



电池材料案例合集 **Battery materials**

Tri-I Biotech (Shanghai), Ltd. 💮 www.tri-ibiotech.com 👋 86-21-32504385

目录

正极材料	1
负极材料	
中舠氏卫中舠注	70
电胜顺及电胜权	





MedeA 在电池材料领域之正极材料中的应用

锂电池材料 Li₂O 力场开发及性质研究

—力学性质、热性质、输运性质

1. 研究背景

当今,锂电池作为新能源材料在很多领域中都具有极为广泛的应用,比如微电子设备、 电动汽车、航空航天、军事设备等。为了加快新电池材料的开发设计周期,必须要理论与实 验相结合,运用可靠的计算模拟工具实现多尺度理论研究支撑实验工作。Li₂O 是锂离子电 池中的一种基本氧化物材料,因此,对Li₂O 中 Li 离子的扩散行为、热性能和输运性质等的 研究极为重要。但是,在关于 Li₂O 的分子动力学研究中,仍旧缺少可靠的基础力场参数, 而在此案例中,先确定了适合于 Li₂O 的力场参数,然后利用此力场对 Li₂O 进行了理论计算 研究。

在本案例中,开发 MedeA 软件的原厂美国 Materials Design 公司与日本 Toyota Central Research and Development Laboratories 从理论和实验两个角度联合研究了 Li₂O 这一新电池 材料的特性。其中,作者首先采用 MedeA–VASP 模块中的从头分子动力学确定了 Li₂O 的力 场参数,开发了适用于用 Li₂O 电池材料的力场;然后,采用新开发的力场 AICl3,结合 MedeA–LAMMPS、MedeA–Mechanical Thermal (MT)、MedeA–LAMMPS-Diffusion 模 块对此体系的机械性能和扩散性质做了系统地研究。研究表明,AICl3 力场能够通过设置较 少参数项就达到预测热性能的目的,且具有足够的精确度。具体结果如下:

2. AICl3 力场参数计算

作者采用 MedeA-VASP 模块中的 GGA-PBEsol 泛函优化 Li₂O 晶胞,然后通过 Supercell Builder 超晶胞建模工具创建(Li₂O)₁₆ 超晶胞。接着,采用 MedeA-VASP 模块中的从头分子 动力学对超晶胞模型进行 NVE 系综计算。由 NVE 计算得到的总能需要进行偏移校对,而 此总能偏移量又与重要力场参数 Li 离子的有效电荷具有一定的对应关系。







图 2 Li 离子有效电荷随总能偏移量变化关系



图一为计算得到的熔点与总能偏移量之间的关系,得到线性关系后作者根据实验中确定的 Li₂O 熔点确定最终总能偏移量(-2.47 eV/atom)。图二为总能偏移量与 Li 离子有效电荷 之间的线性关系,作者由总能偏移量确定 Li 离子的有效电荷(0.79 | e |)。Li 离子有效电荷的改变将对整个体系的排斥作用项参数产生影响。

表一为经过熔点校正的力场(AICl3)和 FIT-GGA(由 Oda 等人的实验数据确定)力场 参数对比。采用 AICl3 力场 NPT 系综下的模拟结果如下:较低温度显示为晶体状态,较高 温度显示为熔化状态。

Parameter	FIT-GGA	AIC13
$\overline{q_{\mathrm{Li}}\left(\left e\right \right)}$	0.9064	0.790 909
$q_0 = -2qq_{Li}(e)$	-1.8128	-1.581818
$A_{\text{Li}=0}$ (eV)	633.8	1425.4833
$\rho_{\text{Li}=0}$ (Å)	0.291 238	0.236 303
$C_{\text{Li-O}} (\text{eV Å}^6)$	7.482	0.0
$A_{O=O}$ (eV)	1331.4	0.0
ρ_{O-O} (Å)	0.140 158	0.3 (not used)
$C_{O-O}(eV Å^6)$	67.608	0.0
rms (eV atom ⁻¹)		0.007
max. dev. $(eV \operatorname{atom}^{-1})$		0.016

表 1 Li₂O 力场参数(通过熔点校正)

3. AIC13 力场测试分析

源 资 科 技

Biotech(Shanghai) Ltd.

图 3显示了 AICl3 力场中 Li、O 原子间的相互作用。Li-O 排斥作用的范围在 2 Å 以下, 这与 Li₂O 固体中 Li-O 平衡的距离 1.99 Å 十分吻合。

图 4 中实线为 VASP 从头分子动力学计算结果, 虚线为基于分子力学采用 AICl3 力场的 计算结果,可以发现两者十分一致。这说明 AICl3 力场中的有效电荷与 VASP 计算得到的 Bader Charge 也具有非常高的吻合度。图 5 表明由 AICl3 力场计算的结果比由 FIT-GGA 力 场计算的结果与 VASP 的计算结果更接近。







图 4 (Li₂O)₁₆超晶胞于 1000 K 下分别采用 VASP 和 AICl3 计算得到的能量超曲面



图 5 从(Li₂O)₁₆超晶胞中移走一个 Li 离子,将体系中其他原子均固定,计算其于 3000K 下 Li 离子空穴附近的能量超曲面。分别采用 VASP、FIT-GGA 和 AICl3 力场计算

由图 3、图 4 和图 5 的结果表明,作者新开发的 AICl3 力场对于 Li₂O 电池材料体系更合适。

4. 由 AICl3 力场计算的 Li₂O 理化性质

4.1 晶格常数和力学性质

作者通过四种不同的方法计算了 Li₂O 的晶格常数,包括量子力学(MedeA-VASP 模块) 和分子力学(MedeA-LAMMPS 模块采用 FIT-GGA、AIM 和 AICl3 三种力场);通过 MedeA-MT 模块计算了体系的力学性质。具体结果如表 2。结果表明,计算得到的晶格常 数都比实验值小;密度比实验值大;对于弹性常数和弹性模量,AICl3 与 FIT-GGA 的计算 结果相似;但对于熔点,只有 AICl3 力场的计算结果在误差范围内。



表 2 Li₂O 材料实验及计算性质。结构参数由 MedeA-VASP 计算。弹性系数、熔点由

	FIT-GGA	DFT		AIM	AI	C13	
Property	[15]	[15]	PBEsol	[12]	$T = 0 \mathrm{K}$	$T = 300 \mathrm{K}$	Expt.
Lattice param. (Å)	4.566	4.563	4.597	4.607	4.543	4.577	4.610 [27]-4.628 [28]
Density (g cm ⁻³)	2.085	2.089	2.043	2.030	2.117	2.071	2.002-2.026
Elastic coeff.(GPa)							
<i>C</i> ₁₁	208 (208)	212	207	202	195	185	217
C_{12}	59 (59)	16	22	19	70	61	24
C_{44}	57 (57)	61	58	59	63	60	68
Bulk mod.(GPa)	109 (109)	81	84	80	111	103	88
Shear mod.(GPa)	(64)		70		63	62	
Young's mod.	182	209	163		159	154	185
(GPa)	(160)						
Melting temp. (K)	2050 (1660)			~1900	1715 ± 5		1711 ± 5

MedeA-LAMMPS 中的 FIT-GGA 力场计算

4.2 热膨胀

资科技

otech(Shanghai) Ltd.

接着,作者采用 MedeA-LAMMPS 模块基于 AICl3 力场计算了 Li₂O 材料的热膨胀行为。 图 6 呈现了密度描述为温度的函数,很好的说明了此材料的热膨胀行为。在 T = 0 K 时, 由 AICl3 力场计算的密度介于第一性 PBEsol 泛函和 LDA 泛函结果之间;在 T_c = 1200 K 时, 密度明显减小,这是由于次晶格位的 Li 离子发生预熔 (pre-melting)现象造成的,此时, Li 离子液会呈现一定的无序性;在 T_{melt} = 1711K 时,材料密度减小了约 12%,并随着温度 的升高以线性关系下降。



图 6 Li₂O 的密度同温度的对应关系图。实心点表示了采用三种不同的 DFT 泛函。其中,PBEsol 泛函最接近 0 K 下的实验值







图 7 由 AICl3 力场(虚线)计算得到的热膨胀曲线与实验值(符号)的对比图。

图 7 为通过 AICl3 力场计算的热膨胀ΔL/L₀曲线同实验值的对比。结果表明,AICl3 力场同实验值具有很好的拟合度。在 T = 700 K 时,计算得到的热膨胀效果比实验平均值略高; 在 T > 1100 K 时,实验值与计算值的斜率都有明显增加。

图 8 显示了热膨胀系数关于温度的函数曲线,同样为基于 AICl3 力场计算值与实验值的 对比结果。从低温到 900 K 的升温过程中,热膨胀系数随着温度的升高而升高,与实验值充 分吻合。在 1711 K 熔点附近,热膨胀系数的斜率与 900 K 到 1200 K 的斜率相同,而比 900 K 以下的斜率要大,说明在较高温度的液相中,热膨胀的效果更强。



图 8 计算与实验的热膨胀系数关于温度的函数。(1)、(2)分别为实验值。T = 1200 K 的 峰体现了次晶格位置的 Li 离子在超离子导体中的预熔现象。



4.3 扩散

然后,作者又通过 MedeA-LAMMPS-Diffusion 研究了三种不同 Li₂O 体系的扩散系数 关于温度的函数变化曲线:无空穴、5×5×5 的 (Li₂O)₅₀₀超晶胞;含有 0.4 %Li 空穴和 0.2 %O 空穴的超晶胞模型(Li₂O)₄₉₉;以及含有 2 %Li 空穴和 1 %O 空穴的超晶胞模型 (Li₂O)₄₉₅。



图 9 扩散系数关于温度的函数曲线(计算和实验结果对比)

图 9 表明,当温度升高时,Li离子的扩散速率加快。同 Oda 开发的 FIT-GGA 力场计算 结果相比,AICl3 计算得到的扩散系数更接近实验结果。此外,随着Li离子空穴浓度的增 大,其扩散系数也更大,这与 Oda 的计算结果和实验结果完全一致。当温度达到 1100 K 以 上时,体系中空穴对其扩散行为的影响减小,这与次晶格位Li离子的预熔现象有关。

为了更加清楚地了解的次晶格位 Li 离子的预熔问题,作者又进一步分别分析了 Li 离子和 O 离子关于温度的扩散行为,计算了不同温度下的均方位移。如图 10 所示。





通过 Li 和 O 离子的 MSD 均方根位移的变化可知, Li 离子在 900-1000 K 时开始扩散, 并在 1200 K 时达到热扩散系数的峰值,同图 8 的结果完全吻合,这充分说明了液态 Li 的形成。不同的是,O离子始终保持在晶格原来的位置,即使到了熔点 1711 K 也不发生变化。





5. 结论

本案例中,Materials Design 公司通过第一性计算数据的校正,开发了适用于研究 Li₂O 材料的新力场 AIC13。经过与 Toyata 开发实验室获得的实验数据对比,AIC13 在计算 Li₂O 热性质上,比其他力场与实验值具有更高的匹配度。同时,作者采用 MedeA 中多个模块基 于 AICl3 力场对 Li₂O 电池材料的力学、热膨胀、扩散、融化等性质进行了系统研究,均得 到了与实验值十分吻合的结果。因此,通过 MedeA 计算及性质预测模块的结合,能够帮助 预测锂电池材料的多种热性质,从而缩短其开发设计周期。

参考文献: (对应标准案例5)

R. Asahi, C. M. Freeman, P. Saxe, E. Wimmer, Thermal expansion, diffusion and melting of Li_2O using a compact forcefield derived from ab initio molecular dynamics, Modeling and Simulation in Materials Science and Engineering, 2014, 22: 075009

使用 MedeA 模块:

- Welcome to MedeA Bundle
- MedeA VASP
- MedeA LAMMPS
- MedeA Forcefields
- MedeA MT
- MedeA LAMMPS-Diffusion





MedeA 在电池材料领域之正极材料中的应用

Mg²⁺/Li⁺双阳离子在 Mo₆S₈ 中输运性质理论研究

1. 研究背景

存储系统(ESSs)要求安全性高、成本低,21世纪初,Mg可充电电池使用 Mg 作为电 池阳极,其被认为是 ESSs 最佳候选材料之一。首先,与其它多价金属阳极相比,Mg 具有 较大理论容量(重量容量:2205mAhg⁻¹;体积容量:3833mAh cm⁻³),其具有负标准还原电 位(-2.36V,与标准氢电极相比较)、高能量密度。插入 Mg²⁺的 Chevrel Phase (CP) Mo₆S₈ 体系在可充电 Mg 电池发展中是最基本的体系。本案例中,作者采用实验结合理论方法,系 统研究了 Mo₆S₈ 结构中双阳离子输运性质。作者重点考虑了五种不同扩散路径在 Mo₆S₈ 中 每个离子位点,同时计算了 Li⁺、Mg²⁺、Mg²⁺/Li⁺双阳离子扩散能垒。

