

LiVPO₄F 电子结构及电化学性质的第一性原理研究

唐 鑫^{*,1,2} 钟胜奎³ 吕海峰⁴

(¹ 有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室, 桂林理工大学, 桂林 541004)

(² 桂林理工大学材料科学与工程学院, 桂林 541004)

(³ 桂林理工大学化学与生物工程学院, 桂林 541004)

(⁴ 中国科学院计算机网络信息中心超级计算中心, 北京 100080)

摘要: 采用密度泛函理论(DFT)结合投影缀加波(PAW)方法, 对 LiVPO₄F 的晶体结构, 电子结构和电化学属性进行了研究。从理论上获得了脱 Li 前后具体的晶格参数的变化。通过对其态密度的计算, 发现在放电过程中, V 在化合物中呈现离子态, 发生+3/+4 价态的转变, 电子转移主要发生在 V 原子上; 而 P 原子的状态比较稳定, 并不发生大的电子的转移, 磷酸根的空间结构也变化不大。同时 LiVPO₄F 的禁带宽度仅为 1.63 eV, 说明其在一定情况下具有良好的导电性, 有利于放电过程中电子的输运。LiVPO₄F 是铁磁相, 磁矩为 $2\mu_B$, 而 VPO₄F 为反铁磁相。此外, 通过计算获得了 LiVPO₄F 的平均嵌锂电压为 4.0 eV。

关键词: 密度泛函理论; 电子结构; LiVPO₄F

中图分类号: O611.2; O641.13

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)06-1065-06

First-Principles Study of Electronic Structure and Electrochemical Property for LiVPO₄F

TANG Xin^{*,1,2} ZHONG Sheng-Kui³ LÜ Hai-Feng⁴

(¹Key Lab of New Processing Technology for Nonferrous Metal & Materials,

Ministry of Education, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541004, China)

(²College of Material Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541004, China)

(³College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541004, China)

(⁴Computer Network Information Center, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080, China)

Abstract: Using the density-functional theory (DFT) combined with the projector augmented wave (PAW) method, we have investigated the crystal structure, electronic structure and electrochemical property of LiVPO₄F. The change of structural parameters after the release of Li atom is obtained. Analysis of the density of states (DOS) show that V atom is ionized and its valence varies from +3 to +4 in the process of discharge. Also, the electron transfer between P and O atoms does not occur and the 3d-space structure of (PO₄)³⁺ keep changeless approximatively. The band gap of LiVPO₄F is 1.63 eV, which means that it has good conductivity and the electron transfer is facilitated in discharge. Our results also indicate that LiVPO₄F is a ferromagnetic phase and its ferromagnetic moment is $2\mu_B$, but VPO₄F is a anti-ferromagnetic phase. Furthermore, it was found that the average intercalation voltage of LiVPO₄F has the value of 4.0 eV.

Key words: density functional theory; electronic structures; LiVPO₄F

收稿日期: 2010-10-21. 收修改稿日期: 2011-02-05.

国家自然科学基金(No.10904021)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xtang@glute.edu.cn

0 引言

自从 20 世纪 90 年代锂离子电池商业化以来,锂离子电池以其比能量大、循环寿命长、放电性能稳定、安全性好、无污染和工作温度范围宽等优点,已经成为各类便携式数码产品的首选电源。选择合适的电极材料是制备高性能的锂离子电池关键因素。目前技术比较成熟的正极电极材料主要包括 LiMO_2 ($M=\text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$)。而自从 1997 年 Padhi 等^[1]对橄榄石结构 LiFePO_4 的首次报道以来,由于其成本低,性能稳定以及环境友好等优点, LiFePO_4 成为了下一代锂离子电池材料主要候选,同时电池正极材料研究的焦点也逐渐转向磷酸盐体系^[2-4]。与对应的氧化物体系相比,磷酸盐体系的电压通常较高^[5],同时因其磷酸根替代氧离子后,化合物三维结构较为稳定,因而具有很好的电化学和热力学稳定性及其高的比容量^[6]。

