

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 20520131151609

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

二次电池电极材料的第一性原理计算研究

First Principles Computational Research of Electrode Materials
for Rechargeable Batteries

贺 心 怡

指导教师姓名: 赵金保 教授

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2016年 5月

论文答辩时间: 2016年 5月

学位授予日期: 2016年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2016年 5月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题（组）的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日：

摘 要

先进电极材料的设计和发展需要花费巨大的人力、财力和时间。为了加速对新型材料的研究过程,材料的理论计算与模拟得到了广泛的应用。第一性原理计算通过在原子水平对材料结构的模拟,可以精准的描述材料的结构信息,预测材料的基本性质。更重要的是,通过计算模拟与实验方法相结合,以及对计算模型的不断改进和完善,理论计算的可靠性和精度也会得到显著提高。电极材料的许多性质包括电压平台、结构稳定性、离子扩散性、能带结构、扩散能垒等现在都可以通过第一性原理计算方法进行模拟计算。

本论文主要通过理论计算结合实验来研究二次电池中一些储能材料的结构性质与电化学性能。具体包括以下三个部分:

(1) Cu_2S 和 CuS 材料在锂离子电池中具有不同的电化学反应性质。论文中通过理论计算得到了 Li/CuS 和 $\text{Li}/\text{Cu}_2\text{S}$ 电池中涉及到材料的结构信息,再通过能量计算模拟电池反应过程中的电压平台,并与实验中得到结果相对比,进一步验证并解释了 Li/CuS 和 $\text{Li}/\text{Cu}_2\text{S}$ 电池中的反应机理。论文中还计算了电极材料在电池反应中的结构变化和体积变化,证明并解释了材料的微观结构性质对电池性能的影响。为了研究 Cu_2S 材料在酯类电解液中的电化学性能,通过第一性原理计算了不同种酯类电解液分子的相关性质、多硫化物与电解液分子发生的反应机理以及反应过程中的能量变化,证明了在 $\text{Li}/\text{Cu}_2\text{S}$ 电池体系中,影响电池循环性能的主要是电解液中的环状酯类溶剂分子,这是由于环状酯类溶剂相比于链状酯类溶剂来说更不稳定,并且环状酯类溶剂更容易与电解液中的多硫化物发生反应,导致活性物质损失,电极材料结构遭到破坏,进而影响整个电池的循环性能。

(2) 第二部分工作内容中通过理论计算来研究锐钛矿型二氧化钛中氧空位的形成原因并且探讨其对电池性能的影响。实验中发现将锐钛矿型二氧化钛进行氢等离子体处理后,在材料中引入氧空位,将其应用于锂离子电池中进行性能测试发现氧空位的引入可以提高电池性能。本章还引入缺陷形成能的概念来计算 TiO_2 在不同环境中形成氧空位的难易程度,发现 TiO_2 在富钛环境中会更容易形成氧

空位，并且无论是在富钛还是富氧条件下，都是在材料的 2c-O 处更容易形成氧空位。实验中还计算了材料在形成氧空位前后的结构变化，发现在形成氧空位后材料中 Ti-O 键的平均键长变长，TiO₂ 中可用于嵌入和脱出锂离子的空隙变大，这说明氧空位的引入会改变材料的结构，从而使锂离子的嵌入反应更容易进行。实验中还计算了形成氧空位前后的电子结构变化，发现形成氧空位可以提高材料的电子导电性。

(3) 氧化石墨因其特殊的结构特征成为镁离子电池中潜在的嵌镁材料。镁离子在氧化石墨中的嵌入性能和氧化石墨中官能团的数量和种类有关。论文中通过理论计算研究了氧化石墨中镁离子的嵌入行为。发现氧化石墨中的羟基具有更大的位阻效应，相对于环氧基来说更有利于层间距的增加；而在只含环氧基的氧化石墨中，嵌入能更低，更有利于 Mg²⁺ 的嵌入，并且氧化石墨中的环氧基对增大 Mg²⁺ 的嵌入容量有重大意义。镁离子嵌入反应的发生需要有足够大的空隙，而计算结果表示随着石墨层层间距的增大，嵌入能逐渐降低，嵌入现象出现并越来越容易发生，并同时确定了适合 Mg²⁺ 嵌入的最小层间距为 3.62 Å。