2. 建模与计算方法

作者通过 Welcome to MedeA Bundle 中 InfoMaticA 搜索了 Mo₆S₈结构,并通过 Supercell Builder 创建超晶胞,随后采用 MedeA-VASP 模块中采用密度泛函,对体系进行结构优化, 泛函 GGA-PBE, 赝势采用 Mo_sv, S, Li_sv, Mg_sv, 截断能 520 eV; 体系 k 点采用 4x4x4 (k-spacing = 0.2Å⁻¹)进行计算,能量收敛精度 10⁻⁵ eV,力收敛精度 0.01 eV Å⁻¹。过渡态搜 索采用 MedeA-TSS 模块中的 NEB 方法研究不同阳离子在体系中的的迁移能垒,力收敛标 准-0.05 eV Å⁻¹。

3. 结果与讨论

3.1 结构模型

作者采用 MedeA-VASP 模块优化 M₃₆(Mo₆S₈)₃ 超晶胞结构(其中 M 为 Mg 的插入位), 见图 1a,其中,8个S原子围绕6个 Mo 原子构成八面体。图 1b 为五种典型扩散路径,路 径1是内环扩散;路径2从一个内环扩散到另一内环途径两个外环位点;路径3是两个对立 外环位点的外环扩散;路径3i是路径3的一个绕行;路径4是两个相邻外环位点短距离(~ 1.2Å)的外环扩散。



图 1 (a) M₃₆(Mo₆S₈)₃ 超晶胞,其中 M 是插入点,紫色是 Mo,黄色是 S; (b) M₃₆(Mo₆S₈)₃ 超晶胞中五种 典型扩散路径,内环位点是绿色,外环位点是红色



3.2 扩散路径分析

作者采用 MedeA-TSS 模块中的 NEB 方法分别搜索了 Li⁺和 Mg²⁺在 CP 中的 5 中反应路 径,并计算了每条路径的能垒,见表 1。路径 1 (内环扩散) Li⁺在 Li₃(Mo₆S₈)₃ 中扩散能垒仅 0.006-0.009 eV, Mg²⁺在 Mg₃(Mo₆S₈)₃ 中扩散能垒为 0.04-0.13 eV,结果表明室温下的内环扩 散几乎是无障碍进行,除了 Mg²⁺可能需要少量搅动。阳离子沿着路径 2 或 3 运动,由于离 子间静电斥力,同时会有另一个阳离子在内环自发运动。

path	$\operatorname{Li}_{x}(\operatorname{Mo}_{6}S_{8})_{3}$	$Mg_x(Mo_6S_8)_3$
1	0.006-0.009	0.04-0.13
2	0.43	0.51
3	0.21	0.77
3 <i>i</i>	0.25	0.32
4	0.08	N/A

表 1 Li⁺、Mg²⁺离子扩散能垒(x=3)

作者采用 MedeA-VASP 模块优化 Li₄(Mo₆S₈)₃ 及 Mg₄(Mo₆S₈)₃ 体系结构,并采用 NEB 方法计算扩散路径,见图 2。图 2b 和 2e 是 Li₄(Mo₆S₈)₃ 及 Mg₄(Mo₆S₈)₃ 扩散路径 3 及它们各 自运动轨迹。Mg²⁺有 2 个电荷,受到一侧相互作用及另一侧已存在离子影响,完成输运需要 克服较高能垒(0.77 eV)。作者通过计算发现 Li⁺在路径 3 和 3i 中易于扩散,而 Mg²⁺更易在 路径 3i 中进行扩散。



图 2 (a) G₁(Mo₆S₈)₃(G=Li 或 Mg)扩散路径 2 能垒, (d)运动轨迹; (b) G₄(Mo₆S₈)₃(G=Li 或 Mg)扩散路径 3 能垒, (e)运动轨迹; (c) Li₃₊(Mo₆S₈)₃和 Li₁Mg₂(Mo₆S₈)₃扩散路径 3i, (f)运动轨迹

作者为了进一步研究 Mo₆S₈客体离子扩散性质,通过电化学方法扫描了不同速率下 Mg²⁺ (Mg 电池)及 Mg²⁺/Li⁺共插入/反插入 (Mg 混合电池)伏安图,并计算了相应活化能 Ea,



见表 2。实验与理论计算表明,内环扩散中用 Li+取代 Mg2+插入/反插入, Ea 会有交较大提高。

	Mg ²⁺ di	ffusion	Mg ²⁺ /Li ⁺	diffusion
peak	cathodic	anodic	cathodic	anodic
a/a'	0.60	0.73	0.24	0.32
b/b′	0.34	0.31	0.18	0.21
c/c′	N/A	N/A	0.55	0.75

表 2 Mg²⁺、Mg²⁺/Li⁺扩散中活化能 Ea(eV mol⁻¹)

4. 结论

综上,作者通过第一性原理结合电化学方法研究了 Mo₆S₈ 中客体离子扩散性质,通过计 算发现每条路径中 Li⁺扩散能垒低于 Mg²⁺,这意味着 Mg²⁺插入后可能会造成输运迟缓或缺 陷问题,解决以上问题可引入双阳离子插入。作者通过第一性原理对 Mo₆S₈ 中客体离子扩散 性质研究,对进一步探索双盐混合电池系统,特别是扩散动力学提供深入见解,为进一步优 化 Mg²⁺/Li⁺双阳离子插入/反插入实验提供理论指导。

参考文献: (对应标准案例-38)

Jae-Hyun Cho, Jung Hoon Ha, June Gunn Lee, Chang-Sam Kim, Byung Won Cho, Kwang-Bum Kim, and Kyung Yoon Chung: Systematic Investigation into Mg2+/Li+ Dual-Cation Transport in Chevrel Phases Using Computational and Experimental Approaches. J. Am. Chem. Soc. 2017,121,12617-12623.

使用 MedeA 模块:

- Welcome to MedeA Bundle
- MedeA-VASP
- MedeA-TSS





MedeA 在电池材料领域之正极材料中的应用

FePO4多形体热力学稳定性及压力性质研究

关键词: FePO4、热力学性质、力学性质、MedeA VASP、DFT

1. 研究背景

为了满足市场对可持续性锂离子电池需求,需要研究者进一步开发新型电极材料。橄榄石结构(LiFePO4)具有优越的电化学性能、良好的热稳定性、高能量密度和较高的比容(170mAh/g or C/g),引起人们关注。本案例中,作者通过第一性原理系统研究了FePO4多形体的结构,重点分析体系的电子性质、热力学和力学性质,电子性质中重点研究电子态密度,分析体系带隙和电导率;力学性质重点分析弹性性质,同时压力影响也被考虑。

2. 建模与计算方法

作者通过 Welcome to MedeA Bundle 中的 InfoMaticA 搜索 FePO4 结构,选取 brlinite、 heterosite、HP、orthorhombic 及 monoclinic 构型。随后采用 MedeA-VASP 模块中采用密度 泛函 DFT+U(U=5.5eV; J=1eV)的方法,对不同构型进行结构优化,采用 PAW 赝势,截 断能 500eV;计算 FePO4 中 berlinite、heterosite 及 orthorhpmbic 构型 K 点设置采用 4x6x6; monoclinic、HP 构型 K 点采用 6x6x6。接着采用 MedeA-Phonon 模块分析不同构型声子色 散曲线。

3. 结果与讨论

3.1 FePO4 结构及热力学分析

作者采用 MedeA-VASP 模块对不同 FePO₄ 构型(见图 1)进行优化,并分析不同压力 下生成热ΔHf,生成热与各构型之间关系见图 2。研究发现低压下 berlinte 相最稳定, ΔHf 值最低;随着压力增大,HP 相逐渐趋于稳定,而 Orthorhombic、heterosite、monoclinic 构型 均处于亚稳态。







图 1 FePO4 结构: (a)berlinite; (b)heterosite; (c)HP; (d)orthorhombic; (e)monoclinic



图 2 0-10Gpa 下压力 FePO4结构生成热

3.2 力学性质及电子性质

接着作者采用 MedeA-MT 模块计算了 FePO₄ 不同构型的力学性质,见表 1。从表 1 中可知,除了 trigonal berlinite 构型外,所有的正交晶体和单斜晶体的独立弹性常数都是正值,并且满足稳定性的必要条件(机械稳定性条件)。DFT+U 计算表明,HP 构型体积和杨氏模量较大,硬度和刚度高于 FePO₄ 其他晶型; berlinite 和 orthorhombic 晶型体积和杨氏模量最低,说明硬度和刚度也最小。Berlinite 和 monoclinic 具有延展性,其他晶型具有脆性。

表 1 FePO4 不同构型力学性质





	Berlinite (P3 ₁ 21)	Heterosite (Pnma)	Orthorhombic (Pbca)	Monoclinic (P21/c)	HP (Cmcm)
a (Å)	5.11 (5.1) ^a	9.87 (9.8) ^b	8.78 (8.7) ^c	5.56 (5.5)°	5.26 (5.5) ^d
b		5.82 (5.8) ^b	9.23 (9.2)°	7.49 (7.5) ^c	7.85 (7.8) ^d
c	11.4 (11.3) ^a	4.82 (4.8) ^b	9.54 (9.4)°	8.11 (8.1) ^c	6.34 (6.3) ^d
V (Å ³)	257.2 (252.3) ^a	277.2 (271.7) ^b	773.3 (752.3) ^c	335.8 (328.5)°	261.8 (257.1) ^d
ΔH_f (kJ/mol)	-871.34 (-1267.56)°	- 856.54 (-1279.23)°	- 870.27	-867.76	- 854.00
C _{ii} (GPa)					
C11	70.00	251.33 (175.9) ^f	49.00	145.50	249.68
C12	24.75	61.50 (29.6) ^f	43.92	84.58	66.67
C13	40.25	88.67 (54.0) ^f	0.92	90.58	28.08
C14	- 9.50				
C15				21.08	
C22		242.05 (153.6) ^f	96.17	132.17	186.53
C23		43.33 (19.6) ^f	25.42	56.50	44.58
C25				6.92	
C33	92.00	204.69 (135.0) ⁶	35.33	148.17	144.01
C35				13.08	
C44	29.50	73.33 (38.8) ^f	16.67	57.33	90.00
C46				9.50	
C55		95.00 (47.5) ^f	16.00	47.00	61.33
C66		89.67 (55.6) ^f	22.67	38.33	73.67
C'	22.62	94.92 (73.2) ^f	2.54	30.46	91.52
B _H	47.8	71.9 (73.6) ^f	26.7	96.1	92.5
GH	23.1	57.7 (51.4) ^f	16.5	38.7	72.8
EH	59.6	136.5 (125.0) ^f	40.8	102.5	173.1
(B/G) _H	2.04	1.25 (1.4)	1.62	2.48	1.27

随后作者分析了 FePO₄ 不同构型的电子态密度,见图 3。DOS 图可知,与 Fe 的贡献主要是 3d 轨道; O、P 主要是 2p 轨道; Fe 3d 轨道主要分布在费米能级附近,而 O、P 2p 轨道贡献比较小。所有构型中 Fe 3d 轨道都有低自旋峰值,这表明电导率是由铁原子的反铁磁性造成的。



图 3 不同 FePO4 构型 DOS 图: (a)berlinite; (b)heterosite; (c)orthorhombic; (d)monoclinic; (e)HP



3.3 声子性质分析

作者采用 MedeA-Phonon 模块进一步分析 FePO₄ 不同构型。声子色散曲线见图 4。从 图 4a 中可知, berlinite 构型在高对称点 $\Gamma(0 \ 0 \ 0), L(\frac{1}{2} \ 0 \ 2)$ 及 Z(1 ½ ½) 处有负频率;与 berlinite 构型相似, orthorhombic 构型(图 4c)和 monoclinic(图 4d)在布里渊区沿高对称 方向也有软模(负频率)。



图 4 不同 FePO₄构型声子色散曲线: (a)berlinite; (b)heterosite; (c)orthorhombic; (d)monoclinic;

(e)HP

(e)

4. 总结与展望

本案例中,作者通过第一性原理分析了 FePO₄ 不同构型结构、力学及声子性质。FePO₄ berlinite 晶型在压力高达 4GPa 下,体系最稳定;在压力超过 4GPa, HP 晶型更稳定;而





heterosite、orthorhombic 及 monoclinic 晶型在整个压力范围内呈亚稳态。声子色散曲线研 究表明, HP 和 heterosite 晶型在 q→0 处振动稳定,与弹性常数一致。本案例的研究具有 非常重要的科学意义,有助于进一步研究 FePO4 应用于锂电池中。

参考文献: (对应标准案例-47)

N. L. Lethole, H. R. Chauke, P. E. Ngoepe. Thermodynamic stability and pressure dependence of FePO4 polymorphs. Computational and Theorical Chemistry 1155(2019) 67-74