随着对电池材料的不断探索,最近的研究显示氟磷酸盐体系也是一种具有巨大潜力的电池正极材料。它不仅继承了磷酸盐体系优点,而且可以获得更高的锂嵌入电压。而 LiVPO_4F 是第一个作为锂离子二次电池正极材料的氟磷酸化合物,由于其制备方法简单,且具有较高的容量和 4.2 eV 的放电平台而引起了人们的广泛注意^[7]。在实验方面, Barker 等人利用 CTR(carbothermal reduction)反应,最早的成功制备出 LiVPO_4F , 其充放电比容量分别达 135 和 115 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,库伦效率为 84%,放电电位平稳在 4.17 eV,30 次循环后容量衰减到 80 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 左

右^[8]。而后许多学者通过对 LiVPO_4F 制备方法的改进, LiVPO_4F 性能已经有了很多的提高^[9-12]。但与实验工作相比, LiVPO_4F 的理论方面研究相对较少,人们仍然不清楚其充放电过程中晶体结构以及电子结构的转变,对其性能缺乏相应的理论解释。本文从第一性原理出发,计算了 LiVPO_4F 的平均嵌锂电压,同时着重讨论了充放电前后其晶体结构以及电子结构的转变。

1 模型构建与计算方法

LiVPO_4F 属于三斜晶系,空间群为 $P\bar{1}$,空间构型如图 1(a)所示,三维框架由四面体 PO_4 和八面体 VO_4F_2 (其中 F 原子分别占据八面体的 2 个顶角)构成, Li 原子分布于框架中的间隙之中自由脱嵌;而脱 Li 放电后的结构 VPO_4F 如图 1(b)所示。计算中使用的 LiVPO_4F 和 VPO_4F 原胞如图 2 所示。本文的第一性原理计算采用的是密度泛函理论(DFT)^[13]结合投影缀加波(projector augmented wave, PAW)^[14-16]方法的 VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package)软件包^[17]。电子和电子之间的交换关联势采用自旋极化的 GGA+U 进行处理,其中广义梯度近似(Generalized Gradient Approximation, GGA)^[18]使用 PW91 泛函^[19],矫正项 U 使用 3 eV。平面波的截断能量为 500 eV,全布里渊区的求和使用 $5\times 5\times 5$ 的 Monkhorst-Pack 型 k 点网格^[20-21]。测试计算表明,进一步增加平面波截断能量和 k 点数目对计算结果的影响可以忽略。当系统总能量变化稳定在 1.0×10^{-5} eV 内时,电子结构的自洽场(SCF)计算停止并

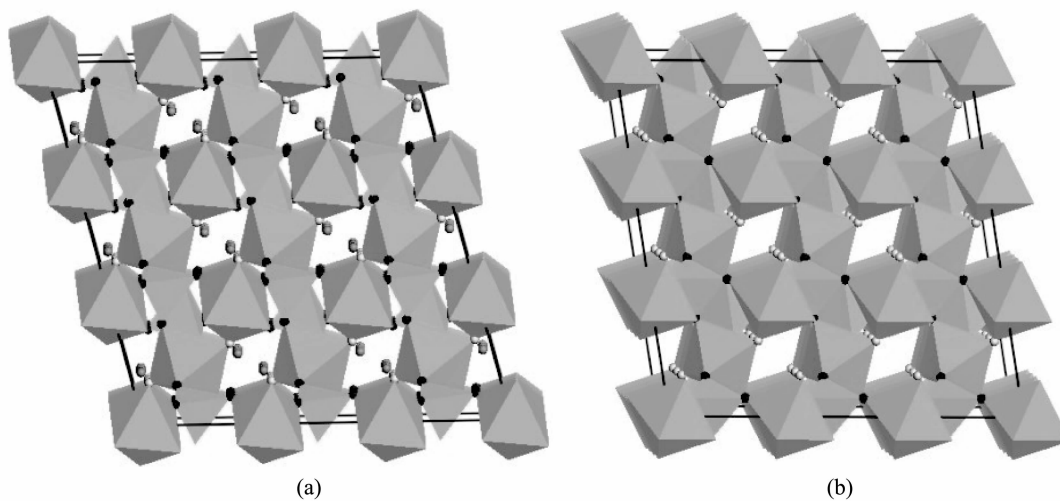


图 1 (a) LiVPO_4F 与 (b) VPO_4F 的空间构型

Fig.1 Schematic representation of the structure of LiVPO_4F (a) and VPO_4F (b)