关键词：锂离子电池；二氧化钛；金属硫化物；理论计算；氧化石墨

Abstract

The large scale commercialization of advanced energy technologies depends on the development of several advanced energy materials. And it takes a lot of money and time to develop novel energy materials. First principles computation and modeling refers to the use of quantum mechanics to determine structure or property of materials. Ab initio computation methods are best known for precise control of structures at the atomic level, constituting perhaps the most powerful tool to predict structures, and with computational quantum mechanics, many ground state properties can be accurately predicted prior to synthesis. More importantly, the reliability and accuracy of the computational approaches can be significantly improved if experimental information is well integrated to provide realistic models for computation. Experiments and computation are complementary in nature. Many intrinsic properties of electrode materials, including voltages, structure stability, lithium diffusivity, band structure, and electronic hopping barriers can now be computed accurately with first-principles computation methods.

Our work has studied the electrochemical performance of several advanced energy materials such as TiO_2 and sulfide copper compounds based on conversion reaction and graphite oxide in magnesium ion battery. The content mainly includes the following three parts.

(1) Cu_2S and CuS have different electrochemical performance in Lithium ion battery. Through first principle computation the structure information of materials in Li/CuS and $\text{Li}/\text{Cu}_2\text{S}$ system was calculated, and then through the energy computation we can get the theoretical voltage platform in Li/CuS system. Comparing this computation results with examination results, the reaction mechanism of Li/CuS system was verified. We also calculated the structure change and volume change in this Li/CuS battery, and the relevance between material's structure and battery performance was investigated. In order to study the performance of Cu_2S in different carbonate-based

electrolytes, the ground state properties and reaction mechanism of six different kinds of electrolytes were calculated. The calculation results showed the cyclic carbonate solvent might be the main reason related to the poor cycling stability of Cu_2S electrodes in the carbonate-based electrolyte. Comparing with linear carbonate, cyclic carbonate solvents have more unstable chemical performance, the to dissolution of sulfide species in cyclic electrolyte will cause loss of active material.

(2) An enhanced hydrogenation process via hydrogen plasma processing was used to prepare H- TiO_2 as anode for lithium ion batteries. This progress introduced oxygen defect into anatase TiO_2 (101). With first principle computation, the defect properties of anatase TiO_2 and the influence caused by oxygen defect were investigated. Defect formation energies were calculated and the results showed the 2c-O site is the most proper site to introduce oxygen defect, the results also showed that Ti-rich environment is more favorable for the formation of oxygen defect. Through computation of structure change and electrical structure change before and after defect formation, the influence factor on lithium intercalation performance was studied. Oxygen defects at TiO_2 (101) have enlarged the Ti-O bond length which is more favorable for the intercalation of Li^+ , the oxygen defect have also changed the electrical structure of TiO_2 and make it more electrically conductive.

(3) Expanded graphite oxide (GO) has recently received a great deal of attention as a proper magnesium ion battery material due to its superior characteristics. The magnesium ion intercalation behavior of GO strongly depends on the amounts and ratios of different functional groups. We study the effects of functional groups on the magnetization process of graphite GO using first principle calculations. It was found that the hydroxyl groups are more critical in enlarging the interlayer spacing and the epoxide group are more critical in enhancing magnesium ion intercalation behavior and specific capacity. And through theoretical simulation, it indicates that Mg ions cannot intercalate into graphite with an interlayer spacing less than 3.62 Å.

