

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级

学号: 19820141152964

UDC

廈門大學

碩 士 學 位 論 文

碱金属离子电池正极材料  $\text{MoF}_6$  的计算模拟研究

Computational simulation research on  
alkali-ion battery cathode  $\text{MoF}_6$

郑炎亭

指导教师姓名: 吴顺情教授

专业名称: 凝聚态物理

论文提交日期: 2017 年 月

论文答辩时间: 2017 年 月

学位授予日期: 年 月

答辩委员会主席:

评 阅 人:

2017 年 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

## 摘要

锂离子电池因其高能量密度、高电极电位、稳定的循环性能以及环保友好性等显著优势，成为了备受关注的理想化学电池。而锂离子电池巨大的成功，也使得钠离子电池及其电极材料的研究在近年来得到了广泛关注。钼的氟化物有望利用其多个氧化还原电对的特性来实现多电子可逆交换，从而实现锂/钠离子电池更高的可逆比容量。同时由于“诱导效应”的影响，强电负性的氟元素可显著提高过渡金属的氧化还原电位，从而提高电池的工作电压。基于这些方面的因素来看， $\text{MoF}_6$ 有望为一类新颖的锂/钠离子电池正极材料。

本文基于键价力场模型 (Bond Valence-based force field model) 构造相互作用势，勘探材料结构中的势能曲面以寻找适合钠/锂离子嵌入的空间位置，并结合第一性原理计算，探究了  $\text{MoF}_6$  材料在离子嵌入过程中的结构演化及其内在机理。针对两种不同的  $\text{MoF}_6$  实验结构 ( $Im-3m$ ,  $Pnma$ )，我们预测了不同钠/锂含量下的  $\text{A}_x\text{MoF}_6-Im-3m$ 、 $\text{A}_x\text{MoF}_6-Pnma$  结构 ( $A=\text{Na}$ ,  $\text{Li}$ )，研究了不同碱金属离子含量情况下的中间相稳定性，并通过键长变化和键角变化分析，探究  $\text{MoF}_6$  八面体的形变与碱金属离子含量及结构稳定性等方面的关系。结果表明， $\text{MoF}_6$  八面体对结构的稳定性有明显的影响，扭曲程度越低的结构能量越低； $\text{MoF}_6$  无论在嵌钠还是嵌锂的过程中表现出较小的体积变化和高电压，表明其具有成为钠/锂离子电池正极材料潜力。本文对于金属氟化物  $\text{MoF}_6$  的嵌钠/锂过程的研究，为多价态金属氟化物作为正极材料的实验和理论研究提供了重要的参考价值。

**关键词：** 键价力场； $\text{MoF}_6$ ；碱金属离子电池；正极材料；结构预测

## Abstract

Due to its high energy density, high electrode potential, good cycle performance and environmentally friendliness, lithium-ion battery has received considerable attention as an ideal chemical battery. The great success of the lithium-ion battery, making the research of sodium ion battery and corresponding electrode material have also gained a wide range of attention in recent years. Molybdenum fluoride is expected to use its multiple redox pairs to achieve multi-electron reversible exchange, thereby achieving sodium / lithium ion battery higher reversible specific capacity. At the same time, due to the "induced effect", fluorine element is a strong electronegativity expected to significantly improve the potential of transition metal, thereby enhancing the battery operating voltage. Considering the above factors,  $\text{MoF}_6$  is expected to be a novel cathode material for lithium / sodium ion batteries.

Based on the Bond Valence-based force field model, we construct the interaction potentials and explore the potential energy surfaces in the  $\text{MoF}_6$  structures to find the suitable intercalation positions for the sodium / lithium ions. Combined with the first principles calculations, the structural evolution and the internal mechanism of the material during the intercalation process are investigated. In two different  $\text{MoF}_6$  experimental structures (*Im-3m*, *Pnma*), the  $\text{A}_x\text{MoF}_6$  structures with different Na / Li contents are predicted. The relationship between the formation energy, the voltage and the Na / Li content  $x$  is studied. The results show that  $\text{MoF}_6$  octahedra have significant effects on the stability of the structure. The structure with lower distortion shows to be more energetically stable. Considering the relatively small volume change during the intercalation process and high voltage,  $\text{MoF}_6$  could be a potential cathode material for both sodium ion and lithium ion

batteries. The investigation on the intercalation process of polyvalent metal fluoride  $\text{MoF}_6$  would provide important insights for the experimental and theoretical research of polyvalent metal fluoride as cathode material.

