_2 Calculated by First-Principles Method

SHEN Ding[1,2], *WANG Laigui*[2], *TANG Shuwei*[1], *SUN Wen*[1], *Dong Wei*[1], *YANG Shaobin*[1]
(1. College of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, Liaoning, China
2. School of Mechanics and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, Liaoning, China)

Abstract: The structure stability, electronic structure properties and mechanical properties of Li_xCoO_2(0≤x≤1) as cathode material for lithium-ion battery were investigated by the first principles method based on density functional theory. The results show that the crystal structure of Li_xCoO_2 changes from hexagonal $R\bar{3}m$ structure to monoclinic $P2/m$ structure as x = 0.5, and then changes to hexagonal $P\bar{3}m1$ structure as x = 0. The conduction band of Li_xCoO_2 is partially filled and the valence band is completely filled with the de-intercalation of Li atom. As a result, the metal property and the electron conductivity of Li_xCoO_2 both increase, and the spin polarization phenomenon appears. The Co—O bond in Li_xCoO_2 is a covalent bond partially with an ionic bond. The ionic properties of Co—O bond weaken and the covalent properties increase with the de-intercalation of Li atom. The bulk modulus (B), shear modulus (G) and Young's modulus of Li_xCoO_2 decrease with the de-intercalation of Li atom, while the Poisson ratio and the anisotropy index increase. The change of G/B value shows that $LiCoO_2$ is brittle and then changes to ductile during de-intercalation process.

Keywords: lithium cobaltite; structural stability; mechanical property; first-principles; lithium-ion battery

锂离子电池电极材料在充放电过程中，锂离子嵌入或脱出时发生电化学反应，电极材料的晶体结构发生一系列变化，导致此过程产物的力学性质发生变化，从而影响电极材料的结构稳定性和储锂性能。钴酸锂($LiCoO_2$)是目前消费电子类高能量密度锂离子电池的主要正极材料，理论容量为 274 mA·h/g，但在充电过程中晶体结构参数或晶体构型会发生变化，容易导致晶体结构发生破坏。$LiCoO_2$ 的实际使用容量仅为理论容量的一半左右(140 mA·h/g)。因此，研究不同充放电状态下产物 Li_xCoO_2 (0≤x≤1)的结构稳定性和力学性质，对设计结构稳定性高和循环寿命长的锂离子电池电极材料具有重要理论意义。

目前，Li_xCoO_2(0≤x≤1)力学性质通常采用实验方法和理论计算方法进行研究。实验研究方面，

收稿日期：2020–07–20。　修订日期：2020–09–21。
基金项目：国家自然科学基金项目(51874167，21808095)；博士后面上基金(2018M641707)；辽宁工程技术大学学科创新团队资助项目(LNTU20TD-09)。
第一作者：沈　丁(1982—)，男，博士，副教授。
通信作者：杨绍斌(1963—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–07–20.　**Revised date:** 2020–09–21.
First author: SHEN Ding (1982–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: shending028@163.com
Correspondent author: YANG Shaobin (1963–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: lngdysb@163.com

Wang 等[1]采用高压同步辐射 X 射线衍射发现，$LiCoO_2$ 的体积模量(B)约为 149 GPa。Cheng 等[2]利用纳米压痕法测得的荷载–位移曲线来计算弹性模量，$LiCoO_2$ 的弹性模量(E)和剪切模量(G)分别约为 191 GPa 和 80 GPa。Zhao 等[3]采用断裂力学和扩散动力学相结合的方法构筑了 $LiCoO_2$ 颗粒的断裂谱图，并给出了颗粒的断裂判据，这为合成 $LiCoO_2$ 颗粒的临界直径和控制充放电过程的电流密度提供了理论依据。Diercks 等[4]采用纳米压痕法和电子显微镜观察发现，$LiCoO_2$ 颗粒的断裂行为呈现各向异性，颗粒最容易沿着(001)晶面发生断裂，这是由于(001)晶面中 Li—O 键断裂所需要的能量最低。Feng 等[5]利用原位透射电子显微镜研究了 $LiCoO_2$ 充放电过程中的力学性质，发现 $LiCoO_2$ 经过 11 次充放电后的强度明显降低，由未充放电状态的 5.62 GPa 降低至 2.27 GPa。马一博等[6]采用纳米压痕法研究退火处理对 $LiCoO_2$ 薄膜力学性质的影响，发现退火使 $LiCoO_2$ 薄膜的硬度(H)和弹性模量(E)提高了一个数量级。多尺度计算可以为锂离子电池电极材料的结构设计和机理探索提供新的途径[7]，成为目前理论计算的热点。采用基于密度泛函理论的第一性原理计算可以从电子层次对电极材料储锂性能和力学性质等进行预测，成为研究、筛选和设计锂离子电池电极材料的一种重要方法[8–9]。Kramer 等[10]计算了 $LiCoO_2$ 不同晶面的表面能，发现晶粒表面的晶面主要与周围原子环境有关，(0001)和$(10\bar{1}4)$晶面能够存在 Li 和 O 原子环境中，而$(01\bar{1}2)$只能稳定存在于 O 原子环境中，这为 $LiCoO_2$ 晶粒形貌设计提供了理论依据。Peter 等[11]采用第一性原理计算了 $LiCoO_2$ 颗粒的弹性参数和表面应力分量，并结合有限元计算发现颗粒表面应力容易造成颗粒内部应力分布不均匀，使导电性增强，并且这种增强效果随着 $LiCoO_2$ 颗粒尺寸的增大而迅速减弱。

$LiCoO_2$ 在不同充放电状态下形成系列过程产物的晶体结构参数或晶体构型会发生改变，其力学性质也会发生改变，这些变化都与锂浓度 x 密切相关。由于在充放电过程中形成的产物对空气很敏感，采用实验方法来精确研究这些过程产物的结构和力学性质还极具挑战，迄今为止还缺乏系列产物的晶体构型和参数、电子结构和力学性质。因此，采用第一性原理计算，从电子层次研究不同充放电状态下产物 Li_xCoO_2(x=1、0.75、0.5、0)的晶体结构、电子结构、力学性质与锂浓度 x 之间的关系，期望为提高电极材料的结构稳定和循环寿命提供理论指导。