Keywords: Lithium battery ; TiO_2 ; metallic sulfide ; DFT ; graphite oxide

目 录

第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 第一性原理计算在电极材料设计和模拟中的应用	2
1.2.1 锂离子电池中的基本工作原理	3
1.2.2 第一性原理计算在正极材料设计中的应用	6
1.2.3 第一性原理计算在负极材料设计中的应用	7
1.3 铜硫化合物的特点及研究现状	8
1.3.1 金属硫化物的研究背景	8
1.3.2 铜硫化合物的研究现状	10
1.4 二氧化钛负极材料的特点和研究现状	12
1.4.1 二氧化钛的结构特征	12
1.4.2 影响二氧化钛负极材料性能的主要因素	13
1.5 镁离子电池嵌镁材料的特点和研究现状	16
1.5.1 钴类嵌镁材料	17
1.5.2 钒类嵌镁材料	18
1.5.3 钼类嵌镁材料	19
1.6 本论文研究目的与设想	20
1.7 参考文献	22
第二章 理论及计算方法简介	30
2.1 第一性原理	30
2.2 密度泛函理论	32
2.2.1 Hohenberg-Kohn 定理	32
2.2.2 Kohn-Sham 方程	33
2.2.3 局域密度近似 (LDA)	34
2.2.4 广义梯度近似 (GGA)	35
2.3 赝势平面波计算方法	35
2.4 计算软件介绍	37
2.4.1 VASP 软件包	37
2.4.2 CASTEP 软件包	37
2.5 参考文献	39
第三章 铜硫化合物电化学性能的理论计算	41

3.1 引言	41
3.2 本章工作内容	41
3.3 计算方法与过程	42
3.4 铜硫化化合物的电化学性能与结构计算	42
3.5 铜硫化物电解液体系的相关计算与分析	48
3.6 本章小结	54
3.7 参考文献	55
第四章 锐钛矿型 TiO₂ (101) 面氧空位计算及其对锂离子电池性能影响	57
4.1 引言	57
4.2 本章工作内容	57
4.3 计算方法与物理模型	58
4.4 计算结果与分析	59
4.4.1 锐钛矿型二氧化钛表面氧缺陷的几何结构	59
4.4.2 空位形成能的计算	62
4.4.3 氧空位对锂离子电池性能的影响及原因	64
4.5 本章小结	69
第五章 镁离子在氧化石墨中嵌入性能的第一性原理计算	72
5.1 前言	72
5.2 本章主要内容	73
5.3 计算方法和理论模型	73
5.4 氧化石墨中官能团比例和种类对层间距的影响	76
5.5 镁离子在石墨中嵌入性能的计算	79
5.5.1 Mg ²⁺ 在氧化石墨中吸附位点	79
5.5.2 Mg ²⁺ 嵌入石墨层的最小层间距	81
5.5.3 氧化石墨官能团数量和种类对嵌镁行为的影响	83
5.6 本章小结	85
5.7 参考文献	86
论文总结与展望	88
攻读硕士学位期间发表文章	91
致谢	92

Contents

Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Foreword.....	1
1.2 The application of first principle computation	2
1.2.1 Basic principle for lithium battery	3
1.2.2 The application of first principle computation for designing cathode	6
1.2.3 The application of first principle computation for designing anode.....	7
1.3 Research process of metallic sulfide.....	8
1.3.1 Research background of metallic sulfides	8
1.3.2 Research process of metallic sulfides	10
1.4 Research process of titanium dioxide.....	12
1.4.1 Crystal structure of titanium dioxide	12
1.4.2 Factors affecting TiO ₂ -based LIB performance	13
1.5 Research process of Mg-ion insertion material for Mg-ion batteries.....	16
1.5.1 Cobalt-based materials.....	17
1.5.2 Vanadium-based materials	18
1.5.3 Molybdenum-based materials	19
1.6 Purpose of this thesis research and ideas.....	20
Chapter 2 Introduction to theory and calculation methods	30
2.1 The first principle theory	30
2.2 Density function theory	32
2.2.1 Hohenberg-Kohn rule	32
2.2.2 Kohn-Sham equation	33
2.2.3 Local density approximation (LDA)	34
2.2.4 Generalized gradient approxima (GGA)	34
2.3 Pseudo potential method	35