**Key words:** Bond Valence-based force field;  $\text{MoF}_6$ ; Alkali-ion battery; Cathode; Structure prediction

厦门大学博硕士学位论文摘要

# 目录

<b>第一章 绪论</b> .....	1
<b>1.1 碱金属离子电池简介</b> .....	2
1.1.1 锂离子电池.....	2
1.1.2 钠离子电池.....	4
1.1.3 离子电池的工作原理.....	5
<b>1.2 正极材料</b> .....	7
1.2.1 多电子反应正极材料.....	8
1.2.2 金属氟化物.....	9
<b>1.3 论文框架</b> .....	12
参考文献.....	12
<b>第二章 理论计算方法</b> .....	17
<b>2.1 键价理论</b> .....	17
2.1.1 键价理论的定理和规则.....	20
2.1.2 键价与键长的相互关系.....	22
2.1.3 键价力场模型.....	23
2.1.4 基于键价力场模型的结构预测方法.....	25
<b>2.2 密度泛函理论</b> .....	27
2.2.1 Hartree-Fock 近似 .....	27
2.2.2 Hohenberg-Kohn 定理.....	28
2.2.3 Kohn-Sham 方程 .....	29
2.2.4 交换关联泛函.....	30
<b>2.3 VASP 简介</b> .....	31
参考文献 .....	32
<b>第三章 碱金属离子电池正极材料 MoF<sub>6</sub> 的计算模拟研究</b> .....	36

3.1 引言	36
3.2 计算方法	37
3.3 结果与讨论	39
3.3.1 结构演化	39
3.3.2 嵌钠过程结构稳定性与结构特性	45
3.3.3 嵌锂过程结构稳定性与结构特性	48
3.3.4 平均电压	52
3.4 结论	53
参考文献	54
<b>第四章 结论和展望</b>	<b>57</b>
<b>附录 本人硕士期间发表论文情况</b>	<b>59</b>
致谢	60



# Contents

<b>Chapter 1. Introduction</b> .....	1
<b>1.1 Brief introduction of alkali metal ion batteries</b> .....	2
1.1.1 Lithium batteries .....	2
1.1.2 Sodium batteries.....	4
1.1.3 Working principles of ion batteries .....	5
<b>1.2 Cathode material</b> .....	7
1.2.1 Multi-electron reaction cathode material .....	8
1.2.2 Metal fluoride cathode material .....	9
<b>1.3 Thesis structure</b> .....	12
<b>References</b> .....	12
<b>Chapter 2. Theoretical calculation method</b> .....	17
<b>2.1 Bond valence theory</b> .....	17
2.1.1 Theorem and rules of bond valence theory.....	20
2.1.2 Relationship between bond valence and bond length .....	22
2.1.3 Bond valence-based force field model.....	23
2.1.4 Structural prediction method base on BV-based force field model .....	25
<b>2.2 Density function theory</b> .....	27
2.2.1 Hartree-Fock approximation.....	27
2.2.2 Hohenberg-Kohn theorem .....	28
2.2.3 Kohn-Sham equations .....	29
2.2.4 Exchange-correlation functionals .....	30
<b>2.3 Brief introduction of VASP</b> .....	31
<b>References</b> .....	32
<b>Chapter 3. Computational simulation research on alkali-ion battery cathode MoF<sub>6</sub></b> .....	36

<b>3.1 Introduction</b> .....	36
<b>3.2 Calculation method</b> .....	37
<b>3.3 Results and discussion</b> .....	39
3.3.1 Structural evolutions .....	39
3.3.2 Structural stability and properties during Na intercalation process .....	45
3.3.3 Structural stability and properties during Li intercalation process .....	48
3.3.4 Average voltages .....	52
<b>3.4 Conclusions</b> .....	53
<b>References</b> .....	54
<b>Chapter 4. Summary and outlook</b> .....	57
<b>Appendix publication list</b> .....	59
<b>Acknowledgements</b> .....	60