1　理论计算

在锂离子电池充放电过程中，Li 原子逐步从 $LiCoO_2$ 中脱出，反应可以描述为 $Li_xCoO_2 \rightleftharpoons Li_{(x-\Delta x)}CoO_2+\Delta xLi$；其中 x 为 Li_xCoO_2 中锂浓度，Δx 为锂浓度变化量。根据实验结果[12–13]和理论计算结果[14]分别选择 x 为 1、0.75、0.5 和 0 的过程产物来模拟该反应过程。

所有产物的电子结构、晶体结构稳定性和力学性质的理论计算均采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法的 CASTEP 软件包[15]进行。对于过渡金属体系，GGA 比 LDA 计算结果更精确[16]，因此文中交换关联能采用广义梯度近似(GGA)下的 PBE 泛函，这种方法在 $LiCoO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiFeSO_4OH$、$Li_{0.6}Na_{2.4}V_2(PO_4)_2F_3$ 等正极材料中得到广泛应用[17–20]。$LiCoO_2$ 通常为层状结构，结构优化中采用 Grimme 法进行修正[21]。

通过收敛性测试，平面波展开的截断能设为 520 eV，Monkhorst-Pack 型 K 点网格分布[22]分别设为 20×20×4、10×10×4、11×17×11、20×20×12。晶体结构优化采用全局优化，所有原子位置、晶格参数及单胞体积等几何结构均进行完全弛豫，原子的总能量收敛标准设为 1.0×10^{-5} eV/atom，力收敛标准设为 0.2 eV/nm。由于磁性原子对材料电子结构影响显著，计算过程中考虑 Co 原子的自旋极化。

假设 $LiCoO_2$ 的脱锂过程只考虑终态和初态，忽略中间过程，则 Li_xCoO_2 的形成能 ΔE 通过公式(1)计算：

$$\Delta E = E(Li_xCoO_2) - E(CoO_2) - xE(Li) \quad (1)$$

式中：$E(Li_xCoO_2)$和 $E(CoO_2)$分别为 Li_xCoO_2 和 CoO_2 的总能量，eV；E(Li)为金属锂中单个 Li 原子的能量，eV。

Li_xCoO_2 的理论脱锂电位 $U(x)=-\Delta G/\Delta x$，其中 ΔG 为脱锂前后 Gibbs 自由能变化量，$\Delta G=\Delta E+P\Delta V-T\Delta S$，其中 ΔE 为脱锂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} eV，$T\Delta S$ 在工作温度下也远小于 ΔE。因此，理论脱锂电位 $U(x)$通过公式(2)[23]近似计算：

$$U(x) \approx -E[Li_xCoO_2]/\Delta x - E[Li_{(x-\Delta x)}CoO_2]/\Delta x - E(Li) \quad (2)$$

式中：$U(x)$为 Li_xCoO_2 的理论脱锂电位，V。

Li_xCoO_2 的弹性常数 C_{ij} 采用基于广义 Hooke 定理的应力–应变法计算[24]。

采用 Voigt、Reuss 和 Hill 模型[25–27]，Li_xCoO_2 的体积模量(B)和剪切模量(G)通过弹性常数可以计

算得到，弹性模量(E)通过公式(3)计算：

$$E = 9BG/(3B+G) \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 结构稳定性分析

计算得到过程产物 Li_xCoO_2(x=1、0.75、0.5、0)的形成能、稳态结构层间距以及理论脱锂电压与锂浓度 x 之间的关系见图 1。由图 1a 可见，根据能量最低最稳定原则，不同锂浓度的过程产物稳态结构依次为六方结构 $R\bar{3}m$ 的 $LiCoO_2$、$R\bar{3}m$ 的 $Li_{0.75}CoO_2$、单斜结构 $P2/m$ 的 $Li_{0.5}CoO_2$ 和六方结构 $P\bar{3}m1$ 的 CoO_2，表明 Li_xCoO_2 在 x=0.5 时晶型结构由六方结构 $R\bar{3}m$ 转变为单斜结构 $P2/m$ 晶型，当 x=0 时又转变为六方结构的 $P\bar{3}m1$ 晶型。这些产物稳态结构的晶体结构参数、原子坐标列于表 1。由表 1 可知，经过计算优化后 $LiCoO_2$ 的晶胞参数 a=b=0.288 1 nm、c=1.367 4 nm、α=β=90°、γ=120°，计算结果与实验值具有良好的一致性，两者误差不超过 3%。

由图 1b 和 1c 可见，随着 Li 原子的脱出，Li_xCoO_2 的层间距也发生改变，其中 d 值为 3 层 CoO_6 八面体中 Co 原子的层间距，d_1 为 CoO_6 八面体中上下 O 原子的层间距，d_2 为相邻两层 CoO_6 八面体上下 O 原子的层间距。随着 Li 原子的脱出，d 值和 d_2 值分别从 $LiCoO_2$ 的 1.367 4 和 0.253 6 nm 增加至 $Li_{0.5}CoO_2$ 的 1.393 4 和 0.269 0 nm，而 d_1 值从 $LiCoO_2$ 的 0.202 2 nm 减小至 $Li_{0.5}CoO_2$ 的 0.197 4 nm。表明 Li 原子的脱出对 CoO_6 八面体的层间距离影响明显，而对 CoO_6 八面体自身结构影响较小，稳定的 CoO_6 八面体为 $LiCoO_2$ 作为锂离子电池正极材料的良好循环性能提供了保证。$LiCoO_2$ 的层状晶体结构中，Li 原子层带正电荷，CoO_6 八面体层带负电荷，层间结合力主要为 Coulomb 力和 van der Waals 力，随着 Li 原子的脱出，CoO_6 八面体层间主要以 Coulomb 力为主并逐渐减弱，导致层间距逐渐增大，这与 X 射线衍射(XRD)测得层间距[28]的变化规律一致。当 Li 原子全部脱出，CoO_2 的 d 值、d_1 值和 d_2 值均减小，分别为 1.272 5、0.189 8 nm 和 0.234 3 nm。

