

锂离子电池正极材料 LiMnPO_4 的电子结构

朱彦荣¹ 谢 颖² 伊廷锋^{*,1,3,4} 曾媛苑² 诸荣孙¹

(¹ 安徽工业大学化学与化工学院, 马鞍山 243002)

(² 黑龙江大学, 功能无机材料化学教育部重点实验室, 哈尔滨 150080)

(³ 哈尔滨工业大学, 化学工程与技术博士后流动站, 哈尔滨 150001)

(⁴ 超威电源有限公司, 长兴 313100)

摘要: 采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 计算了锂离子电池 LiMnPO_4 正极材料的电子结构。计算结果表明: 当 Li^+ 嵌入体系后, O 和 P 的原子布居变化较小, 电子向金属原子的转移明显得到加强。 Li^+ 和 O^{2-} 有弱相互作用, 当 Li^+ 离子脱出以后, 氧原子所得到的电子数减小, 导致布居减小。锂是以离子形式存在于 LiMnPO_4 正极材料中。在 LiMnPO_4 和 MnPO_4 体系中, Mn 原子具有磁性, 其磁矩分别为 $4.78\mu_B$ 和 $3.84\mu_B$, 其余原子磁性近似为 0。氧为负离子, 带负电荷, 而 P 和 Mn 则为正离子。 $\text{O}2p$ 与 $\text{P}3s$ 、 $\text{P}3p$ 轨道发生有效重叠, 并形成共价键, $\text{Mn}3d$ 和 $\text{O}2p$ 之间能够有效地发生重叠并形成共价键。在放电过程中有电子从外电路进入正极, 大部分电子所带电荷分布在 Mn 原子上。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; LiMnPO_4 ; 电子结构; 密度泛函

中图分类号: O614.111

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)03-0523-05

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.119

Electronic Structure of LiMnPO_4 Positive-Electrode Material for Lithium-Ion Battery

ZHU Yan-Rong¹ XIE Ying² YI Ting-Feng^{*,1,3} ZENG Yuan-Yuan² ZHU Rong-Sun¹

(¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan, Anhui 243002, China)

(² Key Laboratory of Functional Inorganic Material Chemistry, Ministry of Education, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

(³ Postdoctoral Research Station of Chemical Engineering & Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(⁴ Chilwee Power Co., Ltd, Changxing, Zhejiang 313100, China)

Abstract: The electronic structure of LiMnPO_4 positive electrode material for lithium ion battery was calculated by the first principles method based on the density functional theory (DFT). The calculated results demonstrate that the change for the atomic populations of O and P is slight, and the transfer of electrons to the metal atoms is obviously strengthened after the intercalation of Li^+ ions. There is a weak interaction between Li^+ ions and O^{2-} ions, and the obtained electric charge of oxygen atom reduces, and then the atomic population decreases after deintercalation of Li^+ ions. As a result, lithium element exists in the LiMnPO_4 positive electrode material mainly in form of ions. In the LiMnPO_4 and MnPO_4 , Mn atoms have magnetic properties, and the magnetic moment values are $4.78\mu_B$ and $3.84\mu_B$, respectively. However, the magnetic properties of the rest atoms approximate to zero. For oxygen anion, with negative charge, and P and Mn is positive ion. There is an effective overlap between $\text{O}2p$, $\text{P}3s$, $\text{P}3p$ orbits and $\text{Mn}3d$, $\text{O}2p$ orbits, and then forms the covalent bonds. During the discharge, the electrons enter the positive electrode from external circuit, and most of the electrons mainly fill in the Mn atoms.

Key words: lithium-ion battery; positive-electrode material; LiMnPO_4 ; electronic structure; density functional theory

收稿日期: 2012-10-08。收修改稿日期: 2012-12-08。

国家自然科学基金(No.51274002, 50902001), 中国博士后科学基金(No.2012M520749), 浙江省博士后科研择优资助项目(No.Bsh1201013)和安徽工业大学创新团队(No.TD201202)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: tfyihit@163.com, Tel: 0555-2311807

0 引言

橄榄石型 LiMPO_4 ($M=\text{Fe}, \text{Mn}$) 材料以其无毒、电压平台高、比容量高、循环性能及安全性能好等优点成为锂离子电池正极材料的研究热点之一。但是 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 相对于 Li^+/Li 的电极电势仅为 3.4 V, 这在一定程度上限制了 LiFePO_4 的发展。而 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 相对于 Li^+/Li 的电极电势为 4.1 V, 正好位于现有商品化电解液 ($\text{LiFP}_6/\text{EC}+\text{DMC}$) 的稳定电化学窗口, 因此具有比 LiFePO_4 更高的能量密度, 从而逐渐引起了人们的关注^[1-4]。