使用 MedeA 模块:

- Welcome to MedeA Bundle
- MedeA-VASP
- MedeA-MT
- MedeA-Phonon





MedeA 在电池材料领域之正极材料中的应用

钠离子电池: β-type NaMn_{1-x}Al_xO₂

实验与理论研究

关键词: 铝掺杂、钠离子电池、β-type、MedeA VASP、MedeA-TSS

1. 研究背景

室温钠离子电池(SIBs)可替代高成本锂离子电池(LIBs),钠离子电池 可用于电动汽车(EVs)、可再生能源大规模存储(ESS)和智能电网,其最吸 引人的是丰富的资源、低成本和环境友好性。为了寻找合适的 SIBs 材料,人们 进行了大量研究。电化学研究中关注最多的一类正极材料是钠过渡金属氧化物 NaxMO₂(M=Mn,Co,Cr,Fe and V)和 Na_x[M1_xM2_(1-x)]O₂(M1和M2是不同的过 渡金属)。本案例中,作者先通过实验合成了β-type NaMn_{0.96}Al_{0.04}O₂,随后基于 密度泛函理论(DFT)研究了AI掺杂后 NaMn_{0.96}Al_{0.04}O₂ 晶格参数变化,并进一 步分析 Na 在β-type NaMn_{0.875}Al_{0.125}O₂中扩散路径。

2. 建模与计算方法

作者通过 MedeA Environment 中的 InfoMaticA 搜索了空间群为 Pmmn 的 NaMnO₂结构,随后采用 Builders Supercell 创建 2x2x3 超胞,采用 Substitution 进行 AI 掺杂。接着,作者采用 MedeA-VASP 模块中 DFT 方法对 各结构进行优化,截断能选取 520 eV,K 点选取 4x4x4,体系驰豫中保持自旋 极化;计算了不同结构的晶格掺杂;并进一步采用 MedeA-Transition State Search 模块研究 Na 在β-typeNaMn₀₈₇₅Al_{0.125}O₂中扩散路径。





3. 结果与讨论

3.1 结构性质

作者采用气相色谱法合成了β-type NaAl_xMn_{1-x}O₂(x=0,0.04,0.11), 并采用 MedeA-VASP 模块各结构进行优化。表 1 列出了 NaAl_xMn_{1-x}O₂(x=0,0.04,0.11)晶 格参数实验值及 DFT 计算值。从表中可知, 随着 AI 的参数, 晶格参数 a 略有减 小, 而 b 和 c 增加。

Samples		a (Å)	b (Å)	с (Å)	Vol (Å ³)
NaMnO ₂	DFT	2.9272	4.2971	6.31489	79.43
	Experiment	4.7763	2.8570	6.3047	86.03
NaMn _{0.96} Al _{0.04} O ₂	DFT	2.8814	4.8363	6.3702	88.77
	Experiment	4.7767	2.8481	6.3142	86.04
NaMn _{0.875} Al _{0.125} O ₂	DFT	2.8730	4.88133	6.3589	89.17
(Exp:	Experiment	4.7862	2.8582	6.3147	86.38
NaMn _{0.89} Al _{0.11} O ₂)					

表1 NaMn1-xAlxO2(x=0, 0.04, 0.125)晶格参数

3.2 电子性质

作者采用 MedeA-VASP 模块分析 NaAl_xMn_{1-x}O₂ (x=0,0.04,0.11) 电子性 质, DOS 见图 1。从图中可知, Mn 离子位于八面体, 被 6 个氧离子包围, 因 此 Mn 的 3d 轨道分裂为 t_{29} 和 e_{9} 。由于 Mn³⁺中的 $(t_{2g})^{-3}(e_g)^{1}$ 价带中缺下自旋 态, Al 以相同价态取代 Mn³⁺。Al 掺杂降低了带隙, 促使 Mn 3d 轨道 t_{29} 低自旋 态。







图 1 DOS 及结构: (a,a')NaMnO₂; (b,b')NaMn_{0.96}Al_{0.04}O₂; (c,c')NaMn_{0.875}Al_{0.124}O₂ 接着作者采用 MedeA-Transition State Search 模块分析了 Na 在

NaMn_{0.875}Al_{0.125}O₂中扩散路径,见图 2。结合表 1 及图 1 中 NaAl_xMn₁. xO₂(x=0,0.04,0.11)体积及键长变化,可知 NaAl_xMn_{1-x}O₂(x=0,0.04,0.11)结构总体积 增加,有助于钠离子自由扩散,而不会产生明显的畸变。体积增加是由 Mn-O 键长增加造成的。





图 2 NaMn0.875Al0.125O2 中 Na 扩散路径

4. 总结与展望

本案例中,作者实验结合第一性原理研究了 AI 掺杂后 NaAl_xMn₁₋

xO₂(x=0,0.04,0.11)晶格参数变化,并进一步分析 Na 在 NaMn_{0.875}Al_{0.125}O₂ 中扩散路 径。Al 掺杂后的 NaAl_xMn_{1-x}O₂(x=0,0.04,0.11)具有较高的电容量和速率。本案例 的研究具有非常重要的科学意义,此方法可用于其他过渡或非过渡材料在正极 材料中掺杂,以获得较高的电化学性能的研究。为日后进一步分析钠离子电池 材料打下了坚实的基础。

参考文献: (对应标准案例-57)

Debasis Nayak. et. al. Aluminum substituted β-type NaMn1-xAlxO2: A stable and enhanced electrochemical kinetic sodium-ion battery cathode. Journal of Power Sources 438 (2019) 227025

使用MedeA模块:

- MedeA Environment
- MedeA-VASP
- MedeA-Transition State Search



阳离子和聚阴离子共掺杂协同改善富锂锰基正极材料的 电化学性能

关键词:锂电、正极材料、阴阳离子共掺杂、充电调节、DFT

1. 案例背景

锂离子电池作为一种新型的绿色储能电池,已经广泛应用于手机、笔记本电脑和电动汽 车等领域。其中,正极材料作为锂离子电池的关键组成部分,它既决定着电池的能量密度, 又影响着其价格的高低。富锂锰基层状正极材料 xLi₂MnO₃·(1-x)LiTMO₂ (LRM)(TM=Ni, Co, Mn, etc. 0 < x < 1)由于其低成本、比容量高(>250 mAh g-1)的特点,获得了研究者广泛 的关注。然而,LRM 材料严重的容量/电压衰减以及首次库伦效率低等问题极大限制了它的产 业化。因此在本案例中,作者采用阳离子和聚阴离子共掺杂的方式对LRM 正极材料进行改 性,实现了对其结构和电荷的双向调控,最后通过DFT 计算发现 Al³⁺/B³⁺在材料中的双位点掺 杂和电荷调节可以显著提高材料结构的稳定性能,增强其电子电导性,从而增强了材料的电 化学性能。

2. 建模与计算方法

作者通过 MedeA InfoMaticA 搜索了 Li₂MnO₃ 晶胞。使用 Supercell Builder 将晶胞扩胞 形成 2×1×2 的超胞(Li₁₆Mn₈O₂₄); 随后将 1 个 AI 原子掺杂至 Mn 位点(Li₁₆Mn₇AlO₂₄); 接 着通过 Find empty space 将 1 个 B 原子掺杂至 Li₁₆Mn₇AlO₂₄ 的间隙处构建了 Li₁₆Mn₇AlBO₂₄结 构。随后作者采用 MedeA VASP 模块中 GGA-PBE 方法对三种体系结构进行优化,并计算了 材料的能带结构、态密度、差分电荷密度, 截断能 520 eV; K 点: 1×2×1; 考虑过渡金属 d 轨道强耦合作用,采用 hubbard U 校正(U_{Mn}=5.0 eV)。





3. 结果与讨论

3.1 实验部分



图 1 (a) LRM、LRM-A 和 LRM-AB 样品的 XRD 图以及(003)和(104)峰的局部放大 XRD 图; (b) LRM、LRM-A 和 LRM-AB 的 O 的 XPS 图

作者采用共沉淀法合成了Li₁₆Mn₈O₂₄(LRM)、Li₁₆Mn₇AlO₂₄(LRM-A)、Li₁₆Mn₇AlBO₂₄ (LRM-AB) 三种样品,随后采用 XRD 对三种样品进行表征(图 1a),结果显示,所有样品 的衍射峰一致,说明三种材料的样品中均不存在杂质相,空间群均为 R-3m。通过对(003) 和(104)衍射峰的研究发现 LRM-A 和 LRM-AB 的晶面间距增加,表明 Al 和 B 成功掺杂至 LRM。XPS 图(1b)显示与原始样品相比,掺杂样品的 O 空位(OVs)峰面积增加,LRM-AB





的 OVs 峰值面积比例最高, OVs 向着更高的结合能移动, 表明掺杂材料中 O 的化学环境更稳 定。

第一次充放电图(图 2a)显示 AI 的掺杂对 LRM 的充放电几乎没有影响,而 AI 和 B 的共掺杂使得充电平台显著缩短。随后通过查看容量-电压差曲线(图 2b)得知 LRM-AB 样品在 4.5V 下的氧化峰强度低于其他样品,表明在高电压下氧损失被显著抑制。三种样品在循环 100 次以后 LRM 的容量衰减至 190mAh,容量保持率为 77.9%。LRM-AB 的循环稳定性最高, 容量保持率为 92.0%,仍可放电 239mAh(图 2c)。



图 2 (a) LRM、LRM-A 和 LRM-AB 样品的第一次充放电图; (b) 容量-电压差曲线; (c) 100 次充放电 循环曲线

3.2 理论计算



图 3 LRM (a)、LRM-A (b)和 LRM-AB (c) 样品的能带结构图

为了进一步研究掺杂元素对于 LRM 正极材料带来的影响,作者使用 MedeA VASP 对三 类样品进行了计算。根据能带结构计算(图 3)发现,三类样品均属于间接带隙半导体,





LRM 的带隙宽度为 Eg=1.63 eV, 引入 AI 后带隙宽度并未发生变化, 而将 B 引入后带隙宽度 缩短了 0.7 eV。从态密度/分波态密度(DOS/PDOS)图中可以看到(图 4a), 相对于 LRM 样品, LRM-A 样品的费米能级下降到价带之间, 材料表现出导体的特征。这是因为 AI 的掺 杂相当于在材料中引入了电子空穴, 使得材料导电性提高。通过分析 O 和 Mn 的 PDOS 发 现,掺杂后样品 O 和 Mn 的氧化还原偶联的位置都更接近费米能级(红色虚线), 这说明阴离 子和阳离子的氧化还原电位都降低了。另外, 利用二维差分电荷密度研究了掺杂元素周围 O 的电荷转移情况(图 4b)。AI 原子周围 O 上的电荷布局变化不大, 而 B 原子周围的 O 则表 现出明显的吸电子特性, 这有利于改善 LRM 正极材料中 O 的局域电子环境, 从而增强了 LRM 的电化学性能。



图 4 (a) LRM、LRM-A、LRM-AB 的 TDOS/PDOS, (b) LRM-A 和 LRM-AB 的二维差分电荷密度图

4. 总结与展望

本案例中,作者采用共沉淀法合成了 LRM; AI 掺杂的 LRM-A; AI 和 B 双改性掺杂的 LRM-AB 三种样品。作者从结构和电荷调节的角度阐释了 AI 和 B 在 LRM 正极材料中的掺杂





机理,证实了双掺杂能全面提升 LRM 正极材料的电化学性能。最后通过 DFT 计算证明, B 和 AI 的同时掺杂不仅可以改善 LRM 电子导电性差的问题,还能降低 Mn 和 O 的氧化还原电 位,使材料的电化学性能和安全性能得到了显著提高。本研究主要强调了材料的结构调整以 及电荷环境对 LRM 正极材料电化学性能的重要性。为未来的长寿命、高性能锂离子电池的设 计提供新的见解。

参考文献: (对应标准案例-120) Chunlei Li, Xingpeng Cai et al. Cation and polyanion co-doping synergy to improve electrochemical performances of Li-rich manganese-based cathode materials. Journal of Alloys and Compounds 924 (2022) 166527

DOI: /doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166527

使用MedeA模块:

- MedeA Environment
- MedeA VASP





关键词: LiNiAlCoO2, Li 快速扩散网络, Nb 掺杂, 结构坍塌

1 案例背景

镍钴锂氧化物 LiNi_{0.8}Al_{0.15}Co_{0.05}O₂(NCA)因其高比容量与低成本慢慢进入人们的视野。但 是,材料中 Ni²⁺(0.069 nm)与 Li⁺(0.076 nm)相似的原子半径,导致 Ni²⁺会占据 Li⁺的位点 阻碍后续 Li⁺的扩散;材料中 Ni⁴⁺不稳定,会与电解液反应导致氧丢失且生成 NiO 类的绝缘 相;充放电过程中材料发生的相变导致电极结构坍塌。本案例从元素掺杂与表面改性出发, 在 NCA 表面构建一层低电阻的 Li₅La₃Nb₂O₁₂(LLNO)超级离子导体层。第一性原理计算表明 LLNO 中的 Nb 元素倾向进入电极表面深处而 La 元素则富集在电极表面。经实验证实,Nb 与 La 氧化后会形成能供锂离子快速扩散的网络结构;在表面深处的 Nb 则可以有效地增强电极 结构的稳定性,防止充放电过程中结构坍塌。