## 第一章 绪论

能源支持着人类的社会生活，为人类从事各种生产提供驱动力，在国民经济中，能源占据着独特的地位，甚至可以认为代表了人类社会经济的发展水平。然而随着经济的发展，日益紧缺的燃料资源与骤升的能源需求之间不可调和的矛盾随之而来，夹带其中的环境问题也逐渐成为人类面临的又一大难题。传统化石燃料的使用不可避免的带来了  $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{NO}_x$  等有害物质，这也迫使人们不得不探索新型能源，尤其是清洁的可再生能源。然而清洁能源（如太阳能、风能、潮汐能等）的使用，同样也带来了其他问题，例如由于它们对天气、地理环境的依赖，无法提供稳定的能量供应。为了解决这些问题，需要引进额外的能量存储装置。在这个领域中，电池是最有希望的系统之一。化学电池，例如锂离子电池（Lithium-Ion Battery, LIB）、燃料电池、镍氢电池、铅酸电池等已经引起了研究热潮。由于锂离子电池具有较高的能量密度和电极电位，稳定的循环性能以及环保无污染等显著优势，在过去几十年是众所公认并且寄予厚望的理想化学电池。目前，不仅手机、笔记本电脑、相机等便携式电器领域所用的电池已被锂离子电池占据，更大规模的应用，譬如电动汽车、电网、潜艇、航天等领域也随着电池技术的发展开始使用锂离子电池。更长的使用时间和更稳定的循环性能也成为人们关注的焦点，因此人们研究锂离子电池的主要方向在于开发新型的高倍率性能、高能量密度的电极材料，以此获得性能强大、价格低廉的新型锂离子电池。然而也应该注意到，锂离子电池最大的局限在于锂资源本身，因此在发展锂离子电池技术的同时，人们也在非锂离子电池领域寻找替代锂的可行方案。与锂相比之下，地球上的钠资源十分丰富，不仅分布广泛，而且形式多样易于人们回收，并且钠和锂同属第一主族，无论是物理性质还是化学性质都十分的相似，因此基于锂离子电池的电池技术可以较为简单地推广到钠离子电池。但钠离子电池有其固有的问题，其一是钠离子的电离电位比锂离子更低<sup>1</sup>，所以钠电池的工作电压更低，从而降低了能量密度。此外，相比锂离子，钠离子更重且更大，导致其在循环期间固体电极内的扩散更缓慢与更大的体积膨胀<sup>2</sup>。但是，事实上对钠离子电池的研究主要希望其能

在大规模储能应用领域有所发展，而钠离子电池的这两个问题在该领域不会造成很大的困扰。

研究新型电极材料过程中需要确定大量参数（例如合成温度、冷却/升温时间、压强等），以及通过繁琐的实验进行一系列合成、表征和测试。随着计算机科学的高速发展，大型计算机的发展为电极材料领域的研究提供了强大的工具，减轻了材料实验研究的工作量，极大地提高了科研效率。高性能的并行计算、新算法的改进以及理论方法的突破，都使得高精度的模拟计算成为了可能。基于密度泛函理论的第一性原理计算方法如今已经广泛的应用于各个领域，通过这一方法，人们不但可以计算模拟获得已知材料的化学性质和物理性质，还可以用来预测未知材料的其他性能。因此，这一理论方法已经被普遍应用于电池领域的材料研发。

在本章中，我们将首先简要介绍锂离子电池及钠离子电池的简要背景；随后以锂离子电池为例介绍碱金属离子电池的原理；最后，我们将介绍正极材料，以及多电子反应材料与氟化物作为正极材料的潜力。