但是, 由于 LiMPO_4 材料近似于被认为是绝缘体限制了其发展应用。对 LiMPO_4 正极材料的改性研究方法主要有实验方法和理论方法, 但是实验方法带有一定的盲目性, 缺乏相应的理论依据, 其一般过程是由试验、失败、再试验直至成功的步骤组成, 往往有很大的随机性。第一性原理计算对解决锂离子电池在实际应用中遇到的各种问题(诸如安全性、电子电导率、锂离子嵌脱动力学等)有着重要的指导意义。

目前 LiMnPO_4 材料的第一性原理计算的报道比较少, 主要来自于美国麻省理工学院 Ceder 课题组。他们的计算表明, LiMPO_4 中的金属离子氧化还原电势高于其在氧化物中的氧化还原电势^[5], 小粒径的材料可以提高 Li^+ 在 LiMnPO_4 中的迁移能力^[6], MnPO_4 的分解温度比 FePO_4 低^[7]。Ceder 等^[8]通过第一性原理计算对 LiMnPO_4 的表面能和晶体粒子的形貌进行了计算和模拟, 指出了 LiMnPO_4 晶体可能具有的热力学平衡形状, 并且发现晶体表面上的 Li 离子的脱出势比晶体的体相更低。欧阳楚英组^[9]研究表明, 从 LiMnPO_4 向 MnPO_4 转化时, 体积的变化主要来自于 Mn^{3+} 的 Jahn-Teller 效应, 不利于材料保持稳定的结构。Kang 组^[10]采用第一性原理的方法计算了 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{PO}_4$ 体系的电压随 Li 含量的变化情况, 计算结果与实验的结果吻合。但在锂离子脱嵌过程中, LiMnPO_4 材料的态密度和轨道相互作用的本质等问题仍有待进一步探索。因此本文采用第一性原理计算方法, 通过使用 Materials Studio 软件, 在密度泛函的理论框架下, 对 LiMnPO_4 及 MnPO_4 体系的电子结构、态密度和成键情况等一系列的微观信息等一些列问题展开研究, 从而得到材料结构与性能的关系, 为材料的改性方案的设计提供相应的理论依据。

1 计算方法

图 1 为橄榄石型 LiMnPO_4 的计算模型。 LiMnPO_4 的空间群为 Pnma , Li 原子和 Mn 原子分别占据八面体的 $4a$ 和 $4c$ 位, P 原子占据四面体的 $4c$ 位。 Mn 与 Li 各自处于氧原子八面体中心位置, 形成 MnO_6 八面体和 LiO_6 八面体。 P 处于氧原子四面体中心位置, 形成 PO_4 四面体。交替排列的 MnO_6 八面体、 LiO_6 八面体和 PO_4 四面体形成层状脚手架结构, 使得锂离子能形成二维扩散运动。

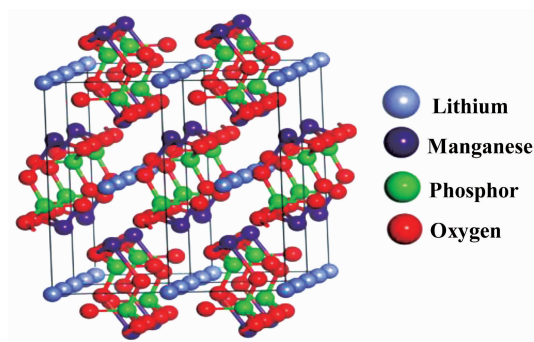


图 1 橄榄石型 LiMnPO_4 的计算模型

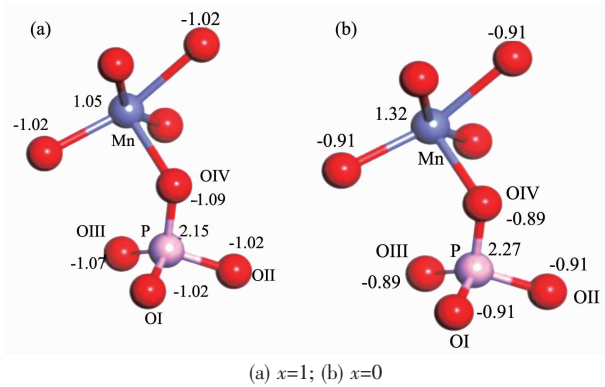
Fig.1 Computation model of olivine-type LiMnPO_4