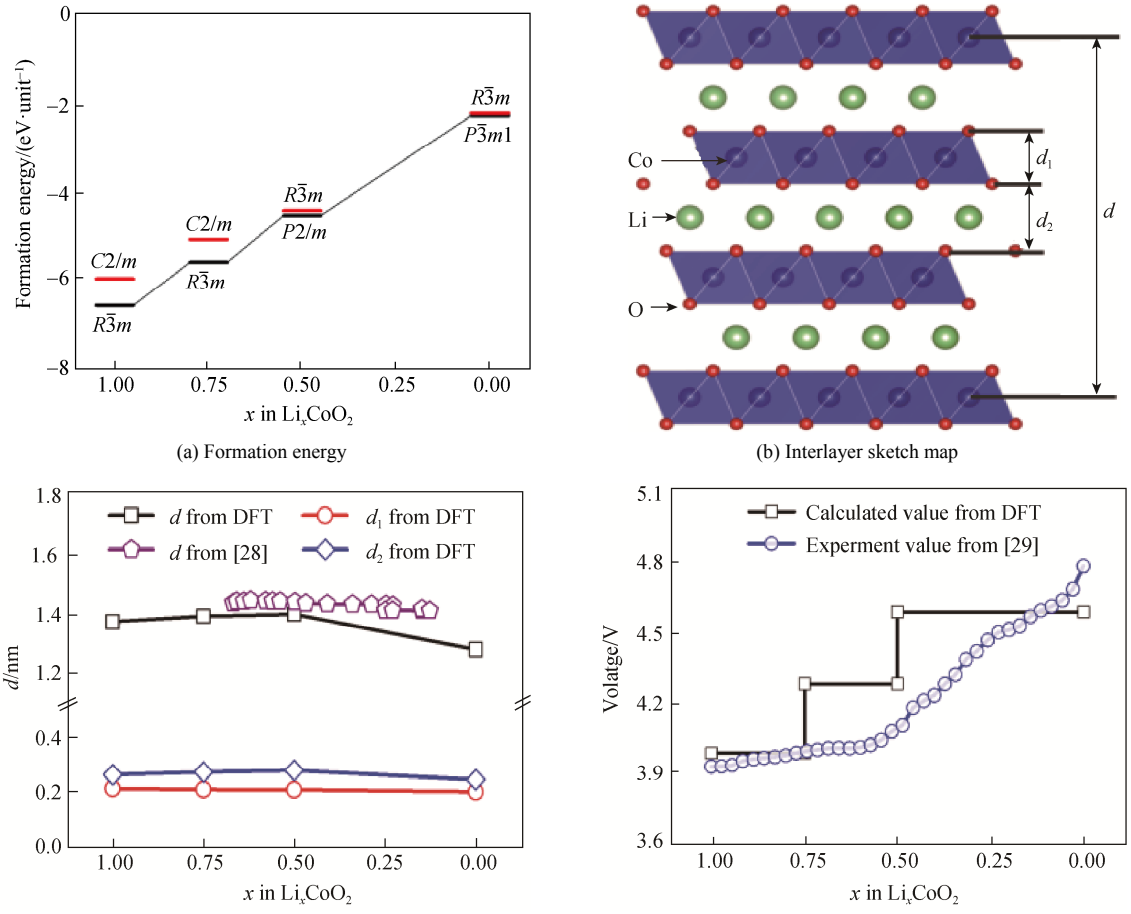
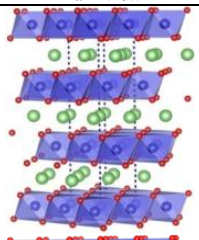
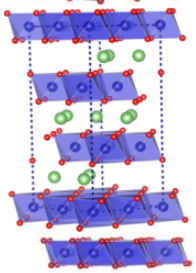
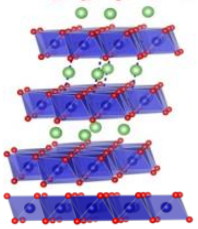
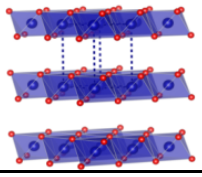


图 1 Li_xCoO_2 的形成能、稳态结构层间距和理论脱锂电压与锂浓度 x 之间的关系

Fig. 1 Relationship between the formation energy, the interlayer distance of stable structure, the theoretical de-intercalation voltage for Li_xCoO_2 and the lithium concentration x

表 1　Li_xCoO_2 稳态结构的晶体结构、晶胞参数和原子坐标

Table 1　Crystal structure, cell parameter and atomic coordinate for Li_xCoO_2 stable structure

Li_xCoO_2	Structure	Main view	Cell parameter		Atom coordinate
x=1	$R\bar{3}m$ (No.166) Hexagonal		a=b=0.288 1 nm, c=1.367 4 nm, α=β=90°, γ=120°	a=b=0.281 5 nm, c=1.405 2 nm, α=β=90°, γ=120°[30]	Li: 3a, (0, 0,0) Co: 3b, (0, 0, 0) O: 6c, (0, 0, 0.24)
x=0.75	$R\bar{3}m$ (No.166) Hexagonal		a=b=0.573 4 nm, c=1.386 4 nm, α=β=90°, γ=120°	a=b=0.578 3 nm c=1.476 1 nm α=β=90°, γ=120°[14]	Li: 9d, (0.5, 0, 0.5) Co1: 3a, (0, 0, 0) Co2: 9e, (0.5, 0, 0) O1: 6c, (0, 0, 0.26) O2: 18h, (0.5, 0, 0.26)
x=0.5	$P2/m$ (No.12) Moniclinic		a=0.492 8 nm, b=0.286 8 nm c=0.493 0 nm α=β=90°, γ=109.7°	a=0.486 5 nm, b=0.280 6 nm, c=0.509 3 nm, α=β=90°, γ=109.3°[30]	Li: 4h, (0, 0.58, 0.5) Co: 2a, (0, 0, 0) O: 4i, (0.73, 0, 0.2)
x=0	$P\bar{3}m1$ (No.164) Hexagonal		a=b=0.285 7 nm c=0.424 2 nm α=β=90°, γ=120°	a=b=0.282 0nm c=0.423 8nm, α=β=90°, γ=120°[31]	Co: 1a, (0, 0, 0) O: 2d, (0.33, 0.67, 0.20)