2 建模与计算方法

作者通过 MedeA Environment 中的 InfoMaticA 数据库搜索到 LiNi₀₈Al_{0.15}Co_{0.05}O₂结构。 采用 MedeA VASP 对结构进行优化,截断能为 500 eV。对过渡金属元素 Ni 与 Co,采用 GGA+U 方法描述 d 轨道电子的强关联作用,Ni 与 Co 的 U-J 分别为 6.20, 3.32 eV。在 LiNi_{0.8}Al_{0.15}Co_{0.05}O₂基础上,采用 MedeA Environment 中的 Surface Builder 生成(001) 表面 结构,并在模型中构建 1.5 nm 的真空消除周期性的影响,进而创建在表面不同层掺杂的 La 和 Nb 体系,并考虑电子自旋。

3 结果与讨论

3.1 DFT 计算 Nb 与 La 在表面中占位







图 1 DFT 计算含 La 与 Nb 的 Li-Ni-Co-Al-O 体系。(a) La 或 Nb 在 NCA 的表面,第一、二或三层, (b) La 或 Nb 在不同层时的相对能量, (c) 3D 差分电荷密度, (d) NCA 与含 Nb NCA 的 2D 差分电 荷密度

3.2 实验验证 Nb 与 La 在表面中占位

在实验中合成了单晶体 NCA(SC-NCA),以及含有不同浓度 LLNO 改性的电极材料 (SC-NCA@LLNO1, SC-NCA@LLNO3, SC-NCA@LLNO5),其晶格常数与 Li/Ni 无序度如 表 1 所示。可以看到,随着 LLNO 增加,LLNO 中的 Nb 深入电极材料表面,材料的晶格常数 与体积逐渐增加,有利于电极材料的比容量。而 Li⁺与 Ni²⁺的无序度则随着 LLNO 增加而减 少,这可能是由于 Nb-O 限制了 Ni²⁺向 Li⁺迁移。



•• =		C			
sample	a/Å	b/Å	c∕Å	₩Ų	Li ⁺ /Ni ²⁺
					disorder
SC-NCA	2.865559	2.865559	14.185713	100.879	0.515%
SC-NCA@LLNO1	2.866693	2.866693	14.191311	100.999	0.427%
SC-NCA@LLNO3	2.866884	2.866884	14.191854	101.016	0.276%
SC-NCA@LLNO5	2.867719	2.867719	14.195073	101.098	0.226%

表 1 SC-NCA 与 SC-NCA@LLNO 材料的	晶格常数与 Li゙/Nif 无序度
------------------------------	-------------------

3.3 电化学性能

选择 SC-NCA 与 SC-NCA@LLNO3 进行电化学性能实验,验证 LLNO 对材料改性的影响。图 2(a)所示,经过 500 次充放电之后 SC-NCA@LLNO3 依然保持 82.9%的比容量,而 SC-NCA 只有 68.5%。考虑到电极材料在过充入电池中可能存在结构变化的特点,对 SC-NCA 与 SC-NCA@LLNO3 进行高电压下充放电测试。图 2(c)显示,在 2.7-4.5 V 电压下,SC-NCA 与 SC-NCA@LLNO3 还能分别保持 61.5%,74.3%的比容量;而当电压增加到 2.7-4.7 V 时,如图 2(d)所示,SC-NCA 在 100 次循环后电池比容量出现跳水现象,相反 SC-NCA@LLNO3 在 200 次循环后保持 51.7%的比容量。在高电压下长时间充放电可能导致过渡金属溶解,进行引发电 极材料不可逆变化。经 LLNO 改性后 SC-NCA@LLNO3 电极展示出优异的循环稳定性。



图 2 SC-NCA 与 SC-NCA@LLNO3(a) 500 次循环性能, (b) 放电倍率, (c) 2.7-4.5 V 循环性能, (d) 2.7-4.7 循环怪胎, (e) 前两次循环中 dQ/dV 曲线

充放电倍率也是电极材料重要性质之一。同样地,对 SC-NCA 与 SC-NCA@LLNO3 进行 0.1-5C 的充放电测试。在图 2(b)中可以明显看到 SC-NCA@LLNO3 在 5C 高倍率下拥有更高





的比容量。为了揭示 LLNO 在不同倍率下充电的作用,计算充放电前两次循环的 dQ/dV 曲线,结果如图 2(e)所示。可以发现 SC-NCA 的 dQ/dV 曲线有三个相变过程,分别对应 H1-M, M-H2, H2-H3 三个过程;对于 SC-NCA@LLNO3 来说,在充放电循环中的氧化电位更低,且变化更平缓,表明 LLNO3 对电极材料有很好的保护作用。

在实验中,采用 GITT 方法计算电极材料中锂离子的扩散系数,发现,在充电过程中, SC-NCA@LLNO3 与 SC-NCA 的平均锂离子扩散系数为 4.15×10⁻¹⁰, 4.04×10⁻¹⁰ cm²s⁻¹; 放电过 程中,平均锂离子扩散系数为 8.58×10⁻¹⁰, 5.59×10⁻¹⁰ cm²s⁻¹。SC-NCA@LLNO3 中较高锂扩散 系数归功于 LLNO 在表面形成的网络结构以及 Nb 掺杂进入电极表面后增加的层间距。并 且,在扩散过程中,SC-NCA@LLNO3 体系中体积变化要小于 SC-NCA 体系,如图 3(d),说 明 LLNO 确实有效地保护了电极,避免结构坍塌。



4 总结与展望





本案例中从理论计算出发,提出采用 LLNO 对 NCA 电极材料进行表面改性与掺杂,认为 LLNO 中的 La 主要分布在 NCA 表面, Nb 主要分布在 NCA 表面内,与 DFT 计算结果一致; LLNO 氧化可以形成有效的锂扩散网络结构,而 Nb 则可以有效增强电极材料的结构稳定性。 经实验证明,经 LLNO 改性的单晶体 NCA 材料,SC-NCA@LLNO,具有优异的循环稳定性与 放电倍率;氧化形成的网络结构不仅能提供有效的锂扩散网络结构,并且还能防止电极材料 与电解液直接接触。但是在高电压下,过渡金属的溶解依然无法避免,因此可能需要使用更 高电压的电解质来提高电极材料的性能。本案例以模拟计算为基础,结合实验验证,为电极 材料的改性与运用提供思路,为未来高性能电极材料开发指明方向。

参考文献: (对应标准案例-142)

Zhang F, Fu X, Zhang N, et al. Utilizing fast ion conductor for single-crystal Ni-rich cathodes to achieve dualfunctional modification of conductor network constructing and near-surface doping[J]. Energy Storage Materials, 2022, 52: 19-28. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.07.029

使用 MedeA 模块:

- MedeA Environment
- MedeA VASP



MedeA 在电池材料领域之正极材料中的应用

富锂锰基正极材料的 AI 取代不同过渡金属机制的研究

关键词: 富锂锰基、AI 掺杂、电荷转移、氧解离、DFT

1. 案例背景

随着传统化石能源过度消耗,气候问题日益突出。开发清洁可再生能源替代传统化石能 源已成为可持续发展战略的重要组成部分。锂离子电池(LIBs)具有高能量密度、使用寿命 长、体积小、环保等优点,在计算机、通讯、消费类便携电子设备中得到广泛应用。正极材 料是锂离子电池的核心部件之一,它的物理化学性能直接影响电池性能。传统的正极材料如 LiCoO₂、LiMn₄O₂、LiFePO₄等无法满足高能量密度要求,因此开发高能量密度新型正极材料 迫在眉睫。富锂锰基正极材料(LRMs)放电比容量约300 $mA\hbar g^{-1}$, 工作电压高于 4.5 V, 被 认为是最具发展潜力的正极材料之一。掺杂作为提高富锂锰基正极材料电化学性能的重要手 段, 在提高 LRMs 循环性能方面取得了优异效果。但传统的"针扎效应"对解释掺杂方法改性机 理仍存在局限性。本研究在不同温度下对不同掺杂样品 $Li_{1,2}Mn_{0.52}Ni_{0.13}Co_{0.13}Al_{0.02}O_2(LRM - 1)$ Mn), $Li_{1,2}Mn_{0.54}Ni_{0.11}Co_{0.13}Al_{0.02}O_2(LRM - Ni) \mathcal{E}Li_{1,2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.11}Al_{0.02}O_2(LRM - Co)$ 电化学性能分析,发现 LRM-Mn 具有最长循环性能。DFT 理论证实,LRM-Mn 具有最佳热力 学稳定性,对抑制其在循环过程中向低能量稳定相(尖晶石相和岩盐相)转变是有利的。态 密度(DOS)和 Bader charge 分析, LRM-Mn 降低了单次脱锂过程中 Mn 和 Co 电荷转移, 从而降低了 TMS(过渡金属)反应性,减轻了 Li/TM 混排及抑制不可逆 O₂释放。

2. 建模与计算方法

作者通过 MedeA Environment 中 InfoMaticA 数据库搜索*Li*₃*MnNiCoO*₆结构,采用 Supercell Builder 功能创建超胞体系,随后采用 Random Builder 功能创建 *Li*₂₀*Mn*₁₀*Ni*₃*Co*₃*O*₃₆ (*LRM*)、*Li*₂₀*Mn*₉*Ni*₃*Co*₃*Al*₁*O*₃₆(*LRN* – *Mn*)、





*Li*₂₀*Mn*₉*Ni*₂*Co*₃*Al*₁*O*₃₆(*LRN* – *Ni*)及*Li*₂₀*Mn*₉*Ni*₃*Co*₂*Al*₁*O*₃₆(*LRN* – *Co*)结构。作者采用 **MedeA-VASP** 模块中 GGA-PBE 方法,对体系进行结构优化并分析态密度、电荷密度等电 子性质,计算过程中考虑自旋极化,并在各元素 d 轨道上加 U (*U*_{Ni} = 6.0 *eV*, *U*_{Co} = 3.4 *eV*, *U*_{Mn} = 3.9 *eV*); 计算设置截断能为 520 eV, K 点 4x3x4; 力收敛精度为 0.02 *eV*/Å,电子收敛标准为 10⁻⁵ *eV*/atom。

3. 结果与讨论

3.1 实验研究

作者通过采用共沉淀法合成了含铝掺杂的 LRMs 样品,随后采用表征手段对样品分析。 图 1 给出了 AI 掺杂不同 TM 时在不同温度下的放电曲线,从图中可知,LRM-Mn 具有最佳的 循环性能,25℃下 100 次循环放电比容量为216.7 *mA Å g*⁻¹,容量保持率为 90.29%。而 LRM-Co 最差,循环保持率仅为 80.62%。此外,循环初期,随温度升高,各样品放电比容量逐渐增 大,这与高温下*Li*⁺迁移能垒降低、电解质电导率提高有关。与 LRM-Mn、LRM-Ni 相比,随 着温度升高,LRM-Co 循环性能和电压衰减严重恶化。综上,电化学性能改善表现为 Mn>Ni>Co。









3.2 理论研究

作者采用 MedeA VASP 模块对不同样品稳定性进行分析,见图 3。从图 3 可知,LRM-Mn 相对形成能(Δ*E*_R)最低,掺杂替代过程是放热反应,说明 AI 取代 Mn 可提高结构稳定 性。AI 取代 Ni 或 Co 后结构热力学稳定性较差,结构可能受库仑力影响,结合能较低。此 外,AI 取代 Mn 后,AI-O 键长会增加,而 AI 取代 Co 或 Ni 后,键长缩短。掺杂 AI 改变键长 会导致邻近的阴阳离子静电作用发生变化,从而影响 Li^{*}扩散能垒。AI-O 键长增大,使周围



TM 远离 AI-O 八面体,结构更加松弛,减少相邻原子间静电作用,提高 Li⁺迁移速率。因此适量 AI 取代 Mn 是提高 LRMs 结构热力学稳定性的最佳选择。



图 3 LRM-Mn、LRM-Ni 及 LRM-Co 相对形成能(ΔE_R)

