

锂离子电池材料脱嵌锂电压的第一原理计算

朱晓辉, 陈宁, 连芳, 宋亚平, 李阳

北京科技大学材料科学与工程学院无机非金属材料系, 北京 100083

E-mail: zxh_online@163.com

2011-01-21 收稿, 2011-04-27 接受

国家高技术研究发展计划(2009AA03Z226)、国家自然科学基金(50702007, 51072023)和北京市自然科学基金(1072007)资助项目

摘要 基于密度泛函理论的第一原理方法, 计算了 7 大类、18 种锂离子电池活性材料 (LiMO_2 , LiMn_2O_4 , LiMPO_4 , Li_2MSiO_4 , 石墨 C 等系列) 的脱嵌锂电压. 计算结果表明, 通过脱嵌锂前后的总能量变化可以计算出相关体系的脱嵌锂电压, 这些理论计算值与实验值存在非常好的线性关系, 但同时显示它们之间存在一个系统偏差, 该值可以通过金属锂的表面束缚能加以解释. 因此, 这种理论计算方法是一种预测其他未知体系的脱嵌锂电压的简单有效方法.

关键词

第一原理

锂离子电池活性材料

脱嵌锂电压

自从 20 世纪 90 年代日本 Sony 公司研发出锂离子电池以来, 有关锂离子电池的研究热点主要集中在其电极活性材料的电化学性能上, 而第一性原理计算的理论工作正是为了解决这一需求而提出的新思路和方法之一^[1]. 第一性原理计算没有人为假设因素, 仅包含一些基本物理常数, 通过自洽计算求解薛定谔(Schrödinger)方程, 便能得到相关结构所对应系统的总能量, 因此, 它可以独立地研究和预测新材料的性能, 以及相关充放电动力学机理等, 进而有助于设计更优秀的电池材料.

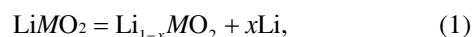
虽然在锂离子电池领域很早就有第一原理的理论研究工作, 但研究的对象相对单一, 研究的方法也存在着许多不明确的地方. 1995 年, Reimers^[2]曾报道了用第一原理方法计算出 $\text{Li/Li}_x\text{Al}$ 合金的电压曲线, 并且对未知材料 $\text{LiMM}'\text{O}_2$ ($M, M'=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{V}$ 等) 进行预测. Ceder 等人^[3]利用第一性原理计算了 Al 取代的 $\text{Li}(\text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ 材料, 并推测出其具有更高的电池电压, 而材料密度与成本都降低. Zhou 等人^[4]采用 GGA+ U 的方法, 计算了橄榄石结构 LiMSiO_4 的理论脱嵌锂电压, 虽也很好地符合了实验结果, 但脱嵌锂前后选择了不同的 U 计算值. 此外, 还有人计算了 LiFePO_4 体系中, Li 在其晶格中的迁移能, 但该计算

数值较小, 也说明了脱锂过程似乎更加重要^[5]. 比较这些研究结果, 我们发现, 理论计算结果依赖于第一性原理计算方法中的很多参数和近似, 但人们在计算时使用的模型及参数却比较混乱, 甚至还存在着一些错误的概念.

本文基于密度泛函理论的第一性原理, 系统地研究了目前应用较广泛的锂离子电池活性材料的脱嵌锂电压值, 并与实验结果进行了对比, 提出了一种简单的计算脱嵌锂电压值的方法, 为研究和预测新体系提供一种简便的思路.