由图 1d 可见，$LiCoO_2$ 的理论脱锂电位为 3.92 V，这与实验值 3.94 V 非常接近。随着 Li 原子的脱出，Li_xCoO_2 的理论脱锂电位逐渐增大，在 4.29 V 处对应六方结构转变为单斜结构，这与实验测得充放电曲线[29]的嵌 Li 平台较为吻合。

在锂浓度 x=0.5 时，部分 Li 原子从 Li_xCoO_2 晶体结构中 9 d 位置脱出，导致晶体结构和对称性发生变化，由 $Li_{0.75}CoO_2$ 的六方结构 $R\bar{3}m$ 转变为 $Li_{0.5}CoO_2$ 的单斜结构 $P2/m$ 晶型，Shao-Horn 等[32]通过电子衍射成功观察到 $P2/m$ 晶型 $Li_{0.5}CoO_2$ 的存在。六方结构向单斜结构转变示意图如图 2 所示，单斜晶型的晶胞参数(a_M、b_M、c_M 和 β_M)可根据图 2 所示由六方结构晶胞参数(a_H、b_H 和 c_H)计算得到。

2.2　电子结构分析

图 3 为 Li_xCoO_2 的总态密度和分波态密度图。与 Co 和 O 原子相比，Li 原子对态密度的贡献微弱，故未给出。

由图 3 可见，$LiCoO_2$ 的 Fermi 能级(取 Fermi 能级为 0 eV)以上的导带底和 Fermi 能级以下的价带顶之间的区域宽度即禁带宽约为 1.48 eV，表明 $LiCoO_2$ 是典型的半导体，这与实验结果一致。态密度在−7~−2、−1.5~0 eV 和 1~2 eV 范围内出现峰值，其中 Fermi 能级以下−7~−2 eV 主要由 O 原子的 2p 电子轨道贡献，−1.5~0 eV 主要由 Co 原子的 3d 电子轨道贡献，Fermi 能级以上 1~2 eV 由 Co 原子的

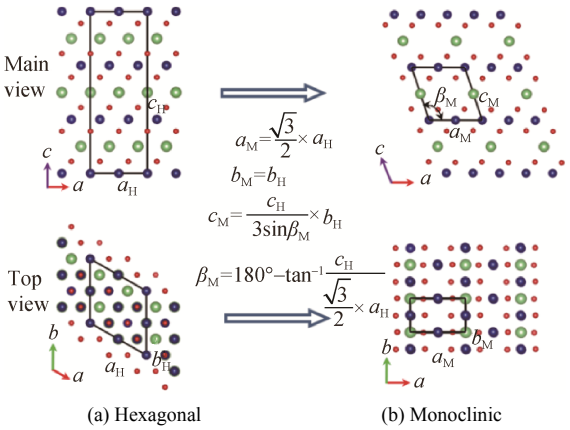


图 2　Li_xCoO_2 六方结构向单斜结构转变的示意图

Fig. 2　Transformation mechanism from hexagonal structure to monoclinic structure for Li_xCoO_2

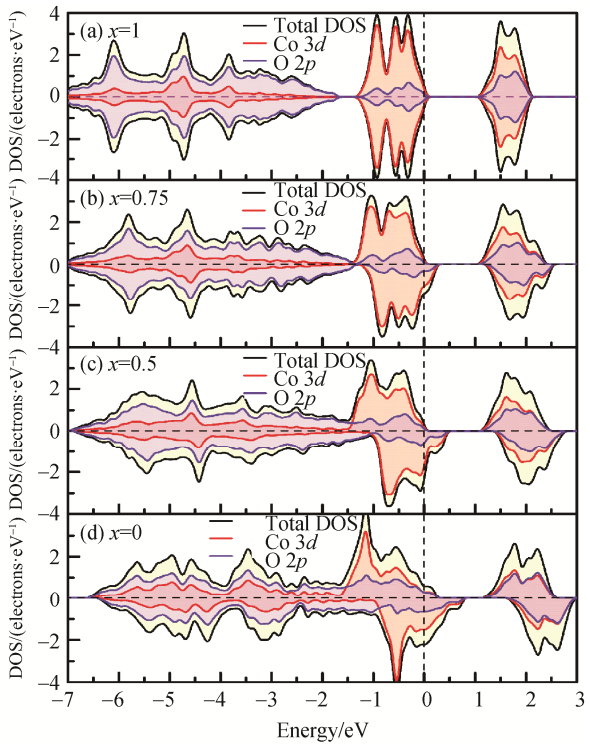


图 3 Li_xCoO_2 的总态密度和分波态密度图

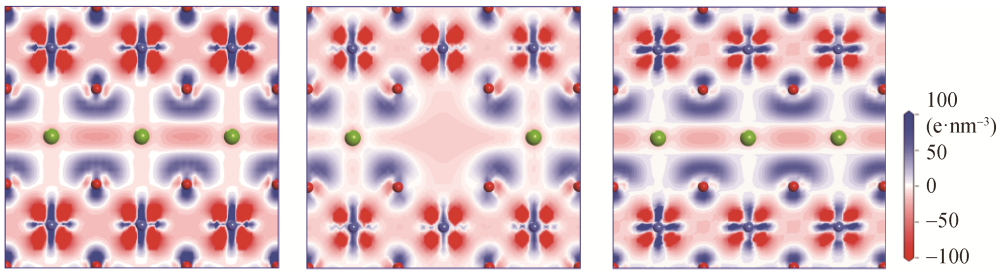
Fig. 3 Total density of states (DOS) and partial density of states for Li_xCoO_2