本文采用密度泛函理论(DFT)的方法^[10]在广义梯度近似(GGA)基础上对 Li_xMnPO_4 ($x=0, 1$) 材料的电子结构、能带结构、态密度和成键情况进行了研究。在 LiMnPO_4 和 MnPO_4 体系的计算中, 采用的是 CASTEP 模块^[11]。计算采用了密度泛函平面波(DFT-PW)技术, 对总能中的交换-相关泛函部分采用广义梯度近似(GGA)和 PW91 泛函进行处理^[12]。在参数设置中, 首先要将 Mn 原子设为高自旋状态, 并对 LiMnPO_4 和 MnPO_4 体系进行几何优化, 其中平面波截断半径为 340.0 eV, 积分采用 $2\times 4\times 5$ 的格点面, SCF 收敛标准为 $1.0\times 10^{-6} \text{ eV}\cdot\text{atom}^{-1}$ 。所有的计算都在周期边界条件下进行。

2 结果与讨论

2.1 LiMnPO_4 与 MnPO_4 体系的布居

LiMnPO_4 与 MnPO_4 体系的布居如图 2 和表 1 所示。根据表 1 中数据, 在电池反应的放电过程中, 正极 MnPO_4 嵌入 Li^+ 。锂离子嵌入以后, 为了保持体系的电中性, 电子必须从外电路向材料转移。由于锂的离子性很强, 其嵌入材料后带来的额外电子将会在材料的 $\text{Mn}-\text{O}_6$ 八面体骨架结构上填充, 并且电子所带电荷分布在 Mn 、 P 和 O 各原子上, 这将导致体

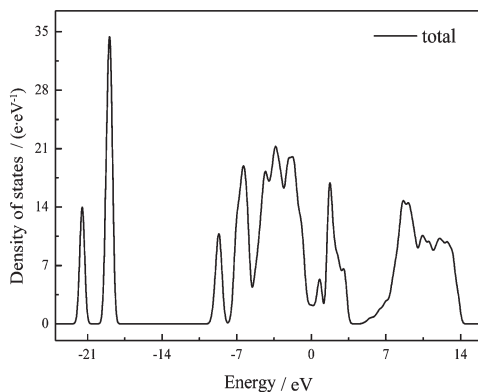
图 2 Li_xMnPO_4 ($x=0, 1$) 体系的原子布居分布Fig.2 Atomic populations of Li_xMnPO_4 ($x=0, 1$) system

系中 Mn 原子及 P 原子、O 原子的电荷发生明显的变化,因此放电过程中 MnPO_4 体系各原子的布居值均变大(见表 1),另外,从表 1 中的 Δe 可以看出,当 Li^+ 嵌入体系后,电子向金属原子的转移明显得到加强。氧和磷的原子布居变化较小,与 Li^+ 离子的脱嵌有关,因为 Li^+ 和 O^{2-} 有弱相互作用,当 Li^+ 离子脱出以后,氧原子所得到的电荷减小,导致布居减小。

表 1 Li_xMnPO_4 ($x=0, 1$) 中原子的布居Table 1 Atomic populations (e) of Li_xMnPO_4 ($x=0, 1$) system

	Mn	Li	P	O I	O II	O III	O IV
Atomic populations of LiMnPO_4	1.050	1.010	2.150	-1.020	-1.020	-1.070	-1.090
Atomic populations of MnPO_4	1.320	—	2.270	-0.910	-0.910	-0.890	-0.890
Δe	0.27	—	0.12	0.11	0.11	0.18	0.20

从图 3 和图 4 中可以看出, Mn 原子的 d 轨道 α 自旋和 β 自旋未相互抵消,因此 Mn 原子具有磁性,其磁矩的数值为 $3.84\mu_B$,其余原子磁性近似为 0,如表 2 所示,这与 Wizen 等^[13]采用电子顺磁共振(ESR)技术测得的结果相一致。欧阳楚英课题组曾采用第

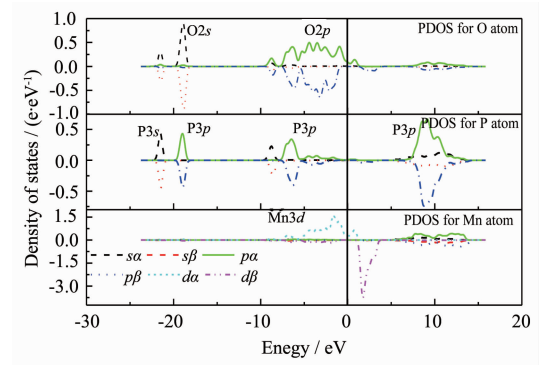
图 3 MnPO_4 体系的态密度(DOS)图Fig.3 Total density of states of MnPO_4 system