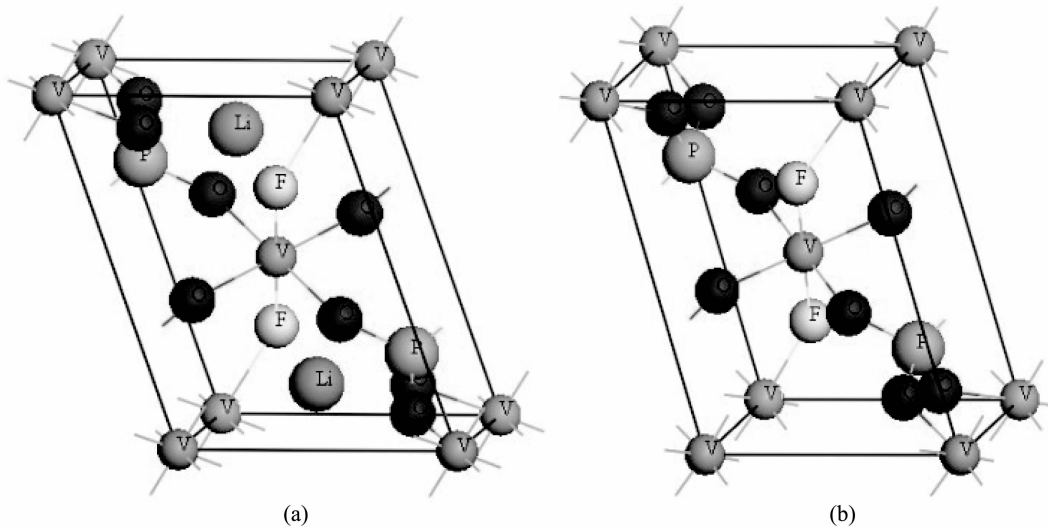


图 2 (a) LiVPO₄F 与(b) VPO₄F 的原胞

Fig.2 Crystal structures of cells for (a) LiVPO₄F and (b) VPO₄F

认为达到收敛。进行原子结构弛豫时,当每个原子上的作用力小于 0.01 eV/atom 时,弛豫过程结束。在计算的过程中,O(2s,2p)、F(2s,2p)、Li(2s)、V(3d,4s)和 P(3s,3p)电子被看做价电子处理。

2 结果与讨论

2.1 LiVPO₄F 晶体结构

首先,我们对三斜晶系的 LiVPO₄F 单胞进行了结构优化,计算过程中我们考虑了顺磁(NM),铁磁(FM)以及反铁磁(AFM)几种情况,总能量计算结果

如表 1 所示。在脱 Li 前,尽管 LiVPO₄F 的 FM 态与 AFM 态能量相差很小,但 LiVPO₄F 还是呈现 FM 态;而在脱 Li 后,VPO₄F 转变为 AFM 态。表 2 为 FM 的 LiVPO₄F 以及 AFM 的 VPO₄F 的晶格常数。计算所得到的晶格常数与实验值偏差在 2%内。而体积值与实验偏差在 5%内,但与其他计算结果接近,这主要是由于 GGA+U 计算的体积结果通常高于实验值^[22]。计算结果表明我们所采用的计算方法和计算中所选取的参数设置是可靠的。表 3 是 LiVPO₄F 与 VPO₄F 中 V-F,V-O 和 O-P 的键长以及 O-P-O 的键

表 1 结构优化后 LiVPO₄F 单胞在 NM,FM 和 AFM 下的总能量

Table 1 Total energies of the optimized structures of LiVPO₄F in NM, FM and AFM

	<i>x</i>	NM / eV	FM / eV	AFM / eV
Li _{<i>x</i>} VPO ₄ F	1	-107.819	-111.028	-111.022
	0	-95.632	-99.393	-99.432