3*d* 电子轨道和 O 原子的 2*p* 电子轨道共同贡献；并且 Co 原子的 3*d* 电子轨道和 O 原子的 2*p* 电子轨道发生明显重叠，表明 Co—O 之间存在强烈的共价作用。根据晶体场理论，$LiCoO_2$ 中 Co 原子为+3 价，6 个电子占据 3*d* 轨道，分裂成 t_{2g} 的三重轨道和 e_g 的双重轨道，Co 原子 3*d* 轨道的 6 个电子完全填满了自旋向上和自旋向下的 t_{2g} 三重轨道，提高了 CoO_6 八面体周围的电荷对称性，表现为无磁性。

由图 3 还可见，随着 Li 原子的脱出，Li_xCoO_2 中部分 Co^{3+}继续失去 1 个电子形成 Co^{4+}，导致态密度图向右发生偏移，导带被部分填充，价带被完全填充，导致 Li_xCoO_2 的金属性质增强。并且在 Fermi 能级的态密度 $N(E_f)$值逐渐增大，表明 Li 原子的脱出提高了 Li_xCoO_2 的电子导电性，有助于增强电极材料的大倍率充电性能。但 Li 原子的脱出也破坏了 Li_xCoO_2 中 Co 原子周围电荷分布的对称性，自旋向上极化和向下极化有明显差别，表现出自旋极化磁性，这与实验测试结果[33]一致。

为进一步分析各原子的电子得失和成键情况，对 Li_xCoO_2 进行差分电荷密度分析，结果见图 4。$LiCoO_2$ 中 Co 原子附近主要为红色失电子区域和部分为蓝色富电子区域，O 原子附近为蓝色得电子区域；同时 Co 与 O 原子之间电子分布具有明显的方向性，二者形成的 Co—O 键为含有部分离子性特征的共价键。随着 Li 原子的脱出，Co 与 O 原子之间的红色和蓝色逐渐变浅，表明 Co—O 键的离子性特征减弱，共价性特征增强。

Li_xCoO_2 的 Mulliken 布居分析见表 2，$LiCoO_2$ 中 Co、O 和 Li 原子的布居分别为 0.52、–0.77 e 和 1.01 e。随着 Li 原子的脱出，Co 原子的布居逐渐增大，O 原子的布居也逐渐增大，越来越接近正值，Li 原子的布局略微增大。这表明 Li_xCoO_2 中 Li 原子的脱出会导致 Co 原子失去电子的数量增多，氧化程度增高。



(a) $LiCoO_2$ (b) $Li_{0.75}CoO_2$ (c) $Li_{0.5}CoO_2$

图 4 Li_xCoO_2 差分电荷密度

Fig. 4 Charge density difference for Li_xCoO_2

表 2 Li_xCoO_2 的 Mulliken 布居分析

Table 2 Mulliken population analysis for Li_xCoO_2

Process product	Mulliken population		
	Co	O	Li
$LiCoO_2$	0.52	–0.77	1.01
$Li_{0.75}CoO_2$	0.54/0.68	–0.77/–0.68	1.02
$Li_{0.5}CoO_2$	0.69/0.82	–0.69/–0.60	1.05
CoO_2	1.00	–0.50	

2.3 力学性质分析

弹性常数 C_{ij} 是材料力学性质的重要参数，用于表征材料抵抗弹性变形能力的物理量，计算得到 Li_xCoO_2 的弹性常数 C_{ij}、体积模量(B)、剪切模量(G)和弹性模量(E)列于表 3。其中 Voigt 和 Reuss 模型分别对应弹性常数的上限和下限，Hill 模型对应两者

的算术平均值[27]。

根据 Born 弹性稳定性判据[34]可以判定材料的力学稳定性，对于 $LiCoO_2$、$Li_{0.75}CoO_2$ 和 CoO_2 六方晶体，需满足：

$$C_{44}>0 \tag{4}$$

$$C_{11}>|C_{12}| \tag{5}$$

$$(C_{11}+2C_{12})C_{44}>2C_{13}^2 \tag{6}$$

对于 $Li_{0.5}CoO_2$ 单斜晶体，需满足：

$$C_{ii}>0\ (i=1,\ 2,\ 3,\ 4,\ 5,\ 6) \tag{7}$$

$$C_{11}+C_{12}+C_{33}+2(C_{12}+C_{13}+C_{23})>0 \tag{8}$$

$$C_{33}C_{55}-C_{35}^2>0 \tag{9}$$

$$C_{44}C_{66}-C_{46}^2>0 \tag{10}$$

$$[C_{22}(C_{33}C_{55}-C_{35}^2)+2C_{23}C_{25}C_{35}-C_{23}^2C_{55}-C_{25}^2C_{33}]>0 \tag{11}$$

$$\begin{aligned}&\{2[(C_{33}C_{12}-C_{13}C_{23})C_{15}C_{25}+\\&(C_{22}C_{13}-C_{12}C_{23})C_{15}C_{35}+\\&(C_{11}C_{23}-C_{12}C_{13})C_{25}C_{35}]-\\&[(C_{22}C_{33}-C_{23}^2)C_{15}^2+(C_{11}C_{33}-C_{13}^2)C_{25}^2+\\&(C_{11}C_{22}-C_{12}^2)C_{35}^2]\}+\\&(C_{11}C_{22}C_{33}-C_{11}C_{23}^2-C_{22}C_{13}^2-C_{33}C_{12}^2+\\&2C_{12}C_{13}C_{23})C_{55}>0\end{aligned} \tag{12}$$

对于 $Li_{0.5}CoO_2$，弹性常数中出现负数，这与二阶导数步长和 K 点有关。经验证，$LiCoO_2$、$Li_{0.75}CoO_2$、$Li_{0.5}CoO_2$ 和 CoO_2 这 4 种晶体的弹性常数均满足稳定性判据。