1 方法

实验测量电极活性材料的充放电电压时, 一般以金属锂片为负电极, 构成锂半电池. 充电时, 锂从正极脱出迁移到金属锂片上; 放电时, 锂又从锂电极上脱出, 嵌入到正极材料中. 根据以上原则, Aydinol 等人^[6]曾以 LiMO_2 材料为例, 提出了锂离子电池平均脱嵌锂电压的计算方法, 即电池的平均电压可通过计算产物与反应物的总能量差得到. 如果以 LiMO_2 为例, 对于电池反应有



则电池的平均电压应为

$$\bar{V}_{\text{Theory}} = -\frac{E_{\text{Defect}} + xE_{\text{Li}} - E_{\text{Perfect}}}{xF}, \quad (2)$$

其中, E_{Perfect} 和 E_{Defect} 分别指完整结构和脱锂后带缺陷结构的总能量, E_{Li} 指单个锂原子的能量. 根据上面的定义, 我们建立了一个普适的晶体结构计算模型, 如图 1 所示(以 LiMO_2 体系为例). 其中左面为脱锂前的完整晶格, 能量相对较低; 右面为脱锂之后和单独锂原子的结构模型. 脱锂后的晶体和孤立的锂原子的总能量之和要上升, 而与完整结构的晶格能量之差即为脱嵌锂电压.

本文的第一原理总能量计算使用了 Accelrys 公司的 Materials Studio 材料分析软件中的 CASTEP 模块^[7]. 通过实验参数(表 1), 可以建立相关结构的计算模型, 计算得到相关结构的总能量. 最后根据公式(2), 即可得到相关体系的脱嵌锂电压. CASTEP 模块基于密度泛函理论(density functional theory, DFT), 通过总能量平面波赝势方法, 将粒子势用赝势替代、电子波函数用平面波基组展开, 电子-电子相互作用的交换关联势采用广义梯度近似(generalized gradient approximation, GGA)的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerh)

泛函形式^[8]. 计算过程中, 平面波基组的截断动能为 380 eV, 收敛精确度为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ eV atom}^{-1}$.

2 结果与讨论

本文计算了各种不同结构的锂离子电池正极材料的脱锂电压值, 其中包括层状结构 LiMO_2 ($M=\text{V}$,

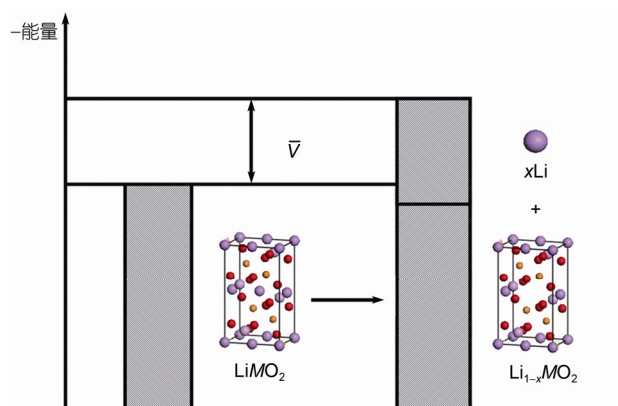


图 1 LiMO_2 脱锂前后的原子计算模型以及对应的能量差示意图

表 1 锂离子电池材料的晶格参数、理论脱锂电压值以及实验值^{a)}

结构	体系	晶格参数 [*]			理论值 ^{**} (V)	实验值 (V)	参考文献
		<i>a</i> (nm)	<i>b</i> (nm)	<i>c</i> (nm)			
层状	LiCoO_2	0.2816	0.2816	1.4054	4.46	3.93	[9]
	LiNiO_2	0.2883	0.2883	1.4199	4.20	3.57 [10]	[11]
	LiVO_2	0.2910	0.2910	1.4230	4.18	3.00 [12]	[13]
	$\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$	0.2864	0.2864	1.4252	4.05	3.30	[14]
尖晶石	LiMn_2O_4	0.8245	0.8245	0.8245	5.38	4.00 [15]	[16]
	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.8352	0.8352	0.8352	3.18	1.55	[14]
	LiFePO_4	1.0330	0.6012	0.4702	4.74	3.50 [18]	[19]
橄榄石	LiMnPO_4	1.0437	0.6096	0.4742	5.51	4.10 [20]	[19]
	LiNiPO_4	1.0037	0.5867	0.4680	6.06	5.00	[21]
	LiCoPO_4	1.0193	0.5917	0.4695	5.75	4.80 [22]	[19]
	$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$	0.6266	0.5330	0.5015	4.46	3.20	[23]
单斜	$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$	0.6308	0.5377	0.4988	5.44	3.90	[24]
	$\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$	0.6159	0.5440	0.4988	5.37	4.10	[25]
	$\text{Li}_2\text{NiSiO}_4$	0.6333	0.5334	0.4899	6.00	4.67	[26]
	InSb	0.6479	0.6479	0.6479	2.15	0.75	[27]
合金	Cu_6Sn_5	1.1022	0.7282	0.9827	1.77	0.40	[28]
石墨	C	0.2464	0.2464	0.6711	1.35	0.20	[29]
四方	LiFeAs	0.3772	0.3772	0.6357	1.86	0.45	[30]