2.4 Introduction of Computation Software	37
2.4.1 VASP packge.....	37
2.4.2 CASTEP packge	37
Chapter 3 Computation of copper sulfide material	41
3.1 Introduction	41
3.2 Working content of this chapter	41
3.3 Theoretical calculation	42
3.4 Electrochemical performance of copper sulfide	42
3.5 The computation of properties of electrolyte in Li/Cu₂S system	48
3.6 Chapter summary	54
Chapter 4 The computation of oxgen defect on anatase TiO₂ (101)	57
4.1 Introduction	57
4.2 Working content of this chapter	57
4.3 Theoretical calculation and structure model	58
4.4 Results and discussion	59
4.4.1 The structure of oxgen defect on anatase TiO ₂ (101).....	59
4.4.2 The defect formation energy	62
4.4.3 The effect of oxgen defect for lithium performance	64
4.5 Chapter summary	69
Chapter 5 The computation of graphite oxide as anode material for Magnesium ion battery	72
5.1 Introduction	72
5.2 Working content of this chapter	73
5.3 Theoretical calculation and structure model	73
5.4 The function group and layer soacing of graphite oxide	76
5.5 The insertion performance of Mg²⁺ in graphite oxide	79
5.5.1 The adsorption site of Mg ²⁺ on graphite oxide.....	79
5.5.2 The interlayer spacing of graphite	81

5.5.3 The amount and type of function groups in graphite oxide that affect magnesium insertion performance	83
5.6 Chapter summary	85
Conclusion and prospect	88
Papers Published.....	91
Acknowledgement.....	92

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 绪论

1.1 引言

现代社会的城市化和工业化主要依赖着化石能源等不可再生能源的使用。然而科学技术的迅速发展也带来了一系列问题，化石能源的数量在不断减少，自然环境也在承受着巨大的压力。能源危机在中国尤其严重，仅在 2015 年中国就消费了 28 亿吨的煤燃料和 4.9 亿吨的天然气。现在中国是世界上第二大的天然气进口国并且极有可能在将来成为世界上最大的天然气进口地。中国在能源使用上需要保证每年 4% 的增长率才能保证经济的持续发展。因此发展先进的、无污染的可再生能源已经成为现代社会发展的重要问题^[1-5]。

一些新型能源例如二次电池和超级电容器、燃料电池、太阳能电池等都是非常有竞争力的候选技术，得到了科学界和工业界的广泛关注。然而这些先进的能源技术距离大规模的工业生产和商品化仍然有一定的距离。在众多新型能源技术中，二次电池可以将化学能源转换为电能，并且相比于传统化石能源来说有更高的能源转换率和利用率。随着便携电子设备的使用范围越来越广，人们对二次电池的要求也越来越高，低成本、安全性高、便携性高的可充电二次电池技术在不断的发展。在众多二次电池中，锂离子电池主要通过锂离子在正极材料和负极材料之间的嵌入和脱出反应来完成能量的存储和转换。锂离子电池相对于其它二次电池来说有更少的副反应，并且具有寿命长、能量密度大、自放电效应小、无污染等优点^[6-8]，锂离子电池已经应用于全球市场的移动电子设备上长达几十年。随着混合动力电动汽车和电动汽车技术的不断发展，储能设备在能量密度、安全性、价格、使用寿命上的性能需要得到进一步提高。因此如何发展新型稳定的电池材料也成为了发展新型可充电电池中的一个重要问题^[9-12]。

1.2 第一性原理计算在电极材料设计和模拟中的应用

传统的二次电池主要由正极材料、负极材料、隔膜、电解液等组成。这些材料的微观性质影响着整个电池的整体性能。理想的电极材料应该具有寿命长、重量轻、能量密度高、安全性高、价格低、环境友好等特点。而在真实电池体系中，由于参与电化学反应的大多数电极材料使用效率有限，材料的实际容量密度都远小于理论值^[13,14]。电池反应中的极化作用、离子在电池中的低扩散速度以及电极材料较低的导电性都可能导致这一现象。而电极材料在金属离子嵌入脱出过程中的结构稳定性也可以影响电池的充放电深度。

先进电极材料的设计和发展主要分为三个步骤，首先需要确定材料所要达到的基本要求，第二步需要通过筛选合适的化合物来找到目标材料，最后需要将目标材料发展成可以进行普遍使用的商用材料。在进行目标材料的筛选时，研究人员需要首先通过筛选已知或者可能存在但是还未被合成出来的化合物，来预测其可能的性质，再通过实验来具体研究所筛选化合物的具体性质。然而材料的发现到实际应用需要花费巨大的人力、财力和时间。为了加速对新型材料的研究过程，对于材料的理论计算与模拟得到了广泛的使用。随着计算机技术的飞速发展，对电池体系中电化学反应的模拟以及电极材料的性能计算也到了越来越广泛的使用。

