

锂离子电池掺钴正极材料电子结构的 DV-X α 研究

李 荣^{a,b*}, 陈昌国^a, 梁国明^b, 余丹梅^a

(a. 重庆大学化学化工学院, 重庆 400044; b. 重庆师范大学化学学院, 重庆 400047)

摘 要: 采用原子基表示的第一原理赝势方法, 计算了正极材料 LiMn_2O_4 的电子结构, 发现 LiMn_2O_4 的价带主要是由 Mn(8) 和 Mn(9) 的 3d 轨道和 O(7)、O(6)、O(4) 的 2p 轨道构成, 导带主要是由 Mn(8) 和 Mn(9) 的 3d 轨道和 O(7) 的 2p 轨道构成. 通过计算 $\text{Li}_5\text{Mn}_7\text{CoO}_8$ 的电子结构, 发现在 LiMn_2O_4 中用钴离子取代 16d 位锰离子将使电极材料的费米能减小, 放电电压降低; 锂离子的净电荷增大, 锂离子与氧离子的相互作用增强, 可逆容量降低; 同时由于价带宽度变窄, Co—O 键间的相互作用比 Mn—O 键间的相互作用强, 所以, 结构稳定性增加, 电极循环性能改善.

关键词: 锂离子电池; 正极材料; DV-X α 研究

中图分类号: O641.121 文献标识码: A

The Quantum Chemical DV-X α Study on the Electronic Structure of Doping Cobalt Electrode Material for Lithium Ion Battery

Li Rong^{a,b*}, Chen Changguo^a, Liang Guoming^b, Yu Danmei^a

(a. College of Chemistry & Chemical Engineering Chongqing University, Chongqing 400044;

b. College of Chemistry, Chongqing Normal University, Chongqing 400047)

Abstract The electronic structures of electrode material LiMn_2O_4 and $\text{Li}_5\text{Mn}_7\text{CoO}_8$ for the lithium ion battery are studied by employing an *ab initio* “atomic-basis + norm-conserving non-local pseudopotentials” method. The calculation results of the electronic structure of anode material LiMn_2O_4 show that the valence band of LiMn_2O_4 are mainly made up of 3d atomic orbits of Mn(8) and Mn(9), and 2p atomic orbits of O(7), O(6) and O(4), while the conduction band contains essentially 3d orbits of Mn(8) and Mn(9), and 2p atomic orbits of O(7). At the same time, the computing results of electronic structure of electrode material $\text{Li}_5\text{Mn}_7\text{CoO}_8$ indicate that the reversible capacity of the electrode can decrease and discharge voltage reduces in the cycling, and the net charge of partial lithium ions of the active electrode material and the interaction between lithium ions and oxygen ions increase. While the cycling performance of the anode can improve due to the structural stabilization of the material $\text{Li}_5\text{Mn}_7\text{CoO}_8$ corresponding to the decrease of the valence band width and enhancement of the Co—O bond.

Keywords Lithium ion battery, Anode material, DV-X α calculation

1 引 言

锂离子电池以电压高、比容量大等优点倍受世人

关注,对锂离子电池的碳负极材料的研究已取得较大的进展,但正极材料中因锂钴氧化物价高而使其应用受到限制,开发新型的正极材料已是当务之急. 锰系

氧化物具有成本低、资源丰富以及无毒性等显著优点,已成为锂离子电池正极材料研究的热点,但其循环过程中由于 Mn 的溶解、 LiMn_2O_4 材料晶体结构的变化以及 LiMn_2O_4 电极极化等原因造成容量衰减是实现商品化中的一大障碍^[1,2]. 实验上已证实^[2],通过掺杂 Co 可以增强 LiMn_2O_4 在电化学过程中的结构稳定性,改善电极循环性能. 有一些学者对 LiMn_2O_4 材料晶体结构进行了理论研究^[3,4],而掺钴 LiMn_2O_4 材料晶体结构的研究还未见报道. 本工作主要是通过锂在锂锰氧化物中的嵌入、脱出机理建立晶体模型,通过比较掺杂(钴)和未掺杂时 LiMn_2O_4 晶体中锂离子的电荷集居数和价带宽度的变化来讨论两种情况下循环性能. 希望为认识锂离子电池正极材料的结构和性能提供理论依据.