a)*, 晶格参数全部采用实验值, 详见相关文献; **, 公式(2)所得计算值, 均比实验值大 1 V 左右

Mn, Co, Ni)、尖晶石结构 LiMn_2O_4 、橄榄石结构 LiMPO_4 ($M=\text{Fe, Mn, Co, Ni}$)、单斜结构 Li_2MSiO_4 ($M=\text{Fe, Mn, Co, Ni}$)以及其他常见电池负极材料的电压值. 锂离子电池材料的晶格参数、理论脱嵌锂电压值以及实验值如表1所示. 这里我们全部采用了周期性结构的原子计算模型, 并未引入人为因素较大的 U 势. 一般认为, U 势只能影响计算体系的能隙大小, 对体系脱嵌锂前后的能量差几乎没有影响.

图2所示为理论脱嵌锂电压与实验电压(表1)的关系以及线性拟合曲线图. 从图2可见, 理论值与实验值存在着很好的线性相关性, 只是计算值普遍高于实验值, 从图中直线的截距可知, 理论电压值与实验值的偏差大约在1.38 V. 这是为什么呢? 我们发现, 实际上 Li 从锂电电极的脱出(或嵌入)均是在 Li 电极表面完成的, 即在金属锂表面发生了原子的脱出(或嵌入)过程, 所以 Li 存在着一定的束缚能, 而公式(2)则将 Li 看作了孤立的、无穷远处的未束缚状态, 那么其结合能量就被夸大了, 因此, 理论得到的电压就要明显大于实验值.

为了解释这一差异, 我们进一步计算得到了体心立方结构的金属锂中, 原子从其晶体中脱出所需的能量($E_{\text{Li_Binding}}=2.70$ eV), 如果假设表面的锂的结合能只有其一半大小(因为在表面时, Li 有一半的键发生断裂), 也就是 Li 在表面与基体的结合强度可看作是 Li 在金属锂晶格中的束缚能量的一半(即 $E_{\text{Li_Surface}} \approx 1/2 E_{\text{Li_Binding}}=1.35$ eV), 这较好地解释了理论值与实验值的系统偏差, 而且单独计算出的锂表面结合能也的确与内部脱锂能的一半相近. 因此, 我们认为, 公式(2)中 E_{Li} (原指孤立锂能量)应当为金属锂表面的束缚态的能量, 而它与孤立锂能量相差了一个锂表面结合能 $E_{\text{Li_surface}}$, 所以电池的平均电压应为

$$\bar{V}_{\text{exp}} = \bar{V}_{\text{Theory}} - E_{\text{Li_Surface}}. \quad (3)$$