作者进一步采用理论计算方法分析 LRMs 脱锂过程中结构的电子性质,理解电池衰变机 制。态密度(DOS)用于分析 LRMs 脱锂过程中电荷的动态转移,见图 4。从图中可知,每个 样品 0%脱锂结构的带隙由自旋向上态决定,属于半导体材料;LRM-Co 带隙最小,为 0.14 eV (图 4c),表明它相对于其它样品具有更高的导电性,与 AI 取代 Co 后电子空穴增强有关。 随着脱锂行为持续,所有样品的价带电子峰都向右移动并穿过费米能级。在 75%脱锂状态 下,LRM-Mn和 LRM-Ni带隙消失,表现出导体性质。LRMs 脱硫过程电荷转移见图 5, Bader 电荷结果表明,LRM-Mn 在脱锂过程中 Mn和 Co 电荷转移量低于其它样品,有利于降 低 TMs 反应活性,缓解 TMs 向相邻 Li 离子位置迁移,最终减少了 Li/TM 混合,提高了材料 热力学稳定性。

33







图 4 LRM-Mn、LRM-Ni 及 LRM-Co 脱锂结构态密度






图 5 Bader 电荷分析

随后作者计算了 LRMs 氧解离吉布斯自由能,见图 6。脱锂初始阶段,三种掺杂 AI 样品 的氧解离能均为正值,这意味着轻微脱锂条件下不会发生氧还原反应。与 LRM-Mn、LRM-Ni 相比,LRM-Co 的ΔG(O₂释放)在脱锂过程中有可能转变为负(<50%);同时计算表明,不 可逆的 O₂流失会导致 LRMs 脱锂电位下降,LRM-Mn 对于不可逆 O₂流失具有明显的抑制作 用。



图 6 LRM-Mn、LRM-Ni 及 LRM-Co 不可逆 O2流失反应 Gibbs 自由能





4. 总结与展望

本案例中,作者研究在不同温度下对不同掺杂样品 LRM-Mn、LRM-Co 及 LRM-Ni 电化 学性能,LRM-Mn 结构比其它结构具有更高的热力学稳定性,LRM-Mn 降低了脱锂过程中 Mn 和 Co 电荷转移,TMs 反应活性的降低不仅有利于抑制 Li/TM 混排和相变,还能缓解电极 -电解液界面副反应发生,并延缓不可逆氧流失反应,从而保持优异循环性能。本研究从热力 学、电子结构、脱锂电压等角度阐述了 AI 取代不同 TM 在 LRMs 中改性机理,脱离了传统的 理论解释,弥补了其机理上空白。本项工作对材料的合理设计及电极电化学性能预测具有实 际意义。

参考文献: (对应标准案例-153)

Xingpeng Cai, Ningshuang Zhang et al. Understanding the mechanism of performance difference when substituting AI for different transition metal ions in Li-rich Mn-based cathode materials. Acta Materialia 258 (2023) 119220

使用MedeA模块:

- MedeA Environment
- MedeA VASP



关键词:表面吸附、生长机制、各向异性生长、氢氧化物共沉淀

1. 案例背景

锂离子电池(LIBs)作为电动汽车的动力电源、具有能量密度高、成本低等优点。大规 模应用的正极材料,目前只有三元 LiNi_xCo_xMn₂O₂层状结构氧化物,特别是高镍含量的 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂,能满足高效、低成本电池需求。尽管三元 LiNi_xCo_vMn₂O₂理论容量可达 $ca.275 mAh g^{-1}$,实际上可逆放电容量远低干理论值,且随成分变化和生产工艺波动。制备 三元正极材料常规路径是先合成前驱体,再将前驱体和含锂化合物混合,然后在氧气氛围下 通过高温固相反应来制备正极材料。影响正极材料电化学性能的二次颗粒形貌、构造、粒度 分布和初次晶粒的晶习、结晶度、厚度和排列方式等特征均与前驱体的相关特征密切相关。 目前在制备前驱体的各种方法中,氢氧化物共沉淀法具有经济高效的优点,是最适合进行大 规模产业化生产的方法。然而共沉淀合成过程稳定控制产品质量仍具有一定难度。各种工艺 条件如搅拌速度、反应温度、给料速度、pH 和氨水浓度均能影响前驱体的质量,其中 pH 和 氨水浓度能够在热力学上决定共沉淀能否实现,在动力学上决定晶体的生长质量。本研究 中. 作者将晶体生长受到的 pH 和氨水的影响统一为金属氨络离子的变化, 通过在不同反应 时间下获得的前驱体的 XRD 衍射图谱和 SEM 照片来分析晶体的生长过程,并基于化学反应 平衡构建热力学模型,通过 DFT 理论计算来分析金属配离子在晶体表面的吸附机制及作用机 理,提出金属氨络离子控制晶体生长的新机理。

2. 建模与计算方法





作者通过 MedeA Environment 中 InfoMaticA 数据库搜索 Ni(OH)₂结构,采用 Builder surface 功能创建(001)和(010)晶面,用 Supercell Builder 功能创建 2*2*1 超胞体系。 作者采用 MedeA-VASP 模块中 GGA-PBE 方法,对体系进行结构优化,计算表面能。计算 过程中在 Ni 3d 轨道上加 U,设置 U-J 为 6.2 eV;晶体表面及晶体内部可能存在分子间作用 力(主要为范德华力)通过 DFT-D3 方法进行修正;计算设置截断能为 520 eV,力收敛精 度为 0.02 eV/Å,电子收敛标准为 10⁻⁵ eV/atom。

3. 结果与讨论

3.1 实验研究

作者通过氢氧化物共共沉淀法在不同氨浓度下合成前驱体, 随后采用 XRD、SEM 等表征 手段分析前驱体结构。XRD 图谱见图 1a, 前驱体结构与 P3m1 空间群β – Ni(OH)₂

(JCPDS#74-2075) 结构吻合良好,说明成功合成了纯相样品。FTIR 光谱(图 1b)和拉曼光 谱(图 1c)显示了晶体中主要官能团。FTIR 光谱中,3394 *cm*⁻¹为中心的宽带为羟基中氢键 拉伸振动。拉曼光谱中,*F*_{2g}在603 *cm*⁻¹处有尖锐峰及*A*_{1g}在446 *cm*⁻¹处有分裂峰,这些都归 于 TM-O(H)的伸缩振动(vTM-OH),而3575 *cm*⁻¹处高强度峰属于羟基对称伸缩模式。



图 1 (a) 前驱体 XRD 谱图; (b) FTIR 谱图; (c) 拉曼光谱



随后作者研究不同氨浓度下前驱体生长机理,利用 SEM 对不同时期形貌进行表征。随着 反应时间推移,前驱体由片状晶粒纵横交错排列转变为有序分层堆叠;同时增加氨浓度可增 加片状颗粒厚度和改变颗粒排列方式,这可能与形成稳定的金属氨络合物有关。金属氨络合 物浓度和随氨浓度变化见图 2。随着氨浓度从0.3 mol L⁻¹增加至1.0 mol L⁻¹(图 2a),金属 氨络合物总浓度随着迅速增加。同时氨浓度的增加加快了金属氨络合物中水配体被铵离子取 代,形成更多的[Ni(NH₃)_n(H₂O)_{6-n}]²⁺与多种氨配体,如[Ni(NH₃)₅(H₂O)]²⁺、[Ni(NH₃)₆]²⁺ (图 2b)。同时,其它两种元素的金属氨络合物也有相同趋势。



图 2 (a) 金属氨络合物浓度随氨浓度变化图; (b-d) 金属氨络合物组成随氨浓度变化图

3.2 理论研究







图 3 (001)面及(010)面结构图

随后用 MedeA VASP 模块分析金属氨络离子在前驱体晶面吸附行为。在(001)面上(图 4a), [*Ni*(*NH*₃)₆]²⁺吸附能为 -0.11715 eV, 表明金属氨络离子能够在(001)面上发生吸附; 当忽略分子间作用力时, [*Ni*(*NH*₃)₆]²⁺在(001)面上吸附能为 0.56006 eV, 说明不考虑分子间 作用力时, 金属氨络离子不能在(001)面上吸附。由此证明金属氨络离子在前驱体(001)面上的 吸附主要依靠较弱的分子间作用力与(001)面结合。由于分子间作用力较弱, 前驱体晶粒在饱 和的(001)晶面上产生新的吸附层较为困难, 导致初次晶粒沿[001]方向生长速度较慢。





计算[*Ni*(*NH*₃)₆]²⁺在(010)面上吸附行为可知, [*Ni*(*NH*₃)₆]²⁺吸附在(010)面上会自动解 离,因为(010)面上有不饱和过渡金属原子,这些不饱和过渡金属原子能将自身电子转移至金 属氨络离子上,导致金属氨络离子对氨配体的束缚能力下降,从而导致金属氨络离子自动解 体;金属氨络离子的解体和游离金属离子在晶体表面的释放能够为晶体生长提供养料,加速 晶体生长,因此前驱体晶粒在[010]方向上生长速度较快。此外,金属氨络离子的稳定性是随 着氨配体的逐渐增多而逐渐升高的,对于有水分子配体存在的金属氨络离子则更容易在(010) 面发生解离,这会加速晶粒在[010]方向生长,因此初次晶粒在低氨水浓度下更易长成薄片 状。



图 4 (001)面及(010)面上吸附结构

当反应体系 pH 升高后,前驱体(001)晶面上会有部分质子从晶面脱离,晶体表面发生脱 质反应后会使晶体表面带负电,同时会加强金属氨络离子在(001)晶面上的吸附,从而利于初 次晶粒沿[001]方向生长,促进晶粒层状生长。





4. 总结与展望

本案例中,作者通过在共沉淀反应过程中连续取样分析前驱体晶体结构和表面形貌随反 应时间变化,通过热力学平衡分析氨浓度和 pH 变化对金属氨络离子浓度、组成影响。运用 第一性原理计算初次晶粒主要晶面表面能及络离子吸附能,证明初次晶粒各向异性生长是由 (001)面和(010)面结构差异所致。多氨配体离子有较高稳定性,能牢固吸附在(010)面上延缓晶 粒沿[010]方向生长,因此金属氨络离子易在(001)面上形成新原子层,促进晶粒层状生长。深 化前驱体生长机理研究对开发锂离子电池材料具有一定知道意义。

参考文献: (对应标准案例-157)

Zhaowei Wu, Yuan Zhou et al. Analysis of the growth mechanism of hierarchical structure Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)₂ agglomerates as precursors of LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ in the presence of aqueous ammonia. Applied Surface Science 619 (2023) 156379

使用MedeA模块:

- MedeA Environment
- MedeA VASP





MedeA 在电池材料领域之负极材料中的应用

金属锂离子导体 LiNiN 的化学性质与电子结构研究

1. 研究背景

氮化金属锂由于其非常特殊的几何与电子结构而在电化学方面表现出了突出的理化性能,因而受到越来越多的关注。目前,氮化金属锂被广泛用作可充电锂电池的正极材料,其电容量可达到每克每小时充电 700-800 mA。鉴于此,科学家都希望能够更深入研究氮化金属锂的材料特性,从而更好地改善其电化学特性。

本案例中, Materials Design 公司的资深软件开发者 Walter Wolf 博士同多位科学家一起, 通过实验结合计算,系统地研究了 LiNiN 材料特殊的层状几何结构,并且进一步从电子结 构的角度进行分析,解释了 LiNiN 材料为何具有优良的电化学性能的原因。

2. 几何结构

层状氮化金属锂 LiNiN 材料的自身含有大量的 Li+空穴,表现出无限直链的∞[NiN_{2/2}]-结构,从而使得材料呈现出 1D 的几何结构以及相关的电子特性。作者通过 MedeA 中的 Supercell builder 功能构建了 LiNiN 的超晶胞结构 (见图 1),并用 MedeA-VASP 做优化,使体系的能量达到最稳定。



图 1. (a) 280K 下 LiNiN 的晶体结构。蓝色-N 原子(八面体内部); 红色-Li 原子; 紫色-Ni 原子; (b) N 原子周围的配位环境简图

3. 电子结构分析

通过 MedeA-VASP, 作者计算了 LiNiN 材料的能带结构和电子态密度(见图 2)。







图 2. LiNiN 的 (a) 能带结构以及 (b) 态密度。s 轨道-黑色; pz 轨道-红色; px, py 轨道-绿色; dz² 轨道-亮蓝色; dxz, dyz 轨道-蓝色; dx2-y2-橙色

从图 2 (a) 的能带结构图上看,在布里渊区穿过 fermi 能级的地方,LiNiN 的能带分布 较为分散,比较平缓,说明 LiNiN 材料具有各向异性的电导特性。另外,从图 2 (b) 的电 子态密度图上看,在-14 eV 到-12.8 eV 之间,N 的 2s 轨道态密度和 Li 的 2s, 2p 具有相互 重叠的现象。而 Ni-N 之间,既有 σ-头碰头的方式成键,也有 π-肩并肩的方式成键。在-6.2 eV 至 -4.2 eV 处,Ni-N 之间的 d_z^2 和 p_z 两处简并轨道以 σ-方式成键,位于比较低的能量范 围内,而在-4.2 eV 到 fermi 能级之间,Ni-N 之间的 (d_{xz}, d_{yz}) 和 (p_x, p_y) 两处简并轨道以 π-方式成键。