由表 3 可知，$LiCoO_2$ 的 B_H、G_H 和 E_H 值分别为 167.5、103.4 GPa 和 257.2 GPa，这与实验[1−2]测得的 149、80 GPa 和 191 GPa 接近。随着 Li 原子的脱出，Li_xCoO_2 的 B 值、G 值和 E 值均呈现减小的趋势。E 值降低至 104.9 GPa，这可能是由于弹性常数 C_{33} 减小所致。当 Li 浓度 x 较高时，Li_xCoO_2 中 Li 原子周围具有较强的离子相互作用；随着 Li 原子的脱出，离子相互作用减弱并转变为更弱的层间 van der Waals 力相互作用，导致弹性模量降低。沈丁等[35]在研究同属于层状结构的石墨也存在类似现象。

Li_xCoO_2 的 G/B 值、Poisson 比和各向异性指数见图 5。G/B 值可以作为预测材料韧/脆性的经验判据[36]，G/B 值低于 0.75 呈脆性，反之呈韧性。由图 5 可见，$LiCoO_2$ 的 G/B 值低于 1.75，呈脆性，这与 Qi 等[37]计算结果一致；$Li_{0.75}CoO_2$ 的 G/B 值在 1.75 左右；$Li_{0.5}CoO_2$ 和 CoO_2 的 G/B 值高于 1.75，呈韧性。这种由脆性到韧性的变化与 CoO_6 八面体中 Co—O 键的电子结构性质有关，Co—O 键的共价性

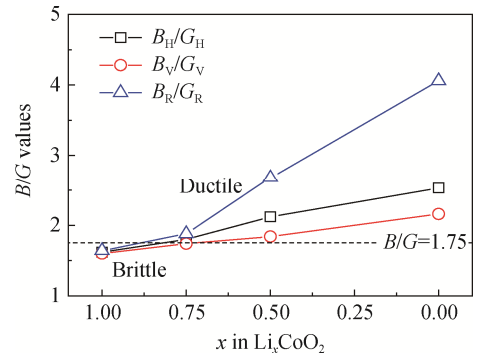
表 3　Li_xCoO_2 的弹性常数 C_{ij}、体积模量(B)、剪切模量(G)和弹性模量(E)

Table 3　Elastic constants C_{ij}, bulk modulus (B), shear modulus (G) and Young's modulus (E) for Li_xCoO_2

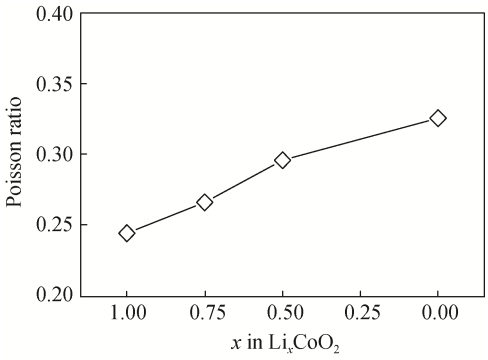
Process product	C_{ij}	B/GPa	G/GPa	E/GPa
$LiCoO_2$	360.8 101.3 85.4 0 0 0 360.8 85.4 0 0 0 262.2 0 0 0 82.1 0 0 82.1 0 129.7	B_V=169.8 B_R=165.3 B_H=167.5	G_V=106.2 G_R=100.5 G_H=103.4	E_V= 263.7 E_R= 250.7 E_H=257.2
$Li_{0.75}CoO_2$	347.9 98.9 67.4 0 0 0 347.9 67.4 0 0 0 161.8 0 0 0 45.2 0 0 45.2 0 124.5	B_V=147.2 B_R=126.2 B_H=136.7	G_V=84.6 G_R=67.1 G_H=75.8	E_V= 212.9 E_R= 170.9 E_H=191.9
$Li_{0.5}CoO_2$	279.6 87.1 72.5 0 −60.1 0 356.6 52.9 0 −23.5 0 111.7 0 1.5 0 31.8 0 −35.3 47.3 0 97.8	B_V=130.3 B_R=96.3 B_H=113.3	G_V=71.1 G_R=35.9 G_H=53.5	E_V= 180.4 E_R= 95.8 E_H=138.1
CoO_2	356.8 121.7 57.6 0 0 0 356.8 57.6 0 0 0 63.2 0 0 0 11.7 0 0 11.7 0 117.5	B_V=138.9 B_R=63.1 B_H=101.0	G_V=64.2 G_R=15.5 G_H=39.8	E_V= 166.9 E_R= 43.0 E_H=104.9

特征随着 Li 原子的脱出而逐渐增强，从而导致力学性质向韧性发生转变，这与 Li_xFePO_4 在脱锂过程中的现象一致[38]。

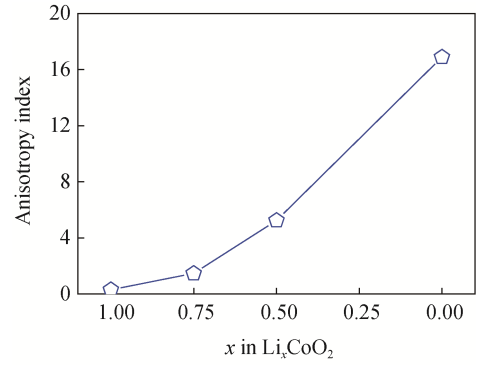
Poisson 比反映材料在单轴形变下的体积变化，Poisson 比越小，材料在剪切形变过程中结构越稳定。弹性性质的各向异性通常是微裂纹和晶格畸变产生的决定因素，具有较大各向异性指数的材料不适于锂离子电池使用。计算得到 Li_xCoO_2 的 Poisson 比和各向异性指数都随着 Li 原子的脱出而逐渐增大，增大的 Poisson 比和各向异性指数会导致电极材料的结构稳定性下降。



(a) G/B value



(b) Poisson's ratio



(c) Anisotropy index

图 5 Li_xCoO_2 的 G/B 值、Poisson 比和各向异性指数

Fig. 5 G/B value, Poisson's ratio and the anisotropy index for Li_xCoO_2

Li_xCoO_2 在充放电过程中晶体结构参数或晶型会发生转变，导致电极材料在不同充放电状态下的力学性质不同。并且电极晶体结构不同区域的锂浓度还有差异，导致电极材料中不同区域的力学性质也有所不同。Li_xCoO_2 在脱 Li 过程中向韧性转变，这有助于缓冲晶体结构变化产生的内应力，提高材料的循环性能。但是随着 Li 原子的深度脱出，当锂浓度 $x \leqslant 0.5$ 时，较大的 Poisson 比会导致电极材料在抵抗剪切形变的作用降低，同时较大的各向异性会导致电极材料的结构稳定性下降。