## 1.1 碱金属离子电池简介

### 1.1.1 锂离子电池

最早的一个电池由意大利的物理学家 Alessandro Volta 基于 Luigi Galvani 关于“动物电”的研究结果<sup>3</sup>在 1800 年发明，这开启了电池发展的大门，后人为了纪念这个革命性的工作将电压的单位以伏特（Voltage）命名。最初的“伏安电桩”对于早期电化学实验至关重要，为理解本领域的基础铺平了道路，纯碱金属的合成也是通过由伏安电池驱动的电解实验实现的<sup>4</sup>。随后出现的 Leclanche 电池，也就是今天的锌碳电池的前身，被用于电报站和早期电话，这也是人类社会的第一个商业电池。随着 19 世纪中叶发电机的发明，人们需要可充电的存储系统，由 Gaston Plante 的铅酸电池<sup>5</sup>首先实现。有趣的是，内燃机和电动发动机在 19 世纪末的时候在汽车中竞争了一段时间<sup>6</sup>，不幸的是，随着在 20 世纪初发现的更多可用的石油储备和更舒适的汽油车发展，电动汽车很快

就被内燃机超越并停产。尽管如此，铅酸电池仍然作为汽油动力汽车作为启动电池的关键部分，使其成为上个世纪最成功的二次电池。随着便携式消费电子（蜂窝电话、摄像机、便携式计算机等）的发展，铅酸电池不再适合这样的应用，人们需要更高能量密度的电池，电池领域在 20 世纪末又再次迎来变革。

最早的锂电池研究可以追溯到 1912 年 G.N. Lewis 的工作，但是直到 20 世纪 50 年代，Harris 提出采用有机电解液为电解质<sup>7</sup>，才真正意义上的开启了锂一次电池研究，到了 20 世纪 70 年代初期，这项研究开始在民用和军用领域被使用。锂一次电池的成功也激发了人们对可以循环使用的锂二次电池研究，但是由于负极材料的锂金属产生的锂枝晶，使得其具有重大的安全隐患。因为在反复充电过程中，锂电池负极表面容易出现不均匀沉淀从而产生锂枝晶，越来越长的锂枝晶会穿透正负极间的隔膜，这将导致电池短路从而带来各种危险<sup>8</sup>，这一问题限制了锂二次电池的发展。为了解决锂二次电池存在的安全性，在 70 年代末法国科学家 Agarwa 提出了两种方案：一种方案是利用固态电解质制备全固态的锂二次电池；另一个方案是将负极材料替换为含有锂离子的材料，并保证这种材料在低电压条件下允许锂离子从电极中可逆的脱嵌。第二个系统在于使用两种开放结构的材料作为电极，充电过程中，其中一端插层化合物作为锂离子源，锂离子从源移动到接收端，放电过程则相反，这是锂离子电池最初被称为“摇椅电池”的原因，有时也被称为“不含锂金属的可再充电电池”。Mizushima 等人在 1980 年首次提出并通过实验验证了  $\text{LiCoO}_2$  作为锂离子电池正极材料的可行性<sup>9</sup>。两年后，Agarwal 和 Yazami<sup>10,11</sup> 发现石墨中的锂离子可以快速且可逆的脱嵌，提出用嵌入化合物作为正负极的电池<sup>12,13</sup>，其本质上是利用了锂离子的浓度差，至此，锂离子电池正式登上历史舞台。锂离子电池和锂电池的工作原理相似，最大不同之处在于负极材料，碳的层状结构保证了锂离子嵌入的可逆性，同时避免了产生锂枝晶，提高了循环性能和安全等级。90 年代，索尼公司实现了锂离子电池商业化，贝尔公司也首次采用 PVDF 工艺研制出聚合物锂离子电池<sup>14,15</sup>。作为我们日常生活的一部分，LIB 在过去 25 年里不断改进，已经吸引了巨大的研究关注。而由于 LIB 巨大的成功，其他电池系统（如钠/镁离子电池）也已经吸引越来越多的研究者，并且在这些领域已经取得