表 2 结构优化后 FM 的 LiVPO₄F 以及 AFM 的 VPO₄F 单胞的晶格常数以及体积

Table 2 Calculated lattice constants and volumes for the optimized structure of LiVPO₄F in FM and VPO₄F in AFM

	<i>x</i>	<i>a</i> / nm	<i>c</i> / nm	<i>c</i> / nm	α / (°)	β / (°)	γ / (°)	<i>V</i> / nm ³	Reference
Li _{<i>x</i>} VPO ₄ F	1	0.523	0.538	0.745	70.301	73.502	82.251	0.183	This work
		0.517	0.531	0.750	66.856	67.004	81.583	0.174	Experiment ^[23]
	0	—	—	—	—	—	—	0.179	Theory ^[22]
		0.518	0.518	0.728	71.129	71.242	87.995	0.173	This work

表 3 LiVPO₄F 与 VPO₄F 中 V-F, V-O 和 P-O 的键长

Table 3 Bond length of V-F, V-O and P-O in LiVPO₄F and VPO₄F

	<i>x</i>	V-F / nm	V-O(1) / nm	V-O(2) / nm	P-O / nm
Li _{<i>x</i>} VPO ₄ F	1	0.204 1	0.199 9	0.201 5	0.155 8
	0	0.197 0	0.195 2	0.186 3	0.155 4

角。当脱 Li 后,可以发现 V-F 键长变化很小,根据 Dompablo 的结论^[22], LiVPO_4F 将会有较高的放电电压,这一结论是与实验值(其放电电压高达 4.2 eV)是符合的;同时 VO_4F_2 不再是正八面体,发生了一定的畸变;而 O-P 的键长并不受脱 Li 的影响,其空间结构变化不大,这反映出磷酸根在放电过程中相对比较稳定。

2.2 LiVPO_4F 电子结构及磁性

图 3 为 LiVPO_4F 的态密度分布,由于 FM 相最稳定,因此这里显示的是 FM 相的态密度。其中(a)~(f)分别为总态密度(TDOS),Li,P,V,O,F 的分态密度(PDOS),其中零点设置为费米能级。图 3(a)为总态密度,这个只给出了-8~10 eV 能量上的电子分布,更低能部的价带上也有电子分布,但是由于这部分电子是内层电子,未与其他电子成键,因此并未在图中显示。通过态密度可以得出 LiVPO_4F 具有半导体的属性,其禁带宽度为 1.63 eV,根据后面的分态密度可知,价带顶和导带底分别由 V 的 3d 电子占据,说明其在一定情况下具有良好的导电性,有利于放电过程中电子的输运。此外,由于 LiVPO_4F 是铁磁性质,自旋向上和自旋向下分布存在不一致性,这正是铁磁性的体现。而 2 种自旋在态密度上的主要差别在于价带的-1~0 eV 的电子分布,在此区域自旋向上比向下多出 1 个峰。同时根据计算可以获得每个原胞的磁矩为 $4\mu_{\text{B}}$,即每个 LiVPO_4F 单元的磁矩为 $2\mu_{\text{B}}$ 。图 3(b)为 Li 原子的 PDOS。由图可知,在整个能量范围内,没有电子的分布,这说明 Li 的 2s 电子完全丢失, Li 原子呈现离子态 Li^+ 。图 3(c)为 P 原子的分态密度,从图中可以看出,P 的 3p 电子与 O 的 2p 电子 p - p 杂化后形成 PO_4^{3-} ,电子发生了一定的偏移,大部分电子失去,仅有少部分分布在-6 eV 左右。图 3(d)为 V 原子的分态密度,V 原子的未形成化合物前的核外电子的排布为 $3d^34s^2$,但从图中,我们并未发现 V 的 4s 电子,这说明其 4s 电子在形成化合物过程中,被八面体顶角上的 2 个 F 原子和 4 个 O 原子获得。同时,我们也注意到 V 的 3d 电子主要分布在价带的-1~0 eV 之间,且仅有在自旋向上时有分布,这也意味着 LiVPO_4F 的磁性来源于其中 V 的 3d 电子,此时在每个 V 原子的 3d 轨道上仅有 2 个电子,这正好对应前面我们获得磁矩 $2\mu_{\text{B}}$ 。