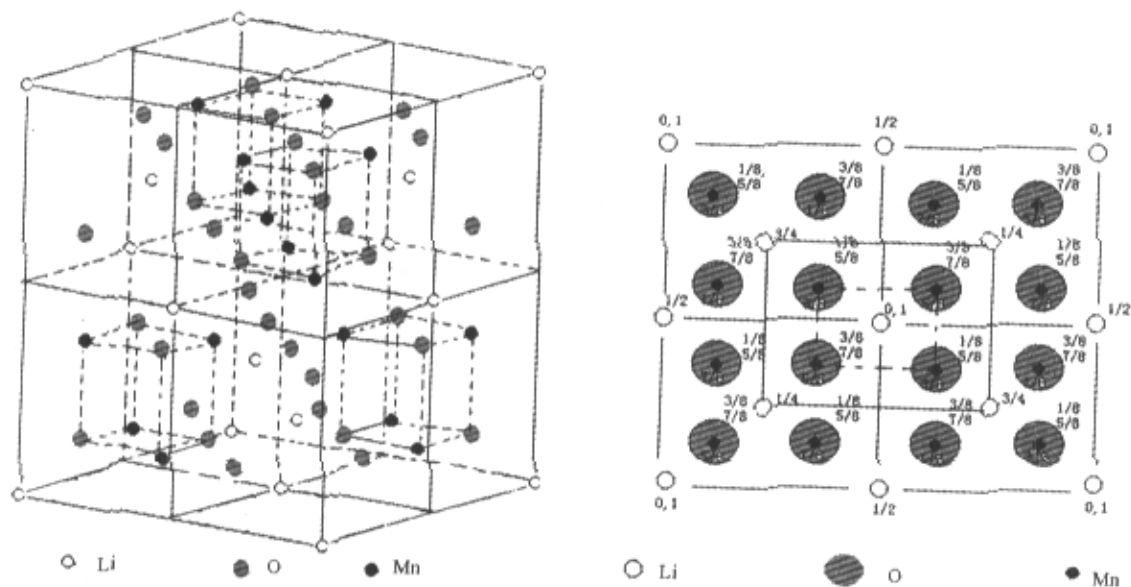


图 1 LiMn_2O_4 晶胞的立体结构和平面结构

Fig. 1 The scheme of the 3-dimensional structure of LiMn_2O_4 cell and its projection

我们在本工作中应用“种子原子法”(seed atoms)^[6],选择 LiMn_2O_4 中的锂原子作为中心原子,不断地将其近邻原子按远近顺序逐步包含到团簇中,即: $\text{Li}_5\text{Mn}_8\text{O}_{16}^+$ 、 $\text{Li}_5\text{Mn}_{12}\text{O}_{24}^-$ 、 $\text{Li}_5\text{Mn}_{16}\text{O}_{32}^{3-}$ 、 $\text{Li}_{17}\text{Mn}_{16}\text{O}_{32}^{9+}$ 、 $\text{Li}_{17}\text{Mn}_{28}\text{O}_{56}^{3+}$ 原子簇,计算的最大团簇包含有 101 个原子. 五个原子簇的对称性分别是 D_2d 、 Td 、 Td 、 Td 、 Td ; 在 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 中,当 $x < 0.16$ 时,钴能够完全进入尖晶石中,嵌入的钴将取代 16d 位的锰离子. 因此,我们用 Co^{3+} 来取代 $\text{Li}_5\text{Mn}_8\text{O}_{16}^+$ 原子簇中的锰离子得到 $\text{Li}_5\text{Mn}_7\text{CoO}_{16}^{0.5+}$,晶胞参数 $a = 0.8230 \text{ nm}^{[7]}$,空间群 C_s . 由于计算模型较多,其结构图就不一一列出.