电池反应中涉及到多个物理过程和化学过程。电池中的活性物质发生氧化还原反应从而将化学能转化为电能。电池中反应发生的时间和规模也各不相同，既有在材料本体中发生的电子转移和质量转移，也有在多相材料中发生的结构变化和相转移，还有在电极和电解液的交界处发生的界面反应。所有的这些反应过程都决定着电池的性能：能量密度、倍率性能、循环寿命、安全性能等。电池体系就像一个生态系统，其中离子的转移和电子的传输影响着体系中材料的结构变化、缺陷的产生、相变的发生，而这些变化也都会影响着整个电池的性能。

以锂离子电池为例，锂离子电池中的锂离子在正极材料和负极材料中发生嵌入和脱嵌反应，从而将化学能转变成电能。而其中各项材料的性质也会影响整个电池体系的各项性能。

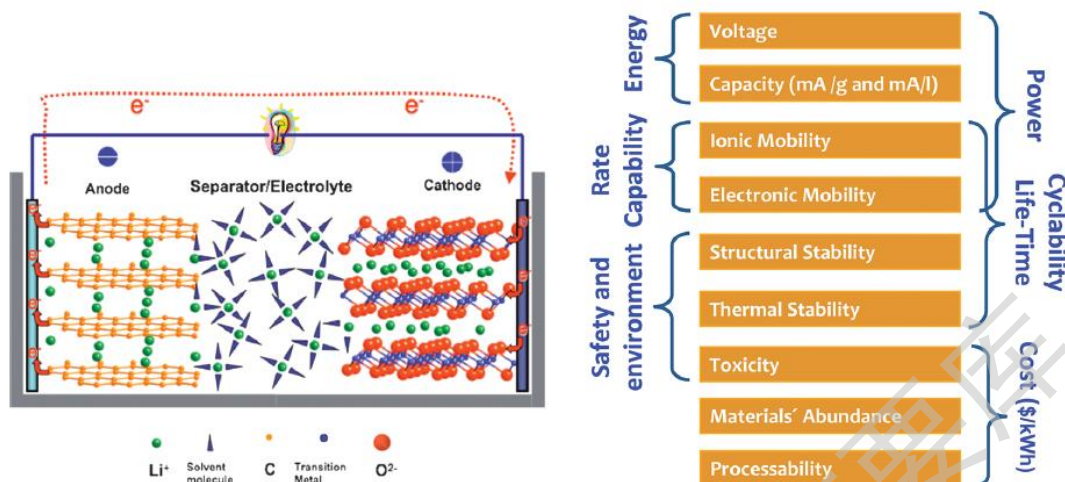


图 1.1 锂离子电池反应示意图以及电池中各项参数对电池性能影响^[1]

Figure 1.1 Schematics of a lithium ion electrochemical cell and the relevant parameters of Li battery electrode materials in relation to battery characteristics^[1].

其中材料的电压和容量会影响电池的储能性能，材料中的离子迁移率和电子迁移率会影响电池的倍率性能。材料的结构稳定性、热力学稳定性以及材料的毒性会影响电池的安全性和环保性，与此同时也会影响电池的循环寿命。而电池材料的来源是否丰富以及材料的加工性能也影响着电池价格。

第一性原理计算通过量子化学原理来模拟材料的结构和性能。第一性原理计算通过在原子水平对材料结构的模拟，可以精准地描述材料的结构信息，预测材料的基本性质。更重要的是，通过计算模拟与实验方法相结合，以及对计算模型的不断改进和完善，理论计算的可靠性和精度也会得到显著提高。电极材料的许多性质包括电压平台、结构稳定性、离子扩散性、能带结构、扩散能垒等都可以通过第一性原理计算方法进行模拟计算。而在预测材料的热稳定性以及材料表面性质方面，第一性原理计算也得到了很大的进展。在过去的几十年中，在材料设计与合成上，无数理论计算与实验相结合的事例极大的促进了高性能电极材料的发展^[13-16]。

1.2.1 锂离子电池中的基本工作原理

在锂离子电池的放电过程中，电池中的锂离子从负极材料（以石墨为例）向正极材料（以 LiMO_2 为例）转移，而在充电过程中，这个过程则相反。如图 1.2

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库