了一些成果<sup>16,17</sup>。

### 1.1.2 钠离子电池

如今，随着锂离子电池巨大的成功和大型发电站对储能系统的需求增加，钠离子电池也越来越吸引了人们的关注。钠离子电池研究的第一个转折点是在2000年，Stevens和Dahn报道了可逆容量为 $300 \text{ mAh g}^{-1}$ 的钠离子电池<sup>18</sup>，其负极材料使用了硬碳。虽然在当时电池的循环性能还不够令人满意，但是这已经与类石墨的碳中嵌入锂离子的容量十分接近。如今硬碳已经作为很有潜力的钠离子电池负极材料被广泛的研究。第二个重大的发现是，Okada和他的合作者报道了 $\text{NaFeO}_2$ 基于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ 氧化还原对表现出电化学活性<sup>19</sup>，这个发现的重要性如同锂离子电池领域发现了重要的电极材料 $\text{LiCoO}_2$ 。 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ 氧化还原对是钠离子电池系统独有的化学反应，从未在 $\text{LiFeO}_2$ 系统中发现，而如何利用 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ 氧化还原对是未来实现高能量和高成本效益的钠离子电池的重要研究课题。

钠离子电池变得如此重要，除了材料丰度是一个简单明了的因素，还有许多内在的原因。虽然直接比较锂金属和钠金属电极，钠金属电极在可逆容量（质量比容量和体积比容量）有明显的劣势。但是这个差距在离子电池中缩小，比较同样是层状氧化物晶体结构的 $\text{LiCoO}_2$ 和 $\text{NaCoO}_2$ ，考虑发生钴离子（ $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 氧化还原）的单电子氧化还原时，计算得到的 $\text{LiCoO}_2$ 和 $\text{NaCoO}_2$ 的理论容量分别为 $274 \text{ mAh g}^{-1}$ 和 $235 \text{ mAh g}^{-1}$ ，从结果上看，两者的可逆容量仅相差14%。这样的结果并不难理解，由于锂和钠金属的摩尔体积（锂原子为 $21.3 \text{ \AA}^3$ ，钠原子为 $39.3 \text{ \AA}^3$ ；体积差 $\Delta V = 18 \text{ \AA}^3$ ）差异很大，锂金属的体积容量相比于钠金属的体积容量要大得多，但换成 $\text{LiCoO}_2$ 和 $\text{NaCoO}_2$ 相比，体积容量比的差异就要小许多，因为每个分子式的 $\text{LiCoO}_2$ 摩尔体积为 $32.3 \text{ \AA}^3$ ， $\text{NaCoO}_2$ 为 $37.3 \text{ \AA}^3$ ，体积差 $\Delta V = 5 \text{ \AA}^3$ 。<sup>24</sup>

另外，由于钠离子较大的离子半径，促使人们设计更灵活的材料结构。过渡金属离子通常被人们认为有较大的离子半径，可以有足够的空间容纳钠离子，

因此，可以很容易以堆叠方式制备出不同的过渡金属层状氧化物（如 Sc-Ni），以期能成为钠离子电池的电极。除了氧化物之外，在已知的多种聚阴离子化合物晶体结构中都发现钠系统的结构化学性质比起锂系统更为复杂。值得注意的是，有许多天然含钠离子的矿物结构已经记录在数据库中，并且在热力学平衡的条件下这些结构也很容易制备。事实上现在许多锂离子电池的结构是以含有钠离子的结构作为前驱体，通过  $\text{Na}^+$  和  $\text{Li}^+$  的交换获得新的嵌锂材料<sup>20</sup>。

较大的离子半径的另一个好处是在极性溶液中更弱的去溶剂化能，这已经通过  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$  和  $\text{Mg}^{2+}$  与不同的非质子极性溶剂组成的系统中理论的证明<sup>21</sup>。同是一价阳离子，更小的锂离子周围具有更高的电荷密度，因此，通过从溶剂化的极性分子中共享更多的电子，使得锂离子能量稳定，故  $\text{Li}^+$  被分类为相对强的路易斯酸，也正是因此，锂离子比钠离子有更高的去溶剂能。而由于去溶剂化能对电解液界面的碱金属离子插入过程的动力学有很大的影响<sup>22,23</sup>，所以相对较低的去溶剂能有助于设计大功率电池。同样，第一性原理计算的结果也表明，与  $\text{LiCoO}_2$  中的  $\text{Li}^+$  相比， $\text{NaCoO}_2$  中的  $\text{Na}^+$  扩散活化能相对较小<sup>1</sup>。