同时,作者通过 MedeA-Analysis-Total Valence Charge Density 这一功能,分析了 LiNiN 体系中两个面的价电子电荷密度,见图 3。可以看到,沿着(110)面中 Ni-N 之间存在的是 共价键(图 3 (a)),而沿着(001)面的 Ni 原子层中,金属之间的相互作用是十分微弱的 (图 3 (b))。



图 3. LiNiN 的价电子电荷密度: (a) 经过 Li (右上)、Ni (左下)、N (右下) 三个原子的 (110) 面; (b) 经过 Ni 原子层的 (001) 面



沿着 (110) 面, Ni-N 原子之间还存在两种成键方式。从-6.2 eV 至 -4.2 eV 呈现了由 Ni-N d_{z2}-p_z轨道构成的 σ 键 (见图 4 (a)), 而位于-4.2 eV 至 -2.2 eV 呈现了 Ni-N 原子之间 简并轨道 (dxz, dyz) - (px, py) 构成的 π 键 (见图 4 (b)), 这与 DOS 图中的两种成键方 式相一致。

资科



图 4. 沿着 LiNiN (110) 面的电荷密度图 (Li: 右上, Ni: 左下, N: 右下)。对应的能量范围: (a) -6.2 eV~-4.2 eV (Ni-N 的 σ 成键方式); (b) -4.2 eV~-2.2 eV (Ni-N 的 π 成键方式)

为了深入了解 LiNiN 材料的电导特性,作者又通过 MedeA-Electronics 计算了 LiNiN 材料的 fermi 面 (见图 5),正如能带结构中所示,一共有 3 条能带贡献到 LiNiN 整个体系的费米面处。Band 8 是离 H 点最近的那条最窄的能带;fermi 面主要是由 band 9 和 band10 贡献的。由图 2 (a)可知,fermi 面穿过了 Γ-A, M-L, K-H 空间区域的三条能带,并且 LiNiN 费米面处的拓扑结构说明了该材料确实具有各向异性的电导特性。



图 5. LiNiN 的 fermi 面。能带 8-棕色;能带 9-绿色;能带 10-深红色





4. 固体核磁



另外,作者还预测了Li+离子在固体中的迁移性质,见图6。

图 6. 不同温度下的 Li+离子的固体核磁谱图

随着温度的升高,Li⁺ 在 LiNiN 固体材料中,核磁峰由中点逐步扩展过渡到两侧,即 核磁峰出现了裂分,说明在 160 K 到 300 K 的升温过程中,LiNiN 中的金属 Li⁺不断发生了 迁移。从而使得氮化金属锂材料表现出了一定的金属行为和电导特性。

5. 结论与展望

本案例中,作者通过实验合成并采用固体核磁等手段研究了 LiNiN 晶体,并用 MedeA-VASP 对其进行了第一性原理计算。结果表明:LiNiN 是一种一维金属态材料,并且 在 Ni 原子和 N 原子之间具有两种混合的成键模式,即π成键方式和σ成键方式。同时,固 态 Li⁺的 NMR 核磁谱图说明了 Li⁺的快速迁移能力和良好金属行为是其具有优良的电化学性 能的主要原因。因此在锂电池领域中,氮化金属锂是有一类非常有应用前景的电极材料。

参考文献: (对应标准案例-9)

Zlatka Stoeva, Bernd Jäger, Ruben Gomez, Sabri Messaoudi, Mouna Ben Yahia, Xavier Rocquefelte, Gary B. Hix, Walter Wolf, Jeremy J. Titman, Régis Gautier, Peter Herzig, and Duncan H. Gregory. Crystal Chemistry and Electronic Structure of the Metallic Lithium Ion Conductor, LiNiN. Journal of the American Chmical Society, 2007, 129, 1912-1920.

使用 MedeA 模块:

- Welcome to MedeA Bundle
- MedeA-VASP
- MedeA-Electronics





MedeA 在电池材料领域之负极材料中的应用

N掺杂对锂电池负极材料硬碳纳米球的影响

1. 研究背景

Li 电池的负极主要都采用石墨碳及其衍生物。如何选择负极材料主要取决于材料的低 成本及其电化学性质。但是,石墨碳的锂存储容量较低,约为 372 mAh g⁻¹。硬碳基负极材 料为介孔材料,其表面积更大,锂存储容量更大,锂离子的转移也更快,更能满足我们对锂 离子电池负极的要求。

本案例中,作者采用单步水热合成法制备了 N 掺杂的多层多孔硬碳纳米球负极材料,随后采用了 DFT 研究了在锂化过程中 N 掺杂对硬碳材料体积膨胀及锂存储容量的影响。

2. 建模与计算方法

首先,作者通过 Welcome MedeA Bundle 模块中的 Surpercell Builders 创建了一个 a=b=c=7.5Å 的超晶胞碳结构。再通过 MedeA-VASP 模块中的第一性原理分子动力学计算获 得无序的碳结构。最后采用随机取代功能 Random Subsitutions 将 9.25%的 C 原子(5 个 C 原子)随机取代为 N 原子,创建 N 掺杂结构。对于锂化后的结构,采用 Find Empty Space 工具分析整个结构的空穴位置及半径,选取半径最大的位置插入 Li 离子,创建锂化后的结构。

在 MedeA-VASP 计算过程中,采用自旋极化 DFT 方法,泛函选取 GGA-PBE,范德华 相互作用采用 DFT-D2 近似,截断能为 520 eV,k 点为 4x4x4。

3. 结果与讨论

3.1 锂化过程中的阳极结构



个锂离子掺杂 N 原子的无序 C 结构



首先,作者先创建未掺杂及掺杂 N 原子的 C 结构(未掺杂结构为图 1 (a),掺杂 5 个 N 原子,即浓度 9.25%结构为图 1 (e)),再通过改变插入 Li 离子的个数(3,6,9)模拟锂化 过程。

3.2 体积膨胀比例及膨胀系数

掺杂 N 之后,体积膨胀比例明显变小,但对 Li 含量作图,始终维持线性关系,如图 2 (a)。然而,膨胀系数则不同,随着 N 原子的掺杂,膨胀系数急剧降低,但对 Li 含量作图 为非线性关系。这预示着 N 的掺杂能够提升阳极材料的容量维持能力。



图 2 (a)为锂化过程中无序 C 结构掺杂 N 原子前后的体积膨胀比例图;(b)为锂化过程中 无序 C 结构掺杂 N 原子前后的膨胀系数图

3.3 电导

电导与费米能级处的态密度成正比,由图3可知,掺杂N原子之后,费米能级处的态密度值为掺杂之前的2倍左右,而总态密度的增加主要原因则为N原子态密度的贡献。因此,N掺杂之后,电导会成倍提高,则意味着材料的电子传输能力也大大提高。



图 3 掺杂 N 前后的无序 C (C54)的态密度对比图





4. 结论

综上,作者通过水热合成法制备了掺杂 N 的硬碳纳米球作为锂电池的负极,通过实验 手段及 DFT 方法对比了掺杂 N 前后的负极材料的电子性质。DFT 结果表明 1)掺杂 N 之 后,膨胀系数急剧降低,负极材料的容量维持能力增强,Li 离子容量增加;2)掺杂 N 之后, 电导增大,电子转移能力提升。通过实验结合理论计算的手段,作者对 Li 离子电池负极材 料提出了更系统全面的见解。同时,MedeA 的友好界面也能够为实验科学家提供更加直观 简便的解决方案。

参考文献: (对应标准案例-36)

Ashutosh Agrawal, K. Biswas, S. K. Srivastava, Sudipto Ghosh, Effect of N-doping on hard carbon nano-balls as anode for Li-ion battery: improved hydrothermal synthesis and volume expansion study, Journal of Solid State Electrochemistry, published online: 28 July, 2018

使用 MedeA 模块:

- Welcome to MedeA Bundle
- MedeA-VASP





MedeA 在电池材料领域之负极材料中的应用

N 掺杂负极材料的电化学性能研究

1 研究背景

在锂离子电池快速发展的今天,随着对电池技术需求的不断增加,锂电池昂 贵成本使得电池的短缺加剧。钠离子电池(Sodium ion batteries)由于成本低廉,成 为了替代锂电池的最佳储能材料。但钠离子电池负极材料因其比容量低、循环寿 命短、倍率性能差而阻碍了电池的商业化。

本文作者将N原子掺杂的碳材料作为钠离子电池的负极材料,探究N掺杂对 电池负极电化学性能的影响。并结合密度泛函和分子动力学理论计算了掺杂前后 体积变化率与组分膨胀系数。

2 模型创建

作者在 Forcefields 功能中,用 REBO 势函数描述硬碳模型中的原子相互作用,通过 MedeA-LAMMPS 的分子动力学程序对硬碳液体进行淬火,得到了实验条件下的硬碳模型。对构建好的硬碳模型用 MedeA Environment 中的 Random substitutions 进行随机替换构建 N 掺杂的硬碳模型,最后用 MedeA-VASP 计算掺杂体系的体积膨胀系数。

3 钠化过程的体积变化率



图 1 未掺杂硬碳模型钠化过程的体积变化 (a-d); N 掺杂硬碳模型钠化过程的体积变化 (e-h)



钠化过程中的体积膨胀是导致电池性能下降的主要原因之一,本文作者利用 MedeA-VASP 计算了未掺杂的硬碳模型和 N 掺杂硬碳模型钠化过程的体积变化 率,如图 1 所示,纳化过程的体积变化。

根据得到的结构优化后的晶格常数,计算了硬碳在钠化过程中的体积变化率 ΔV。如图 2 所示,可以看出掺杂 N 原子后的硬碳材料钠化过程的体积膨胀有了 明显的改善,在钠化程度最高的体系中,N 掺杂使得硬碳材料膨胀的体积变化率 ΔV 从 30%降低到了 24%,说明了 N 掺杂改善负极材料电化学性能的可行性。



图 2 负极材料钠化过程的体积变化率

4 钠化过程的组分膨胀系数

组分膨胀系数(Compositional expansion coefficient)是电极材料的基本性质, 可以表征 N 掺杂对钠化过程中体积膨胀的影响。它除了与体积变化率相关,还 与 Na 离子的浓度相关,可以根据下式计算组分膨胀系数η:

$$\eta = rac{1}{3} \left(rac{V_{final} - V_{intial}}{V_{intial}}
ight) \; rac{1}{lpha}$$

其中 α 是 Na 离子的浓度,如图 3 所示,未掺杂的硬碳和 N 掺杂的硬碳在钠 化初期的组分膨胀系数差距较大,随着钠化程度的增加,组分膨胀系数减小。对 于 N 掺杂的硬碳材料,钠化过程中的组分膨胀系数在初始阶段较小,后期随钠 浓度的增加而缓慢增大,这种体积膨胀模式表明,N 掺杂在钠化的初始阶段对体 积膨胀的抑制效果较好,后期效果较差。







5 N 掺杂对锂化过程体积膨胀的影响

为了比较 N 掺杂对钠化和锂化过程体积膨胀的影响,作者利用了相同的方法,计算了未掺杂的硬碳模型和 N 掺杂的硬碳模型锂化过程中的体积变化率。如图 4 所示,通过比较可以看出 N 掺杂对硬碳负极材料钠化过程体积膨胀的抑制效果比锂化过程更加显著。







参考文献: (对应标准案例-54)

Agrawal A, Janakiraman S, Biswas K, et al. Understanding the improved electrochemical performance of nitrogen-doped hard carbons as an anode for sodium ion battery [J]. Electrochimica Acta, 2019, 317(164-172).