2 结构模型

尖晶石型的 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 中的 Mn_2O_4 骨架是一个利于 Li^+ 扩散的四面体与八面体的三维网络. 它具有 $Fd3m$ 的空间群结构. 氧原子构成立方密积(ccp)序列,锂在立方密积堆积的四面体位置(8a),而锰则在 ccp 堆积的八面体位置(16d)上. 锂可以从 Mn_2O_4 骨架的二维隧道中进行脱嵌. 尖晶石 LiMn_2O_4 的晶胞的立体结构如图 1,为了更加清楚各个原子的具体分布情况,我们把晶胞的平面结构图也同时附上. 根据文献^[5],正尖晶石的晶胞参数 $a = b = c = 0.8242 \text{ nm}$.

3 计算方法

DV-X α (离散变分 X α) 方法是基于单电子 Hamiltonian 算符:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(r) \\ &= -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{coul}}(r) + V_{\text{xc}}(r) \end{aligned}$$

式中库仑势 $V_{\text{coul}}(r)$ 为分子中各原子核对电子的吸引和电子之间的排斥势; $V_{\text{xc}}(r)$ 为电子间的近似交换势; α 为交换常数,取值范围通常为 $2/3 \leq \alpha \leq 1$,本工作计算中取 $\alpha = 0.7$.

$$V_{\text{coul}}(r) = - \sum \frac{Z_V}{|r - R_V|} + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr'$$

$$V_{\text{xc}}(r) = - 3\alpha \left[\frac{3\rho(r)}{8\pi} \right]^{1/3}$$

Z_V 为第 V 个原子核序数; R_V 为第 V 个原子核坐标.

用 LCAO-MO 方法, 将分子波函数 $\Psi_i(r)$ 向原子轨道 $\Phi_k(r)$ 展开为:

$$\Psi_i(r) = \sum_{k=1}^n C_{ki} \Phi_k(r)$$

系数 C_{ki} 可通过数值求解久期方程得到.

DV-X α 计算机程序经改进, 目前的计算能力为: 总原子数 420 个、势类型数 55 个、总电子数 3000 个^[8].

取样点分布采用 Diophantus 规则, 每个原子周围至少 300 个点, 自治迭代的收敛精度为 10^{-5} . 本工作用赝势法^[9]来处理边界效应, 计算中采用冻芯模型, 本工作采用自由原子轨道作为初始基, 并在迭代过程中根据原子轨道占据数对基组和势阱参数不断进行修正, 得到各原子的外层电子组态和势阱参数如表 1.

表 1 各原子的基函数

Table 1 The basics functions for different atoms

Ion	Freezing orbit	Orbit for basis functions	$R_1/a.u.$	V_0/eV	$R_2/a.u.$
Li ⁺	0	1s2s	4.0	-0.6	9.0
O ²⁻	1s	2s2p3s	6.0	-1.2	10.0
Mn ^{3.5+}	1s2s2p	3s3p3d4s	6.0	-1.2	10.0
Co ³⁺	1s2s2p	3s3p3d4s	6.0	-1.2	10.0

4 计算结果与讨论

4.1 态密度分析

图 2 是各原子簇的总态密度分布图. 从图 2 可见, 各个总态密度分布逐渐趋于一致, Li₅Mn₁₆O₃₂⁺ 原子簇的总态密度分布已经跟 Li₁₇Mn₁₆O₃₂⁹⁺ (65 个原子) 的态密度分布很接近, 说明团簇计算的结果是收敛的. 选取 LiMn₂O₄ 晶体的一个晶胞 (66 个原子) 单位作为原子簇. 计算出态密度与 Li₁₇Mn₁₆O₃₂⁹⁺ 原子簇的态密度进行比较 (图 3), 可以看出, 二者的总态密度分布很相似, 再次说明了前面用“种子原子法”选取的团簇是合理的, 同时也说明

了计算结果是稳定的.