在实际使用过程中，通常可以通过控制锂浓度、元素掺杂或氧化物包覆等途径来提高电极材料的结构稳定性。将充电截止电压设置在 4.2 V 左右[39–40]，控制锂浓度在 $0.5 \leqslant x \leqslant 1$ 范围内，从而防止 Li_xCoO_2 过充，确保材料具有良好的结构稳定性和循环性能。在 $LiCoO_2$ 中掺杂 Ti、Ni、Mn 等[41–42]元素，通过掺杂元素在 $LiCoO_2$ 中的晶界偏析、形成晶格畸变或缺陷等来提高材料的结构稳定性和循环性能。在 $LiCoO_2$ 表面包覆 Co_3O_4、Al_2O_3 等[43–44]氧化物形成保护层，同样也可以提高结构稳定性。

3 结论

Li_xCoO_2 正极材料在脱锂过程中晶体结构会发生转变，x=0.5 时由六方结构 $R\bar{3}m$ 晶型转变为单斜结构 $P2/m$ 晶型，当完全脱锂后又转变为六方结构的 $P\bar{3}m1$ 晶型。随着 Li 原子的脱出，Li_xCoO_2 态密度图向右偏移，导带被部分填充，价带被完全填充，金属性质和电子导电性增强，并出现自旋极化现象。Li_xCoO_2 中 Co—O 键为含有部分离子性特征的共价键，随着 Li 原子的脱出，Co—O 键的离子性特征减弱，共价性特征增强。同时，Li_xCoO_2 的 B 值、G 值和 E 值均呈现逐渐减小的趋势，而 Poisson 比和各向异性指数逐渐增大。G/B 值变化趋势表明，$LiCoO_2$ 呈脆性，在脱锂过程中向韧性转变。

参考文献:

[1] WANG H, JANG Y I, HUANG B, et al. TEM study of electrochemical cycling-induced damage and disorder in $LiCoO_2$ cathodes for rechargeable lithium batteries[J]. J Electrochem Soc, 1999, 146(2): 473–480.

[2] CHENG E J, TAYLOR N J, WOLFENSTINE J, et al. Elastic properties of lithium cobalt oxide ($LiCoO_2$)[J]. J Asian Ceram Soc, 2017, 5(2): 113–117.

[3] ZHAO K, PHARR M, VLASSAK J J, et al. Fracture of electrodes in

lithium-ion batteries caused by fast charging[J]. J Appl Phys, 2010, 108(7): 073517–1–6.

[4] DIERCKS D R, MUSSELMAN M, MORGENSTERN A, et al. Evidence for anisotropic mechanical behavior and nanoscale chemical heterogeneity in cycled $LiCoO_2$[J]. J Electrochem Soc, 2014, 161(11): F3039–F3045.

[5] FENG L, LU X, ZHAO T, et al. The effect of electrochemical cycling on the strength of $LiCoO_2$[J]. J Am Ceram Soc, 2019, 102(1): 372–381.

[6] 马一博, 陈牧, 颜悦, 等. 退火工艺对磁控溅射 $LiCoO_2$ 薄膜形貌与力学性能的影响[J]. 航空材料学报, 2019, 39(6): 90–98.
MA Yibo, CHEN Mu, YAN Yue, et al. J Aeron Mater (in Chinese), 2019, 39(6): 90–98.

[7] SHI S Q, GAO J, LIU Y, et al. Multi-scale computation methods: Their applications in lithium-ion battery research and development[J]. Chin Phys B, 2016, 25(1): 018212.

[8] HE P, DING Z, ZHAO X, et al. Single-crystal α-Fe_2O_3 with engineered exposed (001) facet for high-rate, long-cycle-life lithium-ion battery anode[J]. Inorg Chem, 2019, 58(19): 12724–12732.

[9] 吴苗苗, 刘佳昊, 王珂欣, 等. 计算机模拟在不同类型离子电池电极材料中的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(7):1013-1022.
WU Miaomiao, LIU Jiahao, WANG Kexin, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(7):1013–1022.

[10] KRAMER D, CEDER G. Tailoring the morphology of $LiCoO_2$: A first principles study[J]. Chem Mater, 2009, 21(16): 3799–3809.

[11] PETER S, ASHKAN M, MANUEL D, et al. The influence of anisotropic surface stresses and bulk stresses on defect thermodynamics in $LiCoO_2$ nanoparticles[J]. Acta Mater, 2018, 159(15): 225–240

[12] GABRISCH H, YAZAMI R, FULTZ B. Hexagonal tocubic spinel transformation in lithiated cobalt oxide TEM investigation[J]. J Electrochem Soc, 2004, 151(6): A891–A897.

[13] OU-YANG T Y, HUANG F T, SHU G J, et al. Electronic phase diagram of Li_xCoO_2 revisited with potentiostatically deintercalated single crystals[J]. Phys Rev B, 2012, 85(3): 035120.

[14] ABE T, KOYAMA T. Thermodynamic modeling of the $LiCoO_2$-CoO_2 pseudo-binary system[J]. Calphad, 2011, 35(2): 209–218.

[15] VANDERBILT D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism[J]. Phys Rev B, 1990, 41: 7892–7895.

[16] GIESE T J, YORK D M. Density-functional expansion methods: Evaluation of LDA, GGA, and meta-GGA functionals and different integral approximations[J]. J Chem Phys, 2010, 133(24): 244107.

[17] 朱晓辉, 陈宁, 连芳, 等. 锂离子电池材料脱嵌锂电压的第一原理计算[J]. 科学通报, 2011, 56(25): 2146–2149.
ZHU Xiaohui, CHEN Ning, LIAN Fang, et al. Sci Bull(in Chinese), 2011, 56(25): 2146–2149.