6 总结与展望

作者利用 MedeA-LAMMPS 进行淬火模拟得到了实验条件下的硬碳材料模型,通过 MedeA 下的随机替换功能创建了 N 掺杂的硬碳模型,利用 MedeA-VASP 研究了 N 掺杂对硬碳负极材料钠化过程中体积膨胀系数,从而探究 N 掺杂对钠离子电池负极材料电化学性能的影响,为钠离子电池的负极材料制备以及电化学性能改善提供了理论依据。

使用 MedeA 模块:

- MedeA-Environment
- MedeA-LAMMPS
- MedeA-VASP





MedeA 在电池材料领域之负极材料中的应用

钠离子电池中具有稳定 Ti-O-C 键的 MXene/TiO₂ 异质结构修饰的硬碳

关键词:硬碳、Ti₃C₂T_x、TiO₂、纳米棒、球磨、钠离子电池

1. 案例背景

硬碳(HC)在钠离子电池(SIB)阳极的应用中受到了广泛的关注,但其实 际容量和倍率性能较差,严重阻碍了其实际应用。金属碳化物氮化物(MXene) 作为一种新的二维片层材料,作为 SIB 的负极材料,由于其较低的钠离子扩散势 垒和优异的金属导电性,有利于电子转移和离子扩散。与 MXene 结合被认为是 提高钠离子电池中 HC 容量的有效方法。本案例中利用 MXene 的独特特性组合, 在空气气氛中通过 HC 和 MXene 快速溶剂机械化学合成 HC-MXene/TiO2电极, 并且通过原位构建 Ti-O-C 共价键和 MXene/TiO2异质结构。通过实验结合理论 研究发现 MXene 纳米片作为异质结的基底,不仅保证了电子和离子的可逆传输, 还提供了成核位点,形成了 TiO2纳米棒,丰富了界面接触并避免了活性位点的 损失,提供了短的钠扩散路径和额外的活性区域,因此具有显著的电化学性能。 HC-MXene/TiO2 电极表现出优异的倍率性能和高容量,并为下一代高能大功率 SIB 提供了新的机会。

2. 建模与计算方法

作者通过 MedeA Environment 中 InfoMaticA 搜索了石墨烯结构,采用 Supercell Builder 功能创建石墨烯(5×5)结构,随后借助 Substitution Search 功能构建了含 Na 原子的石墨烯超胞结构。使用 MedeA-VASP 模块对 Na⁺在硬 碳阳极中的储存进行模拟计算;由于局域原子尺度的相似性,采用了单缺陷、双



3. 结果与讨论

3.1 实验部分

图 1 中展示了 HC-MXene/TiO₂电极的制备过程。通过 MXene 纳米片的受控 氧化,一部分 MXene 纳米片在空气中通过溶剂机械化学处理转化为 TiO₂纳米棒, 从而提供原位制备的 MXene/TiO₂异质结,尺寸为几微米的规则花状 MXene/TiO₂ 异质结构均匀分布在 HC 上。此外,MXene 纳米片通过 Ti-O-C 共价键合使 HC 功能化,提高电极结构的稳定性。HC-MXene-TiO₂的 TEM 图像显示了 MXene 纳米片边缘部分的柱状 TiO₂纳米棒的生长,这与之前的 SEM 观察结果几乎相同。 HR-TEM 结果清晰地显示了 TiO₂和 Ti₃C₂区域的晶格间距以及在两个区域边界处 形成的异质结。SAED 和 XRD 表征也证实了 Ti₃C₂ MXene 和 TiO₂共存的电极结构。







图 1. (a) 以 Ti₃C₂为多功能导电剂的 HC-MXene/TiO₂电极的机械化学合成。(b) 花状 MXene/TiO₂异质结构的 SEM (c) TEM 和 (d) HR-TEM 图像。(e) 异质结构的 SAED 图 像。(f) HC 颗粒、(g) MXene 纳米片和(h) HC MXene/TiO₂电极的 XRD 图谱。

3.2 理论计算

由于 MXene/TiO₂异质结结构的形成,HC MXene-TiO₂样品中存在较大的中 孔,因此它们具有最大的比表面积和孔体积。作者采用 MedeA-VASP 模块中密 度泛函理论(DFT)方法计算分析表明,HC-MXene/TiO₂电极的孔径分布由微孔 向中孔演化,在1.5-2.0 nm 范围内,其中较大的孔径是由于 TiO₂纳米棒和 MXene 纳米片之间形成的 3D 网络结构所致。Ti-O-C 共价键在球磨过程中发生,使 HC MXene/TiO₂电极能够在 Na⁺嵌入/脱嵌入期间保持异质结 3D 网络结构的稳定性。



资科技

h(Shanghai) Ltd.



图 2. 在 VASP 中模拟了异质界面/Na 和不同石墨烯/Na 系统的钠离子的结合能。(a)单空 位石墨烯,(b)双空位石墨烯,(c)三空位石墨烯,(d)MXene,(e)TiO₂以及(f) MXene/TiO₂异质结构。

通过参考前人的研究,可以看出 Na 原子在完整的石墨烯表面上具有正(反) 结合能。然而,单缺陷、双缺陷和三缺陷石墨烯的吸附能与完整石墨烯完全不同, 如图 2 (a-c) 所示,分别为-2.342、-1.758 和-2.674 eV,远低于原始石墨烯。 此外,为了揭示 MXene/TiO₂异质结构在改善 Na⁺存储性能方面的确切作用,作 者进一步用 MedeA-VASP 模块研究了界面的影响,分别建立了 MXene、TiO₂ 和 MXene/TiO₂异质结模型。MXene 和 TiO₂的吸附能分别为-1.251 eV 和-2.210 eV,这意味着它们有利于 Na 原子的吸附。此外,如图 2 (f)所示,Na 原子在 MXene/TiO₂ (-2.497 eV)上的吸附能与 MXene 和 TiO₂相比可以发现前者的吸附 更为稳定。密度泛函计算证实,MXene/TiO₂中的异质界面显著提高了 Na 的储存 性能,从而提供了更高的可逆容量。这进一步证明了 MXene/TiO₂异质结增强了 Na 原子的吸附和扩散,因此具有较高的可逆容量。

57





4. 总结与展望

本文作者首次提出了针对 HC 和 MXene 的高能球磨溶剂态制备方案,制备 了由 Ti 连接的 MXene/TiO₂异质结构修饰的 HC-O-C 共价键。随后通过实验表 征结合理论计算发现 MXene 纳米片不仅可以作为导电添加剂促进电子和离子的 传输,还可以原位生成 TiO₂纳米片作为基底提供更多的活性位点。此时 TiO₂纳 米棒反过来充当 MXene 纳米片的间隔物,防止其在充放电过程中重新聚集,从 而确保活性位点不会丢失。HC-MXene/TiO₂电极表现出优异的高容量性能。此工 作可为下一代 SIBs 的高倍率和高容量 HC 负极的开发提供新的线索。此外, HC-MXene/TiO₂异质结制备策略可扩展用于制备各种新型高功率密度储能器件

碳/MXene 纳米材料。

参考文献: (对应标准案例-102)

Gao P, Shi H, Ma T, et al. MXene/TiO2 Heterostructure-Decorated Hard Carbon with Stable Ti–O–C Bonding for Enhanced Sodium-Ion Storage[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(43): 51028-51038.

使用MedeA模块:

- MedeA-Environment
- MedeA-VASP





MedeA 在电池材料领域之负极材料中的应用

锂离子电池硅-石墨复合阳极材料筛选和性质计算

关键词:锂离子电池、阳极材料、复合材料、界面张力、电荷密度

1. 案例背景

本案例为德国大众汽车研究成果。石墨是一种稳定的阳极材料,与此同时硅作为阳极材 料之一,具有较高的体积容量,但容易在重复的锂化和脱锂循环中形成裂纹,缩短电池寿 命,甚至引发安全问题。而新一代硅-石墨复合阳极材料结合了石墨和硅两者的优势,可以用 于电动汽车和电子设备中。本案例针对不同取向和锂化程度的硅-石墨体相、表面和晶界进行 筛选和性质研究。

2. 建模与计算方法

2.1 整体思路



为了系统而全面地研究各类候选 Li-Si 和 Li-C 二元体相结构,作者通过 MedeA Environment 中的 InfoMaticA 功能检索了数据库中具有代表性的 Li_xSi 和 Li_yC 结构,在此基 础上用 MedeA UNCLE 模块扩充 C₆和 LiC₆之间的候选结构(例如 LiC₁₂),筛选出其中部分结 构后借助 MedeA Surface Builder 生成 Li_xSi 和 Li_yC 表面结构,计算表面能和电荷密度;再进



一步从其中部分表面出发,借助 MedeA Interface Builder 模块进行界面结构建模,计算界面结合能、平均功、残余应变和电荷密度。

2.2 计算参数

为了更好地弛豫表面和界面结构,在结构优化前先采用 MedeA VASP 模块在 NVE 系综 下进行从头计算分子动力学(AIMD)模拟,温度为 500K,步长为 2fs,总模拟时长为 400fs。之后采用 MedeA VASP 模块对各个候选结构进行结构优化和单点能计算,在对不同 基组对比后选用了基于 optB86b 的 Becke 86 交换相关泛函,此泛函加入了 D2 修正,适合描 述石墨烯之间的范德华相互作用。计算时设置的平面波截断能为 520 eV,使用 k 点间距为 0.15/Å,Gaussian 展宽 0.05 eV,能量和力的收敛标准分别为 1×10⁻⁶ eV 和 0.01 eV/Å;后续进 行电荷密度计算时,积分方法改为 Blöch 修正的四面体方法;AIMD 的精度低于结构优化和电 荷计算。

3. 结果与讨论

3.1 Li-Si和 Li-C 二元体相结构筛选、体积膨胀和电压曲线计算

候选 Li-Si 和 Li-C 二元体相结构包括数据库中检索得到的结构和使用 MedeA UNCLE 模 块扩充的 C₆和 LiC₆之间的候选结构。作者借助 MedeA HT-Launchpad 模块和 MedeA VASP 模块批量计算候选结构的形成能、摩尔体积(图1),并与实验值对比。大部分数据与实验 值相符,个别差异可能是由于没有考虑温度的影响导致的。依据形成能作出基态相图,筛选 出其中位于基态能量线上、且晶胞原子数不超过 200 个的稳定结构如图 2 所示。







图 2. 二元 Li-Si 和 Li-C 体系的晶体结构, 锂、硅和碳原子分别为蓝色、黄色和黑色。 随着锂化程度增加, 体系会发生一定程度的体积膨胀(图 3)。从 Si 到 Li₄₂Si 的体积膨胀 率达到 290%, 因此多孔硅材料阳极材料具有高容量。而石墨的膨胀程度则低得多, 从 Li 到 LiC₆相, 其膨胀率不超过 12%。



图 3. 二元 Li-Si 和 Li-C 体系的晶体结构, 锂、硅和碳原子分别为蓝色、黄色和黑色。

如果忽略界面对整体热力学平衡的影响,可以直接从二元体相图预测在给定电压或锂化 学势下每个结构中锂离子的浓度。以这种方式确定的平衡电压曲线与实验值以及其他文献中 DFT 计算结果的对比如图 4 所示, DFT 和实验值的差异可能来自于有限温度效应和局部非晶 化的影响。根据平衡电压曲线,在 Li_xSi 中,如果 x≤2.5 以下,固-固界面将以 Li_xSi-C 的形式





≤2.5) 或 Li_xSi-LiC₆(x≥3.25)。



图 4. 二元 Li-Si 和 Li-C 体系的平衡电压曲线,电压为锂含量的函数。

3.2 Li_xSi 和 Li_yC 表面结构的表面能计算





作者从 Li-Si 体系不同锂含量的体相切出不同方向的 Li_xSi (x=0, 1, 2.5, 3.25 和 4, 其中 x=4 为 Li₂₁Si₅简化得来) 表面模型如表1 所示。用 MedeA HT-Launchpad 模块和 MedeA VASP 模块批量计算了不同锂含量表面的表面能(图 5), 说明表面不会自发形成, 且表面的





形成会破坏 Li_xSi 相,加速硅阳极的非晶化。相比之下,Li₆C 和 C 的表面张力更低,易产生断裂的 C-C 键,迅速与电解质反应形成 SEI,因此石墨涂层可以保护硅阳极免受电解副反应的影响。

为了和形成界面后的电荷密度进行对比,此处先对各表面进行了电荷密度的计算。



图 5. 二元 Li-Si 和 Li-C 体系的表面能, 电压为锂含量的函数。

3.3 Li_xSi-Li_yC界面结构的电荷密度计算和稳定性分析

使用 MedeA Interface Builder 模块创建了若干 Li_xSi–Li_yC 界面,即第1部分确定的 Li_xSi– C (x < 2.5) 或 Li_xSi–LiC₆ (x > 3.25),先对其进行 AIMD 弛豫,再进行结构优化,最终得到的 结构如图 6 所示。随后用 MedeA HT-Launchpad 模块和 MedeA VASP 模块批量计算了它们 的电荷密度,其中 Li₄Si(100)–LiC₆(0001)界面中的锂化石墨层由于 Li₄Si 的高度不稳定性而略微 弯曲,导致电荷密度峰值降低(图 7)。除此以外,界面的形成几乎不影响两侧表面的电荷 密度分布。



图 6. Li_xSi-Li_yC 体系,包括不同的界面以及不同的锂含量(x=0、3.25、4; y=0、1/6)。







图 7. Li_xSi-Li_yC 两相界面的一维电荷密度图。蓝线表示在垂直于板层的电荷密度平均值,而略微平滑的红 线是垂直于板层的的 1Å 区域的宏观积分值。

与此同时,用 MedeA HT-Launchpad 模块批量计算了这些结构的界面张力、平均功和 残余应变(图 8),结果显示锂离子的插入降低了独立石墨板的稳定性,但 Li_xSi–Li_yC 界面的 界面张力仍然低于脱锂的 Si–C 界面。因此,界面是亚稳态的,只能人工合成或在电化学循环 过程中产生。