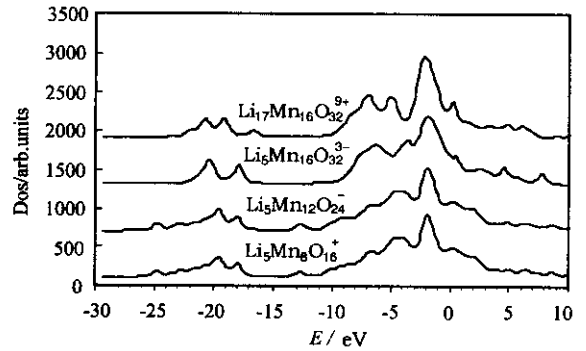


图 2 各原子簇的总态密度

Fig. 2 The total state densities of different atom clusters

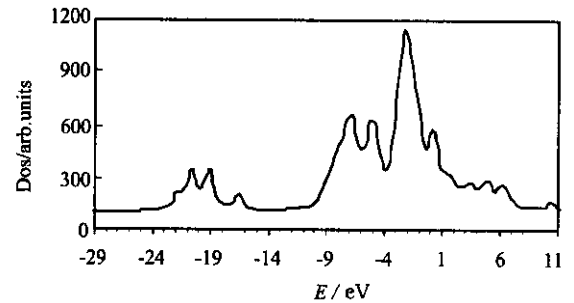


图 3 Li₁₈Mn₁₆O₃₂ 原子簇 (一个晶胞) 的总态密度

Fig. 3 The total state density of Li₁₈Mn₁₆O₃₂ (one crystal cell)

从图 4 可见, Li₁₇Mn₁₆O₃₂⁹⁺ 的总态密度与各种不同原子的态密度进行比较: 费米能级位于最大峰中间, 价带主要是由 Mn(8) 和 Mn(9) 的 3d 轨道和 O(7) 的 2p、O(6) 的 2p、O(4) 的 2p 构成, 导带主要是由 Mn(8) 和 Mn(9) 的 3d 轨道和 O(7) 的 2p 构成. Li₁₇Mn₁₆O₃₂⁹⁺ 的总态密度主要是由 Mn 和 O 的

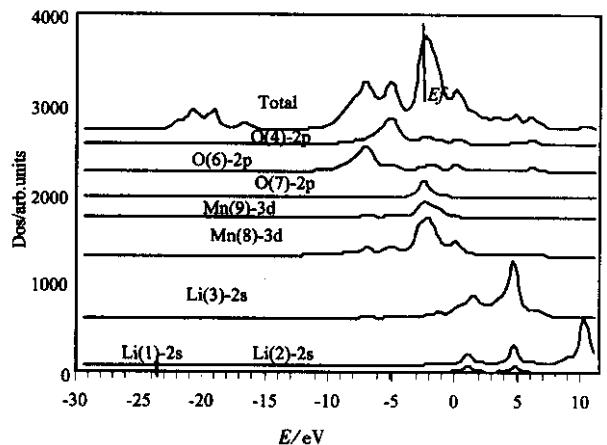


图 4 Li₁₇Mn₁₆O₃₂⁹⁺ 的总态密度与各种原子的态密度

Fig. 4 The total state density and partial state densities of atoms in Li₁₇Mn₁₆O₃₂⁹⁺

分态密度构成,说明 LiMn_2O_4 晶体中锰离子和氧离子的相互作用比较强. 而三种锂离子对 LiMn_2O_4 晶体总态密度贡献很少,表明锂离子和氧离子、锰离子的相互作用较弱. 说明在 LiMn_2O_4 中主要是锰离子和氧离子的相互作用形成晶体的骨架,分析结果与事实一致.