关于 V 以及 O 的分态密度分布,结合晶体场理论,我们可以更进一步的分析其中各个电子轨道的分布和成因。通常情况下,V 的 3d 轨道主要由 d_{xy} ,

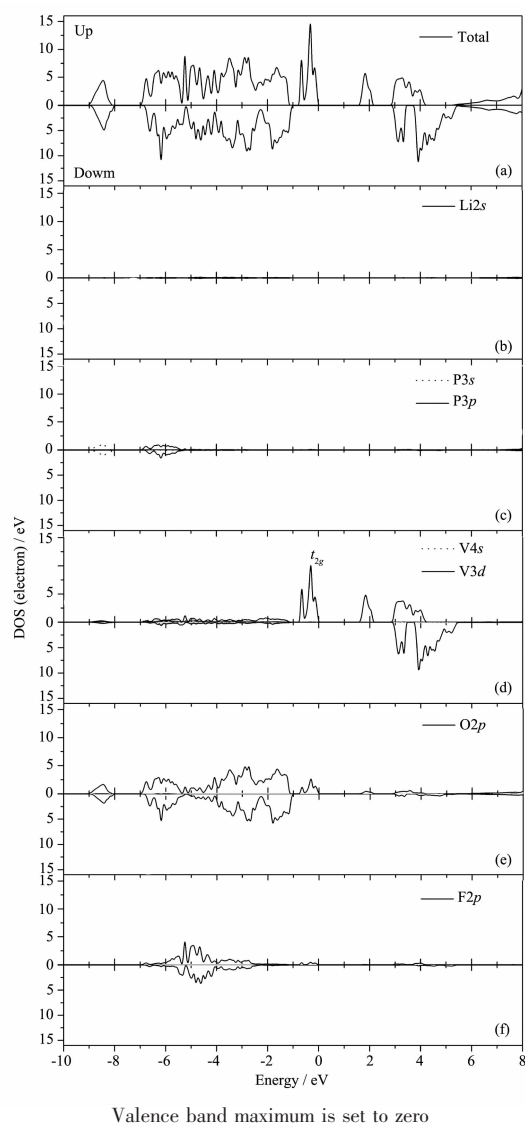


图 3 LiVPO_4F 的态密度分布:(a) 总态密度(TDOS), (b)~(f) 为 Li,P,V,O,F 的分态密度(PDOS)

Fig.3 DOS of LiVPO_4F : (a) total DOS, (b)~(f) the partial DOS of Li, P, V, O and F, respectively

d_{yz}, d_{xz}, d_z^2 和 $d_{x^2-y^2}$ 组成,前面 3 个我们根据其对称性称之为 t_{2g} 轨道,而后 2 个我们称之为 e_g 轨道。根据晶体场理论,当 V 处于八面体中心的时候,3d 轨道分裂成 e_g 和 t_{2g} 轨道,因为在八面体结构中,只有 d_z^2 以及 $d_{x^2-y^2}$ 可以和 O(或者是 F)原子的 p_x, p_y, p_z 轨道发生重叠杂化。具体的 LiVPO_4F 的能级与轨道之间的对应关系,如图 4 所示。V 的 3d 轨道分裂为 t_{2g} 和 e_g 轨道。其中 e_g 轨道与 O(F)原子的 2p 轨道杂化后,形成 e_g^b 成键轨道和 e_g^a 反键轨道。V 原子的 3d 轨道能量为-5.568 eV, O 和 F 原子的 2p 轨道分别为-9.208 和-11.309 eV^[24],显然,V 的 3d 轨道高于 O(F)