2.2 LiMnPO_4 与 MnPO_4 体系的成键分析

为了研究系统中原子的轨道相互作用,我们根据下述积分公式分别计算了两个体系的电子态密度(Density of States, DOS)。

$$N_n(E) = \int \frac{dk}{4\pi^3} \delta(E - E_n(k))$$

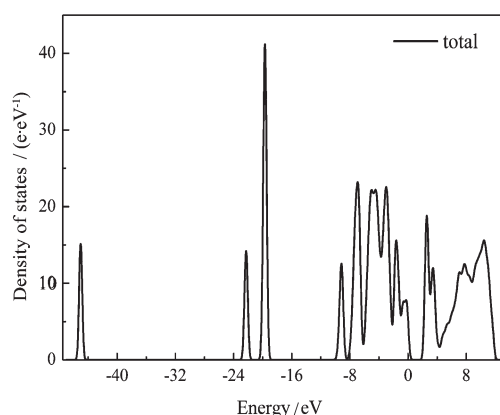
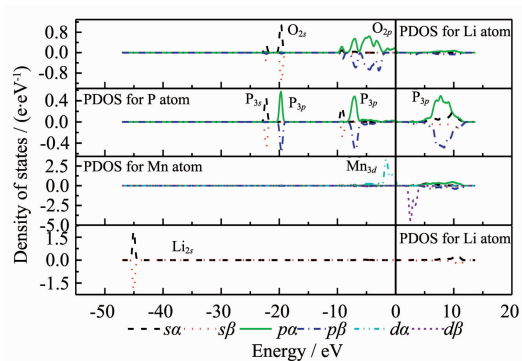
其中, E 表示能量的数值,而 k 表示布里渊区的波矢量, n 则表示能带结构图中的任意一个给定的能带。通过对 LiMnPO_4 和 MnPO_4 各体系的总态密度(Total Density of states, TDOS),按照各原子的贡献进行划分,可以得到各个原子的分波态密度(Partial Density of States, PDOS),可判断出能带结构图中某一能带的归属;通过观察能带分裂,可以进一步判断原子间是否成键,能带分裂越明显,说明成键越强;反之,则越小。通过各原子轨道峰位的重叠情况,可以判断出各原子轨道是否发生共振,从而是否形成共价键。图 3 为 MnPO_4 体系的总态密度(TDOS)图,图 4 为 MnPO_4 体系各原子的态密度图(PDOS)。

图 4 MnPO_4 体系中各元素的分波态密度(PDOS)图Fig.4 Partial density of states of all elements in MnPO_4 system

一性原理的方法对 Li_xMnPO_4 材料中的 Jahn-Teller 效应进行了深入的研究,他们发现在 LiMnPO_4 和 MnPO_4 中 Mn 的磁矩分别为 $4.647\mu_B$ 和 $3.822\mu_B$ ^[8],这与我们的计算非常吻合。但是他们对 Li_xMnPO_4 体系的分析和讨论主要侧重在 Jahn-Teller 效应对晶体结

表 2 $\text{Li}_x\text{MnPO}_4(x=0, 1)$ 中原子的磁矩Table 2 Magnetic moment values (μ_B) of all atoms in $\text{Li}_x\text{MnPO}_4(x=0, 1)$

	Mn	Li	P	O I	O II	O III	O IV
LiMnPO_4	4.78	-0.01	0.01	0.04	0.04	0.02	0.02
MnPO_4	3.84	-	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01

图 5 LiMnPO_4 体系的总态密度(TDOS)图Fig.5 Total density of states of LiMnPO_4 system图 6 LiMnPO_4 体系中各元素的分波态密度(PDOS)图Fig.6 Partial density of states of all elements in LiMnPO_4 system