参考文献

- 徐宇虹, 尹鸽平, 左朋建. 锂离子电池正极材料的第一性原理研究进展. 化学进展, 2008, 22: 1827–1833
- Reimers J N. Can first principles calculations aid in lithium-ion battery design? J Power Source, 1995, 54: 16–19
- Ceder G, Chiang Y M, Sadoway D, et al. Identification of cathode materials for lithium batteries guided by first-principles calculations. Nature, 1998, 392: 694–696
- Zhou F, Cococcioni M, Kang K, et al. The Li intercalation potential of LiMPO_4 and LiMSiO_4 olivines with $M=\text{Fe, Mn, Co, Ni}$. Electrochem Commun, 2004, 6: 1144–1148
- Islam M S, Driscoll D J, Fisher C A J, et al. Atomic-scale investigation of defects, dopants, and lithium transport in the LiFePO_4 olivine-type battery material. Chem Mater, 2005, 17: 5085–5092

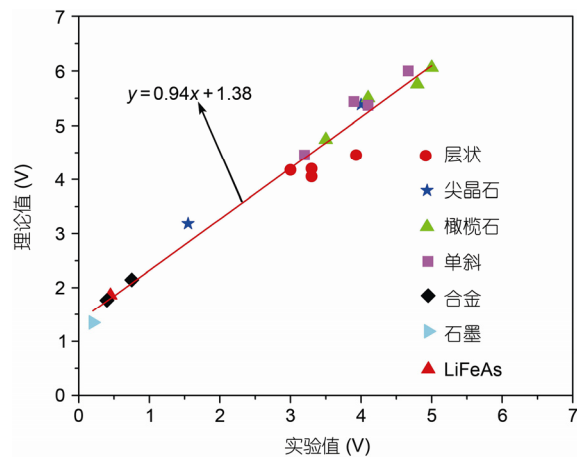


图2 脱嵌锂电压理论值与实验值的关系及拟合图

值得注意的是, 脱嵌锂的能量与体系中脱嵌锂的数量及位置有密切的关系, 而实际工作中, 电池平台压也会随容量变化而变, 并不是只有一个固定的值, 需要更详细地细分结构并加以深入研究. 此外, 有些电极材料在充放电过程中会发生相变, 脱嵌锂电压的计算方式也要有所改变, 需要进一步修正相变引起的能量变化. 某些电极材料中锂离子的脱嵌锂能量非常小, 甚至可能小于其扩散所需要的活化能, 那么对锂迁移过程的研究也可能是有必要的. 这些问题还需要针对不同系统做进一步的细致研究.

3 结论

本文基于密度泛函理论的第一原理方法, 对广泛应用的锂离子电池活性材料的脱嵌锂电压进行了系统的计算. 计算结果表明, 通过脱嵌锂前后总能量的变化可以得到相关体系的脱嵌锂能量, 并对脱嵌锂能量用金属锂中脱锂能的 1/2 加以修正后, 可以与实验值很好地吻合. 因此, 这种计算方法可作为估算未知新体系的脱嵌锂电压的一种简单有效的方法.