如图 5 所示, $\text{Li}_5\text{Mn}_7\text{CoO}_{16}^{0.5+}$ 的总态密度和 $\text{Li}_5\text{Mn}_8\text{O}_{16}^+$ 晶体的总态密度相比变化较大,说明用钴取代 16d 位的锰离子后所得的正极材料变化很大. 首先, $\text{Li}_5\text{Mn}_7\text{CoO}_{16}^{0.5+}$ 原子簇的费米能降低,因为费米能级和放电电压是对应的^[10],因此,掺杂后电极电压降低,这与实验结论相符. 其次, $\text{Li}_5\text{Mn}_7\text{CoO}_{16}^{0.5+}$ 原子簇的价带宽度 (VBM) 变窄,材料的结构稳定性增强^[11],在充放电过程中晶体结构不易破坏,从而改善了循环性能.

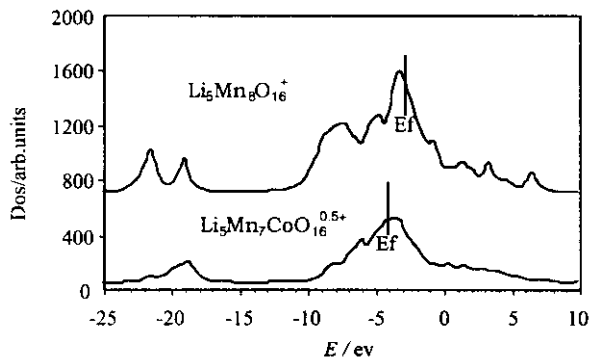


图 5 $\text{Li}_5\text{Mn}_8\text{O}_{16}^+$ 与 $\text{Li}_5\text{Mn}_7\text{CoO}_{16}^{0.5+}$ 原子簇的总态密度

Fig 5 The total state densities of $\text{Li}_5\text{Mn}_8\text{O}_{16}^+$ and $\text{Li}_5\text{Mn}_7\text{CoO}_{16}^{0.5+}$

4.2 电荷集居数

表 2 给出了 $\text{Li}_5\text{Mn}_8\text{O}_{16}^+$ 、 $\text{Li}_5\text{Mn}_7\text{CoO}_{16}^{0.5+}$ 中锂

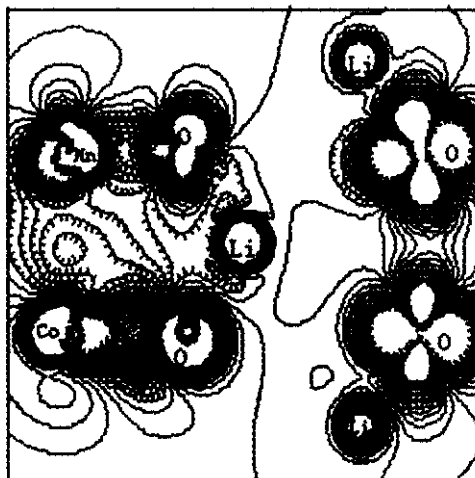
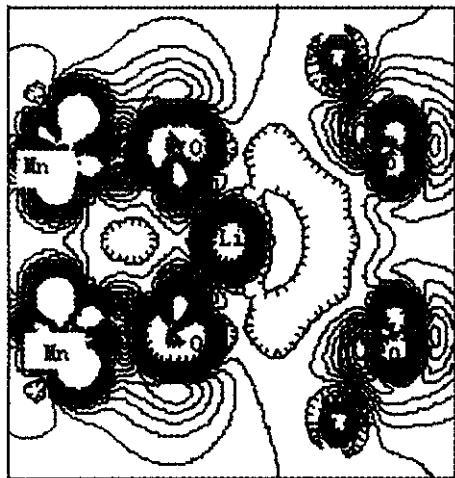


图 6 掺钴前后的电荷密度差值图

Fig. 6 Electron density difference of doping cobalt or not

离子的净电荷数. LiMn_2O_4 中锂离子的净电荷 (+0.72) 与它理论电荷值 +1.00 比较接近,说明在尖晶石 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 晶体中, Li^+ 是相对独立的,与 Mn_2O_4 离子团的相互作用不很强, Li^+ 可以在 Mn_2O_4 的尖晶石框架中自由地嵌入和脱出. 这与文献^[12]的实验结果和理论是相符的.