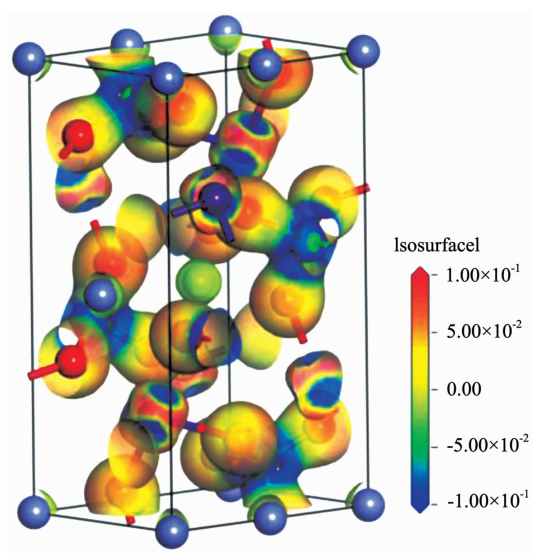
构畸变上,即 Li 离子脱嵌过程中晶格体积的变化主要归因于 MnPO_4 中 Mn^{3+} 离子的 Jahn-Teller 畸变所致^[8]。另外,根据各原子轨道峰位重叠的情况看,在能带为 $-5.5 \sim 3.1$ eV 间形成 $\text{Mn}3d\text{-O}2p$ 共价键;在 $-7.6 \sim -5.7$ eV 间形成 $\text{P}_{3p}\text{-O}_{2p}$ 共价键;在 $-9.4 \sim -1.5$ eV 间形成 $\text{P}_{3s}\text{-O}_{2p}$ 和 $\text{P}_{3p}\text{-O}_{2p}$ 共价键;在 $-19.3 \sim -18.7$ eV 间形成 $\text{P}_{3p}\text{-O}_{2s}$ 共价键;在 $-21.9 \sim -21.3$ eV 间形成 $\text{P}_{3s}\text{-O}_{2s}$ 共价键。图 5 为 LiMnPO_4 体系的态密度(DOS)图,图 6 为各 LiMnPO_4 体系各原子态分波态密度(PDOS)图。

从图 5 和 6 中可以看出, Mn 原子具有磁性,其

磁矩的数值为 $4.78\mu_B$,其余原子磁性近似为零(见表 2)。另外,可以看出 Li 原子的峰位不与其他任何原子的峰位重叠,证明了在 LiMnPO_4 体系中,锂是以离子形式存在的。而根据各峰位重叠的情况看,在能带为 $-5.1 \sim -4.5$ eV 间有 $\text{Mn}_{3d}\text{-O}_{2p}$ 共价键形成;在 $-8.2 \sim -6.7$ eV 间有 $\text{P}_{3p}\text{-O}_{2p}$ 共价键形成;在 $-9.8 \sim -9.0$ eV 间有 $\text{P}_{3s}\text{-O}_{2p}$ 共价键形成;在 $-19.9 \sim -19.5$ eV 间有 $\text{P}_{3p}\text{-O}_{2s}$ 共价键形成;在 $-22.6 \sim -22.2$ eV 间有 $\text{P}_{3s}\text{-O}_{2s}$ 共价键形成。此外,比较图 4 和图 6 中 Mn 原子的 PDOS 可以看出, LiMnPO_4 中 Mn 原子的 3d 轨道的峰位明显向左偏移,费米能级下的 3d 态密度峰的面积增加,这是由于放电过程中有电子从外电路进入正极,大部分电子所带电荷分布在 Mn 原子上所致,这与上文中布居分析的结果一致。与孤立的原子相比较,晶体中的原子由于形成共价键导致电荷(或电子)在三维空间中发生重新分布,因此空间中某些区域的电子密度得到增强,而有些区域的电子密度将被减弱。

为了表示电子密度在空间中的变化情况,图 7 给出了 LiMnPO_4 体系的差分电子密度图。其中标尺中的正值表示空间中电子密度增强的区域,而负值则表示空间中电子密度减弱的区域。

计算的结果表明,氧原子周围的区域(图 7 标尺中的正值)的电子密度明显得到增强,而 P 和 Mn 周期的区域(图 7 标尺中的负值)的电子密度明显减弱。因此氧为负离子,带负电荷,而 P 和 Mn 则为正离子。此外,由于 O 分别与 P 和 Mn 相邻,而且 O 周围的差分电子密度显示出了典型的 $2p$ 轨道特征,因此可以确认 $\text{O}2p$ 与 P 和 Mn 的轨道将发生有效重叠,并形成共价键。而 Mn 周围的差分电子密度则清楚的显示出 $\text{Mn}3d$ 轨道的特征,因此可以确认 Mn_{3d} 和 O_{2p} 之间能够有效地发生重叠并形成共价键,这与态密度的计算结果完全一致。对于 PO_4 四面体中心的 P 而言, P 的 $3s$ 和 $3p$ 轨道发生 sp^3 杂化,这使得 P 的 $3s$ 和 $3p$ 态具有很强的离域特征,这从态密度的计算结果可以得到证实,而差分电子密度的计算结构则进一步证实 P 不仅是正离子,而且其 sp^3