的 $2p$ 轨道,所以低能 e_g^b 成键轨道主要由 O(F) 的 $2p$ 电子占据,而空的高能 e_g 反键轨道由 V 的 $3d$ 电子占据。此外,除了有 e_g^b 成键轨道外,O 和 F 的 $2p$ 电子还与 V 的 $4s$ 杂化后形成的 a_{1g}^b 成键轨道和与 V 的 $4p$ 空轨道杂化后形成的 t_{1g}^b 成键轨道如图 4 所示,同样地,由于 O 和 F 的 $2p$ 电子能量低,成键轨道主要由 $2p$ 电子占据。

具体反映在分态密度上,对于 O 和 F 来说,如

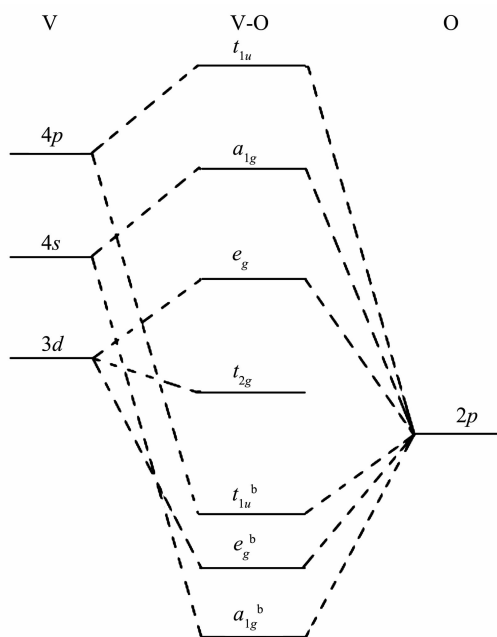


图 4 LiVPO₄F 的中 V 原子与 O 原子的轨道能级图

Fig.4 Orbital energy level diagram of V and O atoms in LiVPO₄F

图 3(e) 和 3(f) 所示,在 $-7 \sim -1$ eV 之间主要是 e_g^b, a_{1g}^b 以及 t_{1g}^b 成键轨道,分布的主要是 O 和 F 原子的 $2p$ 电子,由于这些轨道的能量相近,因此 O 和 F 的 $2p$ 电子在这里的分布非定域性较强,比较弥散。同时, F 的 $2p$ 轨道能量比 O 的 $2p$ 轨道更低,因此在低能部分 ($-6.5 \sim -3.5$ eV) 主要是 F 的 $2p$ 电子,而高能部分 ($-3.5 \sim -1.0$ eV) 主要由 O 的 $2p$ 电子占据。对于 V 的分态密度,如图 3(d) 所示,在导带上的空轨道主要是 e_g 反键轨道,主要是 V 的 $3d$ 电子,同时在 $-1 \sim 0$ eV 的峰是 t_{2g} 轨道,其明显的定域性显示其并不参与成键。根据 V 的 PDOS 的分析,我们也发现 V 的电子在 $-7 \sim -1$ eV 之间几乎没有分布,与 O 和 F 杂化后,几乎电子被转移到 O 和 F 上面,换句话说,参与杂化的 V 的电子被 O 和 F 所占有,此时的 V 呈现出离子态。由于 V 原子核外的 5 个电子,其中 2 个电子分布在 t_{2g} 轨道,呈定域分布不参与成键,其

他三个电子几乎完全被 O(F) 原子占有,这说明 V 在 LiVPO₄F 中是离子态,即 +3 价,与 O(F) 原子之间是离子键的结合。这是一个与其他电池材料如 LiCoO₂, LiMnO₂ 很大的区别。

图 5(a)~(e) 是 VPO₄F 的 DOS 和 PDOS。这里给出的是 AFM 情况下的,比较脱锂前后的 DOS 可以发现变化并不大,能级关系也符合前面的描述,差别主要是在 V 的 PDOS 上。对于 V 原子来说,由于是反铁磁,晶胞中 2 个原子的自旋方向相反,由计算可知向上和向下的磁矩都为 $1\mu_B$,此时 V 的价态为 +4 价,这主要是由于 Li 离子脱附后,为了平衡电荷 V 进一步丢失电子。