最后，与  $\text{Li}^+$  基电解质相比， $\text{Na}^+$  基电解质的高离子电导率也有利于提高电池性能<sup>25</sup>。 $\text{NaClO}_4$  和  $\text{LiClO}_4$  的摩尔电导率研究表明， $\text{NaClO}_4$  溶液与非质子溶剂的粘度较低，电导率较高（10% ~ 20%）。这些事实可能也与钠和锂在非质子溶剂中不同的溶剂化能和溶剂化态有关。

可预见的未来，无论是电动汽车的发展、新型能源（太阳能，潮汐能，风能等）的能量存储，都可以发现电池应用的广阔前景<sup>26</sup>。

### 1.1.3 离子电池的工作原理

通常我们说的锂离子电池并不包含金属锂，指的是仅使用含有锂离子组分的电池。电池中的电解质必须是良好离子的导体同时是电子的绝缘体，锂离子通过电解质从一个电极移动到另一个电极。为了更具体的介绍锂离子电池充放电反应，下面将以  $\text{Li}_x\text{CoO}_2/\text{LiPF}_6\text{-EC-DMC}/\text{Li}_x\text{C}_6$  为例，过程如图 1.1 所示。

一个新电池处于放电状态，即在低电势。因此，在初始状态下，正极框架

充满了  $\text{Li}^+$  离子（如  $\text{LiCoO}_2$ ），而负极则不需要有锂源（如石墨碳）。LIB 工作过程中涉及了离子、电子传输，其氧化还原过程如下。在充电过程中，锂离子由正极（ $\text{LiCoO}_2$ ）脱出，穿过电解质迁移至负极（C），同时电子通过外部电路从电源注入直接完成循环；在该过程中，正电极被氧化损失  $x$  个电子（ $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ），并且负电极捕获  $x$  个电子（ $\text{Li}_x\text{C}_6$ ）。放电过程与上述相反。

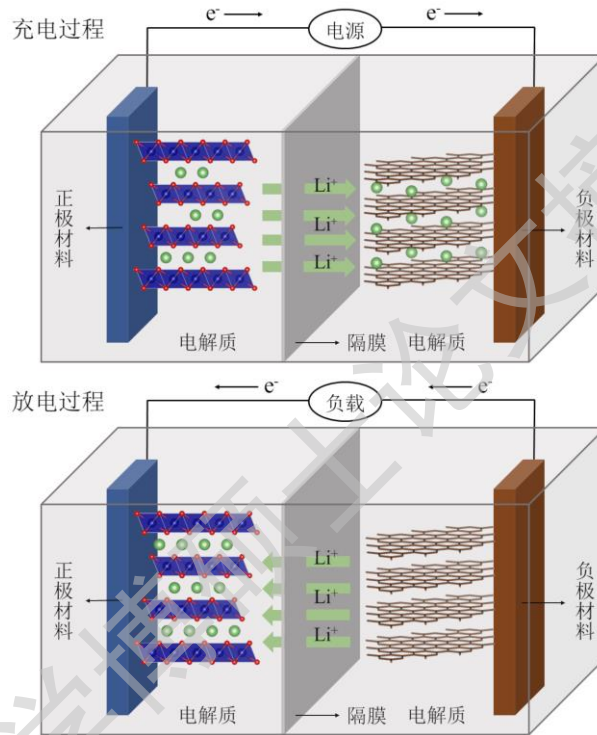
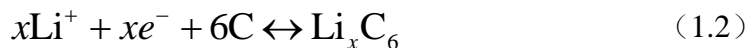
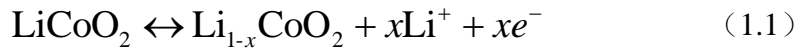
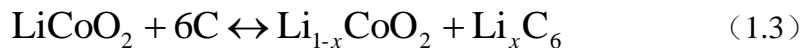


图 1.1 锂离子电池的工作原理

对于由  $\text{LiCoO}_2$  作为正极和类石墨碳作为负极制成的 LIB，充放电的化学反应过程如下所示：



其中向右的箭头表示充电过程，向左的箭头表示放电过程。整个过程的电池化学反应式可以表示为：



需要注意的是由于电极化学势之间的巨大差异  $[\mu(\text{LiCoO}_2) - \mu(\text{C})]$ ， $\text{LiCoO}_2/\text{C}$



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](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库