图7 LiMnPO_4 晶体的差分电子密度图Fig.7 Difference density of LiMnPO_4 crystal

杂化轨道确实与 O 的 $2p$ 轨道发生了有效的重叠,并形成了共价键。这些结果与布居及态密度分析结果一致。

尽管 LiMnPO_4 和 LiFePO_4 具有相同的空间群和相似的晶体结构,但由于 $\text{Fe}(3d^64s^2)$ 和 $\text{Mn}(3d^54s^2)$ 价电子层不同,这导致了两者的微观成键结构、热力学稳定性及电子特性有所不同,而电子结构的变化将对材料的电化学性质将产生深远的影响。根据正常价态的估算,若 Mn 和 Fe 都是 +2 价,则 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 分别是 d^6 和 d^5 构型。因此在 LiMnPO_4 体系中 Mn^{2+} 的低自旋构型将会导致系统产生 Jahn-Teller 畸变,正如欧阳楚英课题组^[8]的计算所证实的一样,而材料的结构畸变将使电池材料的循环性能变差。而对于 LiFePO_4 而言,低自旋构型可以使 Mn^{2+}O_6 保持理想八面体结构,这有利于增强体系的结构稳定性,并提高材料的循环性能。除此之外, Mn 和 Fe 最外层的电子数的差异也会导致 M-O(M=Mn 和 Fe)之间的化学键的强度发生改变。可以预期随着 $3d$ 层的电子数增加, M-O 之间的成键态逐渐被填充,在达到某个临界点之前 M-O 键的键强逐渐增强。因此, LiFePO_4 的热力学稳定性应该较 LiMnPO_4 更优,正如 Ceder 课题组^[7]通过第一性原理计算及相图的计算所证实的那样: MnPO_4 的分解温度确实较 FePO_4 低得多,这与 Chen 等^[14]的实验研究相一致。因此,采

用第一性原理的方法对电池材料的微观电子结构、电荷及成键特性进行讨论,可以发挥理论计算方法的优势^[15-16],这对揭示电池材料的结构和性能之间关系有重要作用,并且可以为后续的实验合成和材料的理论设计提供重要的依据。

参考文献:

- [1] CHANG Xiao-Yan(常晓燕), WANG Zhi-Xing(王志兴), LI Xin-Hai(李新海), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2004**,**20**:1249-1252
- [2] Doan T N L, Taniguchi I. *J. Power Sources*, **2011**,**196**:1399-1408
- [3] WANG Zhi-Xing(王志兴), LI Xiang-Qun(李向群), CHANG Xiao-Yan(常晓燕), et al. *Chinese Journal of Nonferrous Metals (Zhongguo Youse Jinshu Xuebao)*, **2008**,**18**:660-665
- [4] NIE Ping(聂平), SHEN Lai-Fa(申来法), CHEN Lin(陈琳), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2011**, **27**:2123-2128
- [5] Ceder G. *MRS Bull.*, **2010**,**35**:693-701
- [6] Wang L, Zhou F, Ceder G. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2008**,**11**:A94-A96
- [7] Ong S P, Jain A, Hautier G, et al. *Electrochem. Commun.*, **2010**,**12**:427-430
- [8] Nie Z X, Ouyang C Y, Chen J Z, et al. *Solid State Commun.*, **2010**,**150**:40-44
- [9] Gwon H, Seo D H, Kim S W, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2009**,**19**:3285-3292
- [10] Payne M C, Teter M P, Allan D C, et al. *Rev. Mod. Phys.*, **1992**,**64**:1045-1097
- [11] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, et al. *Phys. Rev. B*, **1992**,**46**:6671-6687
- [12] Perdew J P, Wang Y. *Phys. Rev. B*, **1992**,**45**:13244-13249
- [13] Wizen N, Behr G, Lipps F, et al. *J. Cryst. Growth*, **2009**,**311**:1273-1277
- [14] Chen G, Richardson T J. *J. Power Sources*, **2010**,**195**:1221-1224
- [15] YI Ting-Feng(伊廷锋), ZHU Yan-Rong(朱彦荣), ZHU Rong-Sun(诸荣孙), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**:1576-1581
- [16] HE Xi-Bing(何希兵), QI Lu(其鲁), WANG Yin-Jie(王银杰), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2003**, **19**:807-812