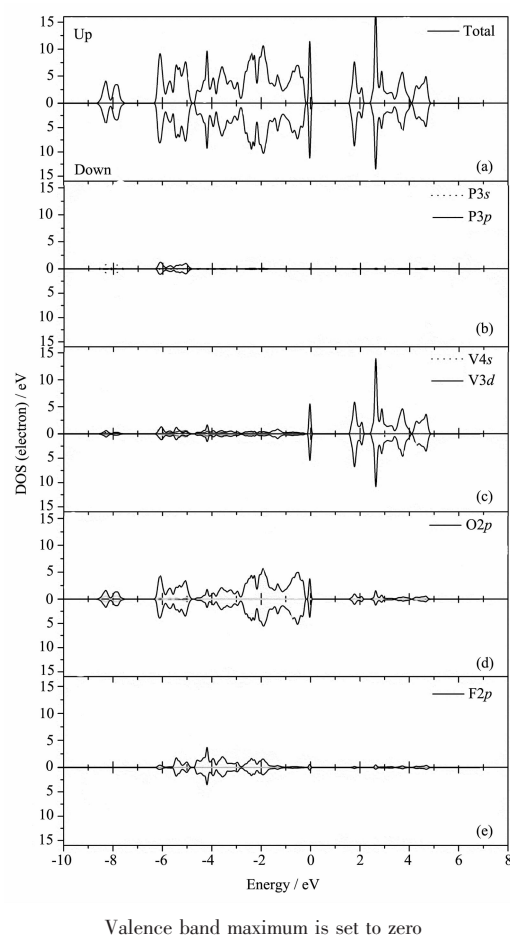


图 5 VPO₄F 的态密度分布: (a) 总态密度(TDOS), (b)~(e) 分别为 P, V, O, F 的分态密度(PDOS)

Fig.5 DOS of VPO₄F: (a) total DOS, (b)~(e) partial DOS of P, V, O and F

2.3 LiVPO₄F 放电属性

锂离子嵌入电压是锂离子电池设计的一个重要参数,理想的电极材料是正极的电压平台足够高、负极的电压平台足够低,这样才能得到工作电

压较高的锂离子电池。通过计算材料基态的电子总能量就可以计算出平均嵌锂电压 (average intercalation voltage, $\bar{V}$)^[25], 对其原理阐述如下:

$$\bar{V} = -\frac{\Delta G_r}{F}$$

其中 F 是法拉第常数, ΔG_r 为如下反映的吉布斯自由能:



由于这里的体积和熵变对吉布斯自由能的影响较小, 所以吉布斯自由能的变化可以近似认为等于 0 K 下生成物与反应物的能量差, ΔE_r 。而 ΔE_r 可以通过第一性原理总能量计算获得。

$$\Delta E_r = E_{\text{LiVPO}_4\text{F}} - E_{\text{Li}} - E_{\text{VPO}_4\text{F}}$$

我们通过比较 LiVPO_4F , VPO_4F 和 Li 晶体的体相的总能量, 可以获得 LiVPO_4F 的平均嵌锂电压为 4.0 eV, 其值与实验值 4.2 eV^[23] 很接近。

与其他电池正极材料相比, 由于在 LiVPO_4F 中存在电负性更大的 F 取代 O, 形成了更强的 V-F 离子键, 并且在脱锂过程中 V-F 键并未断裂, 稳定了 V 的 3d 电子反键轨道能级, 从而获得了更高的嵌锂电压。在结构方面, 虽然 LiVPO_4F 同样是由八面体和四面体组成的三维结构, 但八面体并未被四面体完全隔开, 而是通过 F 原子部分相连, 在一定程度上增强的 LiVPO_4F 的空间结构的稳定性, 使得在充放电过程中发生相变的可能性很小, 这也导致了 LiVPO_4F 具有稳定而单一的放电平台。