[18] RAGAVENDRAN K, XIA H, YANG G, et al. On the theory of high rate capability of $LiMn_2O_4$ with some preferred orientations: Insights from the crystal shape algorithm[J]. Phys Chem Chem Phys, 2014, 16(6): 2553–2560.

[19] FENG Q , PENG K , HUANG Z , et al. An investigation of $Li_{0.6}Na_{2.4}V_2(PO4)_2F_3$ cathode with NASICON structure in lithium-ion battery[J]. J Power Sources, 2015, 280: 703–709.

[20] BADRUDINF W , TAIBM F M , HASSANO H , et al. Effect of lithium intercalation on the structural and electronic properties of layered $LiFeSO_4OH$ and layered $FeSO_4OH$ using first-principle calculations[J]. Comput Mater Sci, 2016, 119: 144–151.

[21] SEGALL M D, LINDAN P J D, PROBERT M J, et al. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. J Phys: Condens Matter, 2002, 14(11): 2717.

[22] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. Phys Rev B, 1976, 13(12): 5188–5192.

[23] AYKOL M, KIM S, WOLVERTON C. Van der waals interactions in layered lithium cobalt oxides[J]. J Phys Chem C, 2015, 119(33): 19053–19058.

[24] MEHL M J, OSBURN J E, PAPACONSTANTOPOULOS D A, et al. Structural properties of ordered high-melting-temperature intermetallic alloys from first-principles total-energy calculations[J]. Phys Rev B, 1990, 41(15): 10311–10323.

[25] REUSS A, ANGEW Z. Berechnung del fliessgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitatbedingung for einkristalle[J]. Math Mech, 1929, 9(1): 49–58.

[26] VOIGT W. Lehrbuch der kristallphysik[M]. Leipzig: Teubner, 1982.

[27] HILL R. The elastic behavior of a crystalline aggregate[J]. Proc Phys Soc A, 1952, 65(5): 349–354.

[28] MIZUSHIMA K, JONES P C, WISEMAN P J, et al. Li_xCoO_2($0<x<1$): A new cathode material for batteries of high energy density[J]. Mater Res Bull, 1980, 15(6): 783–789

[29] AMATUCCI G G, TARASCON J M, KLEIN L C. CoO_2, the end member of the Li_xCoO_2 solid solution[J]. J Electrochem Soc, 1996, 143: 1114–1123.

[30] REIMERS J N, DAHN J R. Electrochemical and *in situ* X-ray diffraction studies of lithium intercalation in Li_xCoO_2[J]. J Electrochem Soc, 1992, 139(8): 2091–2097.

[31] CHEN Z, LU Z, DAHN J R. Staging phase transitions in Li_xCoO_2[J]. J Electrochem Soc, 2002, 149(12): A1604–A1609.

[32] SHAO-HORN Y, LEVASSEUR S, WEILL F, et al. Probing lithium and vacancy ordering in O3 layered $Li_xCo_2O_2$ (x=0.5) an electron diffraction study[J]. J Electrochem Soc, 2003, 150(3): A366–A373

[33] HERTZ JT, HUANG Q, MCQUEEN T, et al. Magnetism and structure of Li_xCoO_2 and comparison to Na_xCoO_2[J]. Phys Rev B, 2008 (77): 075119–1–12.

[34] BORN M, HUANG K. Dynamical theory of crystal lattices [J]. Am J Phys, 1954, 39(2): 113–127

[35] 沈丁, 孙闻, 李思南, 等. 石墨嵌锂的结构转变和弹性性质计算研究[J]. 原子与分子物理学报, 2017, 34(2): 350–356.
SHEN Ding, SUN Wen, LI Sinan, et al. J Atom Molecul Phys (in Chinese), 2017, 34(2): 350–356.

[36] PUGH S F. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals[J]. Philoso Mag Ser 7, 1954, 45: 367, 823–843.

[37] QI Y, HECTOR L G, JAMES C, et al. Lithium concentration dependent elastic properties of battery electrode materials from first principles calculations[J]. J Electrochem Soc, 2014, 161(11): F3010–F3018.

[38] 汝强, 胡社军, 赵灵智. Li_xFePO_4(x=0.0, 0.75, 1.0)电子结构与弹性性质的第一性原理研究[J].物理学报, 2011, 60(3): 454–463.
RU Qiang, HU Shejun, ZHAO Lingzhi. Acta Phys Sin(in Chinese),

2011, 60(3): 454–463.

[39] CHUNG K Y, YOON W S, BREEN J M, et al. In situ X-ray diffraction studies on the mechanism of capacity retention improve[J]. J Power Sources, 2007, 174: 619–623.

[40] 齐创, 朱艳丽, 高飞, 等. 过充电条件下锂离子电池热失控数值模拟[J]. 北京理工大学学报, 2017, 37(10): 1048–1055.
QI Chuang, ZHU Yanli, GAO Fei, et al. Transact Beijing Instit Technol (in Chinese), 2017, 37(10): 1048–1055.

[41] HONG Y S, HANG X J, WEI C X, et al, Hierarchical defect engineering for $LiCoO_2$ through low-solubility trace element doping[J]. Chem, 2020, 6(10): 2759–2769.

[42] 王同振, 曹骏, 杨则恒, 等. $AlPO_4$ 包覆改性 $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ 锂离子电池正极材料及循环性能调控[J].硅酸盐学报, 2020, 48(10): 1512–1520.
Wang Tongzhen, Cao Jun, Yang Zeheng, et al. et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(10): 1512–1520.

[43] FEY T K, LIN Y Y, KUMAR T P. Enhanced cyclability and thermal stability of $LiCoO_2$ coated with cobalt oxides[J]. Surf Coat Tech, 2005, 191(1): 68–75.

[44] JIAN Z ,WANG W , WANG M , et al. Al_2O_3 coated $LiCoO_2$ as cathode for high-capacity and long-cycling Li-ion batteries[J]. Chin Chem Lett, 2018, 29(12): 1768–1772.