- 6 Aydinol M, Kohan A, Ceder G, et al. *Ab initio* calculation of the intercalation voltage of lithium-transition-metal oxide electrodes for rechargeable batteries. *J Power Source*, 1997, 68: 664–668
- 7 Clark S J, Segall M D, Pickard C J, et al. First principles methods using CASTEP. *Zeitschrift Fuer Kristallographie*, 2005, 220: 567–570
- 8 Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M, et al. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865–3868
- 9 Takahashi Y, Kijima N, Dokko K, et al. Structure and electron density analysis of electrochemically and chemically delithiated LiCoO₂ single crystals. *J Solid State Chem*, 2007, 180: 313–321
- 10 Dahn J R, Von Sacken U, Jozkowiak M W, et al. Rechargeable LiNiO₂/carbon cells. *J Electrochem Soc*, 1991, 138: 2207–2211
- 11 Hirano A, Kanno R, Kawamoto Y, et al. Relationship between non-stoichiometry and physical properties in LiNiO₂. *Solid State Ionics*, 1995, 78: 123–131
- 12 Zhang L, Takada K, Ohta N, et al. Synthesis and electrochemistry of new layered (1-x)LiVO₂·xLi₂TiO₃ (0≤x≤0.6) electrode materials. *J Power Source*, 2007, 174: 1007–1011
- 13 Tian W, Stone M B, Mandrus D, et al. Magnetic excitations in the orbitally degenerate triangular lattice LiVO₂. *Physica B*, 2006, 385: 50–52
- 14 Lee M H, Kang Y J, Myung S T, et al. Synthetic optimization of Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O₂ via co-precipitation. *Electrochim Acta*, 2004, 50: 939–948
- 15 Tarascon J M, McKinnon W R, Coowar F, et al. Synthesis conditions and oxygen stoichiometry effects on Li insertion into the spinel LiMn₂O₄. *J Electrochem Soc*, 1994, 141: 1421–1431
- 16 Mosbah A, Verbaere A, Tournoux M, et al. Phase Li_xMnO₂ lambda rattachees au type spinelle. *Mater Res Bull*, 1983, 18: 1375–1381
- 17 Kataoka K, Takahashi Y, Kijima N, et al. Single crystal growth and structure refinement of Li₄Ti₅O₁₂. *J Phys Chem Solids*, 2008, 69: 1454–1456
- 18 施志聪, 杨勇. 聚阴离子型锂离子电池正极材料研究进展. *化学进展*, 2005, 17: 604–613
- 19 文衍宣, 郑绵平, 童张法, 等. 钛离子掺杂对 LiFePO₄ 结构和性能的影响. *无机材料学报*, 2006, 21: 115–120
- 20 Koleva V, Stoyanova R, Zhecheva E, et al. Nano-crystalline LiMnPO₄ prepared by a new phosphate-formate precursor method. *Mater Chem Phys*, 2010, 121: 370–377
- 21 Ramana C, Ait-Salah A, Utsunomiya S, et al. Structural characteristics of lithium nickel phosphate studied using analytical electron microscopy and raman spectroscopy. *Chem Mater*, 2006, 18: 3788–3794
- 22 Osorio-Guillén J, Holm B, Ahuja R, et al. A theoretical study of olivine LiMPO₄ cathodes. *Solid State Ion*, 2004, 167: 221–227
- 23 Nytén A, Abouimrane A, Armand M, et al. Electrochemical performance of Li₂FeSiO₄ as a new Li-battery cathode material. *Electrochem Commun*, 2005, 7: 156–160
- 24 Dominko R, Bele M, Gaberšček M, et al. Structure and electrochemical performance of Li₂MnSiO₄ and Li₂FeSiO₄ as potential Li-battery cathode materials. *Electrochem Commun*, 2006, 8: 217–222
- 25 Wu S, Zhang J, Zhu Z, et al. Structural and electronic properties of the Li-ion battery cathode material Li_xCoSiO₄. *Curr Appl Phys*, 2007, 7: 611–616
- 26 Wu S, Zhu Z, Yang Y, et al. Structural stabilities, electronic structures and lithium deintercalation in Li_xMSiO₄ (M=Mn, Fe, Co, Ni): A GGA and GGA+U study. *Comp Mater Sci*, 2009, 44: 1243–1251
- 27 刘慧英, 侯柱锋, 朱梓忠, 等. InSb 的 Li 嵌入电压轮廓曲线从头计算. *物理学报*, 2004, 53: 3868–3872
- 28 Sharma S, Fransson L, Sjöstedt E, et al. A theoretical and experimental study of the lithiation of η'-Cu₆Sn₃ in a Lithium-ion battery. *J Electrochem Soc*, 2003, 150: 330–334
- 29 Trucano P, Chen R. Structure of graphite by neutron diffraction. *Nature*, 1975, 258: 136–137
- 30 Chen N, Qu S, Li Y, et al. Synthesis of LiFeAs superconductor by electrochemistry at room temperature. *J Appl Phys*, 2010, 107: 09E123