表 2 各原子簇中离子的净电荷

Table 2 The net charges in different atom clusters

Atom cluster	Li-1	Li-2	Li-3	Li-4	Li-5
$\text{Li}_5\text{Mn}_8\text{O}_{16}^+$	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72
$\text{Li}_5\text{Mn}_7\text{CoO}_{16}^{0.5+}$	0.79	0.75	0.75	0.75	0.75

掺钴后锂离子的净电荷与未掺钴时相比净电荷增加,说明掺钴后,锂离子和氧离子的相互作用增强了, $\text{Li}-\text{O}$ 键在反复充放电过程中不易破坏,保持了结构的稳定性,提高了循环寿命. 同时,由于这部分化学键的相互作用较强,因此锂离子的脱出比较困难,造成电池的容量降低. 李伟善等从实验上证实了掺入钴以后尖晶石锂锰氧化物嵌锂量下降^[7].

4.3 电荷密度差分析

图 6 是掺钴前后 $\text{Li}_5\text{Mn}_8\text{O}_{16}^+$ 、 $\text{Li}_5\text{Mn}_7\text{CoO}_{16}^{0.5+}$ 中同一截面的电荷密度差分图,可以发现,用钴取代 16d 位的锰离子后,钴离子与氧离子的相互作用比取代前锰离子和氧离子的相互作用强,使得 $\text{Li}_5\text{Mn}_7\text{CoO}_{16}$ 电极对锂离子的反复嵌脱有了更强的承受力,循环稳定性提高. 同时,比较掺钴前后锂离子周围的电荷密度,掺钴后锂离子和氧离子的相互

作用比掺钴前增强了,因此,锂离子的脱出困难,造成容量下降.

5 结 论

在正极材料 LiMn_2O_4 掺钴后,其费米能减小,放电电压降低. 部分锂离子的净电荷增大,锂离子与氧离子的相互作用增强,可逆容量降低. 正极材料的价带宽度变窄、材料中 $\text{Co}-\text{O}$ 键间比的相互作用 $\text{Mn}-\text{O}$ 键间的相互作用强,结构的稳定性增加,从而改善循环性能.

参 考 文 献

- [1] Chen Changguo (陈昌国), Yu Danmei (余丹梅), Huang Zongqing (黄宗卿). *Battery Bimonthly* (电池), 2000, **30**: 178
- [2] Zheng Honghe (郑洪河), Xu Zhongyu (徐仲榆). *Battery Bimonthly* (电池), 2001, **31**: 119
- [3] Chen Hongshan (陈宏善), Niu Jianzhong (牛建中), Liu Jianxin (刘新建). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报). 1999, **12**: 176
- [4] Liu Y, Fujiwara T, Yukawa H. *Electrochimica Acta*, 2001, **46**: 1151
- [5] Yongyao Xia, Masaki Yoshio. *J Electrochem Soc*, 1996, **143**: 825
- [6] Ellis D E, Guo J, *et al. Phys. Rev.*, 1992, **B45**: 3204
- [7] Lu Dongsheng (吕东升), Luo Suilian (罗穗莲), Li Weishan (李伟善), *et al. Chin. J. Power Source* (电源技术), 2001, **25**: 346
- [8] Zhang Hongmin (张洪敏). Master Dissertation of Chongqing University (重庆大学硕士学位论文), 1999, 21
- [9] Pan Yugang (潘毓刚), Li Junqing (李俊清), Zhu Jikang (祝继康). *The Theory and Practice of the Discrete Variational Method (X α 方法的理论和应用)*, Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 1987. 223
- [10] Ohzuku T, Atsuo Yamada. *Electrochim. Acta*, 1996, **41**: 249
- [11] Cai Jun (蔡军), Xia Shangda (夏上达), Wang Kelin (汪克林). *Acta Phys.* (物理学报), 1995, **44**: 1121
- [12] Liu Hanxin (刘韩星), Zhou Zhenping (周振平), Zhao Shixi (赵世玺). *Acta Phys. Chim. Sin.* (物理化学学报). 2001, **17**: 702