3 结 论

采用密度泛函理论 (DFT) 结合投影缀加波 (PAW) 方法, 对 LiVPO_4F 的晶体结构, 电子结构和电学属性进行了研究。从理论上获得了脱 Li 前后具体的晶体参数的变化, 具体比较了 V-F, V-O 和 P-O 键长的变化, 发现原来 VPO_4F 正八面体发生了一定的畸变。通过对其态密度的计算, 发现在放电过程中, V 在化合物中呈现离子态, 发生 +3/+4 价态的转变, 电子转移主要发生在 V 原子上, V 与 O 和 F 之间主要是离子键结合; 而 P 原子的状态比较稳定, 并不发生大的电子的转移, 磷酸根的空间结构也变化不大。同时 LiVPO_4F 价带顶和导带底都有 V 的 3d 电子占据, 禁带宽度仅为 1.63 eV, 其说明其在一定情况下具有良好的导电性, 有利于放电过程中电子的输运。 LiVPO_4F 是铁磁相, 磁矩为 $2\mu_B$, 而 VPO_4F 为反铁磁相, 自旋向上和向下的磁矩都为

$1\mu_B$ 。此外, 计算电池材料的重要参数, 平均嵌锂电压, 其值为 4.0 eV, 也与实验中的放电电压吻合。

参考文献:

- [1] Padhi A K, Nanjudaswamy K S, Goodenough J B. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**:1188-1194
- [2] CAO Yan-Bing(曹雁冰), HU Guo-Rong(胡国荣), DU Ke(杜柯), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(6):1061-1065
- [3] ZHANG Li(张丽), ZHAO Min-Shou(赵敏寿), WANG Dan-Dan(王丹丹), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**, **25**(10):1724-1728
- [4] DAI Chang-Song(戴长松), WANG Fu-Ping(王福平), LIU Jing-Tao(刘静涛), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(3):381-387
- [5] Yamada A, Chung S C, Hinokuma K J, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, **148**:A224-A229
- [6] Padhi A K, Nanjudaswamy K S, Masquelier C, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**:1609-1613
- [7] Barker J, Saidi M Y, Swoyer J. US Patent, 6387568. 2002.
- [8] Barker J, Saidi M Y, Swoyer J. *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, **150**:A1394-A1398
- [9] Barker J, Saidi M Y, Swoyer J. *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, **151**:A1670-A1677
- [10] Barker J, Gover R K B, Burns P, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, **152**:A1776-A1779
- [11] Li Y Z, Zhou Z, Gao X P, et al. *J. Power Source*, **2006**, **160**:633-637
- [12] Zhong S K, Yin Z L, Wang Z X. *Rare Metal*, **2007**, **26**:445-449
- [13] Hohenberg P, Kohn W. *Phys. Rev.*, **1964**, **136**:B864-B871
- [14] Kresse G, Joubert D. *Phys. Rev. B*, **1999**, **59**:1758-1775
- [15] Adolph B, Furthmüller J, Bechstedt F. *Phys. Rev. B*, **2001**, **63**:125108
- [16] Blochl P E. *Phys. Rev. B*, **1994**, **50**:17953-17979
- [17] Kresse G, Furthmüller J. *Comput. Mater. Sci.*, **1996**, **6**:15-50
- [18] Kohn W, Sham L. *J. Phys. Rev.*, **1965**, **140**:A1133-A1138
- [19] Perdew J P, Wang Y. *Phys. Rev. B*, **1992**, **45**:12947-12954
- [20] Monkhorst H J, Park J D. *Phys. Rev. B*, **1976**, **13**:5188-5196
- [21] Pack J D, Monkhorst H J. *Phys. Rev. B*, **1977**, **16**:1748-1749
- [22] Dompablo M E A, Amador U, Tarascom J M. *J. Power Sources*, **2007**, **174**:1251-1257
- [23] Barker J, Gover R K B, Burns P, et al. *J. Power Sources*, **2005**, **146**:516-520
- [24] Data from <http://physics.nist.gov/PhysRefData/DFTdata/Tables/ptable.html>
- [25] Ceder G, Aydinol M K, Kohan A F. *Comp. Mater. Sci.*, **1997**, **8**:161-169