将结论推广到纳米体系,在低锂浓度下,锂化会导致负的粘附能量,更有利于石墨烯包 覆硅纳米颗粒形成中空的 yolk@shell(即 Si@void@C)结构。

4. 总结与展望

作者借助第一性原理计算,从 Li_xSi 和 Li_yC 体相出发,筛选出合理的结构切出表面,再进 一步构成界面,并解释了硅和石墨作为阳极时各自优势的来源,也说明了 Li_xSi 和 Li_yC 表面以 及两者之间的 Li_xSi-Li_yC 界面都不会自发形成,只能经过热处理或电化学循环提供驱动力而产





生。此外,将结论推广到纳米体系,说明石墨烯包覆硅纳米颗粒形成的中空结构在热力学上

更有利。研究成果有助于在硅阳极颗粒合成过程中改善阳极材料的动力学和机械性能。

参考文献: (对应标准案例-126)

https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2022/cp/d1cp05414g

使用MedeA模块:

- MedeA Environment
- MedeA Interface Builder
- MedeA VASP
- MedeA UNCLE
- MedeA HT-Launchpad



探索 Janus 2H-VSeTe 单层作为锂离子电池负极材料的可行性

关键词: Janus 2H-VSeTe 单层、锂离子电池、负极材料、电化学性能

1. 案例背景

由于能源危机和环境污染,研究开发可再生能源成为一个热门话题。可充电电池作为清 洁能源,在现在通信、交通和电子工业中发挥着不可替代的作用。其中锂离子电池因其良好 的功率及高倍率性能受到广泛关注,石墨烯在锂离子电池负极材料的成功商业化引起了人们 对二维材料做电池负极的探索。随着人们对高比容量和能量密度电极材料的需求,石墨烯逐 渐无法满足当前社会的发展要求,而二维材料拥有较大的比表面积及高的储存位点,是高容 量电池负极材料的不二之选。作者基于 Janus 2H-VSeTe 单层材料,系统探索了其作为锂离子 电池负极材料的可行性,研究包括吸附性质、理论容量、开路电压和离子在界面的扩散能 垒。通过以上研究,证实 Janus 2H-VSeTe 单层是锂离子电池负极材料的可行候选者。

2. 建模与计算方法

作者通过 MedeA Environment 中创建了 2H-VSe² 单层结构,通过 Substitution search 功能将 Te 替换 Se 创建 Janus 2H-VSeTe 结构,采用 Supercell Builder 功能创建 4*4*1 超胞 体系。作者采用 MedeA VASP 模块中 GGA-PBE 方法,对体系进行结构优化;为更精确计 算体系电子性质,在 V 3d 轨道上加 U,其中 U=2 eV,J=0.87 eV;计算考虑范德华作用 力,采用 DFT+D3;采用 MedeA VASP 中 MD 分析体系热稳定性,而动力学稳定性则采用 MedeA Phonon 分析;锂离子在 Se 和 Te 层的扩散行为则用 MedeA TSS 模块分析。





3. 结果与讨论

3.1 结构及电子性质分析

作者通过 MedeA Environment 创建 Janus 2H-VSeTe 结构,随后采用 MedeA VASP 对 体系进行结构优化并计算体系电子性质,见图 1。从图 1a 中可知,每个 V 原子被 3 个 Se、3 个 Te 原子包围;由于 Se、Te 层原子半径和电负性差异较大,V-Te、V-Se 有不同的原子距 离和层间距高度。S 和 Se 原子间电负性差异破坏了 Janus 2H-VSeTe 单层结构对称性,从而 导致内部偶极矩为 0.288 D,不平衡电位差为 0.555 eV (图 1b)。图 1c 为 Janus 2H-VSeTe 单层结构在 300 K 下 AIMD 稳定性分析,很明显在此条件下,Janus 2H-VSeTe 单层结构和能 量没有显著变化,说明体系具有良好的热稳定性。Janus 2H-VSeTe 结构在整个布里渊区内没 有虚频,证明体系具有良好的动力学稳定性(图 1d)。







图 2 Janus 2H-VSeTe 结构 (a) 能带结构; (b) 态密度 DOS; (c) CBM 和 VBM 图; (d) 电子局域图 3.2 吸附性质研究

作者通过 MedeA VASP 模块计算 Li 在 Janus 2H-VSeTe 单层结构上可能存在的吸附位点 (hollow site (I)、V-top site (II)及 top site (III) of Se/Te)(见图 3)。计算发现,Li 原 子倾向于吸附在 2H-VSeTe 单层中六角 hollow site 和 V-top site,而在 Se top site 吸附会向其 它位置偏移,导致吸附结构不稳定。吸附态密度图中可知,锂原子吸附后使 2H-VSeTe 从半 导体性质转变为金属性质,这种转变增强了体系的导电能力,有助于加速电子迁移,是作为 电池电极材料的必备。另一方面,差分电荷密度图中可知,锂原子失去绝大多数电子,移向 界面与它相连的 Se 或 Te 原子,这种离子化状态使其可作为电极材料,进而作为充放电过重 嵌入和脱出的反应物。





图 3 左侧不同吸附位点态密度图;右侧差分电荷密度图

3.3 迁移性质及开路电压研究

作者通过 MedeA TSS 模块计算锂离子可能得迁移路径。锂离子在 Janus 2H-VSeTe 上有 两个稳定吸附位点(hollow site 及 V-top site),因此计算这两个不同的迁移路径,从 V-top site 到邻近 V 原子顶部为 Path A,从 V-top site 到六角 hollow site 再到 V-top site 为 Path B (见图 4)。从图中可知,Li在 Se 层中扩散能垒分别为 0.307 eV (Path A)、0.158 eV (Path B); Te 层中扩散能垒分别为 0.390 eV (Path A)、0.188 eV (Path B)。Se 层中扩散 能垒低可能是 Li 吸附在 V-top site 和 Path B 中六角 hollow site 能量相似,而 Te 层相反。以 上结果证实锂离子在 2H-VSeTe 单层结构上具有较快的扩散过程,电池有较快的充放电速 率。





随后作者计算 2H-VSeTe 单层结构对锂离子的最大负载量(理论容量)和不同浓度负载 时体系开路电压,见图 5。从图中可知,开路电压随浓度变化呈下降趋势,且不同浓度下体 系开路电压均大于 0,说明吸附是可行的。2H-VSeTe 单层结构最大理论容量为

416 mAhg⁻¹,理论容量较高,表表明2H-VSeTe可替代石墨烯作为锂电池负极材料。



图 5 2H-VseTe 不同吸附浓度下(a, b) 开路电压; (c, d) 理论容量图

4. 总结与展望

本案例中,作者利用密度泛函理论系统地计算了 Janus 2H-VSeTe 单层的几何结构、稳定 性及电子结构作为锂离子电池负极材料的可行性。Janus 2H-VSeTe 单层具有好的动态稳定性 和热力学稳定性;锂原子吸附可导致 E_i附近电子态增加和金属行为转变,确保 Janus 2H-




VSeTe 单层具有良好的导电性;考虑 Se 和 Te 在表面上两种可能的迁移路径,计算出最低的 势垒分别为 0.159eV 和 0.188eV,证明在充电和放电过程中存在高的离子迁移率;同时 OCV 和多层 Li 原子吸附表明比容量为416 mA h g⁻¹,表明 Janus 2H-VSeTe 单层是 LIBs 负极材料 的可行候选者。本文的研究对于寻找新型二维电池负极材料具有指导意义。

参考文献: (对应标准案例-155)

Zhigang Cao, Yukai An. Explore the feasibility of Janus 2H-VSeTe monolayer as anode material for Li ion battery. Journal of Electroanalytical Chemistry 947 (2023) 117786

使用MedeA模块:

- MedeA Environment
- MedeA VASP
- MedeA Phonon
- MedeA TSS



用于无枝晶和高倍率金属阳极的强交互吸附原子/衬底 界面

关键词:锂离子电池、锂阳极、枝晶、沉积、吸附界面

1. 案例背景

随着电动汽车、无线电子和智能电网快速增长,人们对高能量密度电池的需要越来越迫 切。金属锂被认为是制造下一代高能量密度电池最有前途的负极材料之一。然而,枝晶锂沉 积严重阻碍了锂离子电池(LMBs)的实际应用。均匀化锂沉积是实现安全应用 LMBs 的前 提,本文中**宁德时代**首先提出了一种欠电位沉积(UPD)工艺来改变 Li 沉积形貌的动力学和 均匀性,基于 Li 原子与锰基(Mn)衬底之间的强相互作用,研发了一种先进的杂化锰-氧化 石墨烯(Mn-GO)结构来保护锂,不仅使无枝晶 Li 负极能实现高容量和电流密度循环,而且 提高了 Li 金属负极在零下温度下的界面动力学性能,在低温条件下也有潜在适用性。

2. 建模与计算方法

作者通过 MedeA Environment 中创建了 Cu、Ni、Co 及 Mn 各结构,采用 Surface Builder 功能创建各体系 100、110 及 111 表面;并用 Builder Supercell 功能创建各表面 3x3 超晶胞,固定最下方 2 层原子,随后创建 Li 吸附各体系表面结构。作者采用 MedeA-VASP 模块中 GGA-PBE 方法,对体系进行结构优化并计算结合能,随后计算体系电荷密 度。计算过程中体系设置截断能为 400 eV;(100)及(111)表面 K 点 4x4x1,(110)表面 K 点为 3x4x1;力收敛标准为0.05 eV À⁻¹。

3. 结果与讨论





3.1 实验合成

作者采用电沉积方法在 Cu 网状电极上制备了 Ni、Co 和 Mn 基界面, 随后采用 SEM、 EDS 等表征手段验证试验样品, 见图 1。图 1a-d 显示 Cu-Ni、Cu-Co 及 Cu-Mn 于原始 Cu 电 极对比颜色变化, 表明 Cu 电极上成功电镀了 Ni、Co 和 Mn。图 1e-h, EDS 能谱图进一步证 实 Ni、Co 及 Mn 在 Cu 电极上存在; 图 1 i-l 显示了 Cu、Cu-Ni、Cu-Co 及 Cu-Mn 电极表面 形貌, 电镀界面厚度在 4-7 mm 范围, 可忽略厚度对样品界面动力学影响。



图 1 (a) Cu; (b) Cu-N; (c) Cu-Co 及(d) Cu-Mn 电极数码照片; (e) Cu; (f) Cu-Ni; (g) Cu-Co 及(h) Cu-Mn 电极的 SEM 及 EDS 图像; (i) Cu; (j) Cu-Ni; (k) Cu-Co 及(l) Cu-Mn 电极放大 SEM 图像

3.2 Li 沉积研究





作者合成电极样品后,为了研究过渡金属对 Li 沉积过程影响,采用电化学还原法以 Cu、Cu-Ni、Cu-Co 及 Cu-Mn 作为工作电极,在 Li-Cu 电池中进行 LSV 曲线参数测试,见图 2。从图 2a, b 中可知,Cu-Mn 及 Cu-Mn20 电极上起始电位更大,并随着锂数量增加,起始 电位的位移增大;在比 Cu-Mn 和 Cu-Mn20 电极起始电位更正的电位下,观察到较大的还原 区域,并随电位增加,还原区域也随着 Mn 数量增加(图 2c);还原区域是锰基表面上锂离 子 UPD 过程产生的;而 Cu-Mn 和 Cu-Mn20 电极的还原面积明显小于 Cu、Cu-Ni、Cu-Co 电极(图 2c),可能是 UPD 过程与大块状锂沉积之间的竞争导致不同的锂沉积。作者进一 步采用 MedeA VASP 计算 Li 在不同金属表面上结合能及电荷密度。从图 2e 可知,Mn 表面 上 Li 结合能远高于其他表面,Mn 基表面能吸附更多 Li^{*},锰基衬底具有最大触发 UPD 过程的 能力。吸附的锂离子占据锰基表面,排斥横向作用力避免锂沉积物局部团簇。因此,一旦获 得单层,大块的金属锂薄膜将均匀扩散到单层上(图 2f)。



图 2 (a) LSV 曲线; (b) 镀锂起始电位; (c) 还原区域的电位比 LSV 曲线上起始电位更正/更负值; (d)DFT 计算电荷密度; (e)DFT 计算的 Li 在各金属表面吸附结合能; (f) UPD 过程单层 Li 覆盖示意图





随后,作者从动力学角度分析锂沉积过程,见图 3。从图 3a 中可知,Cu-Mn、Cu-Mn20 电极上有 UPD 和大块锂沉积竞争机制。通常在非 UPD 基质上,会出现不均匀 Li⁺吸附和尖状 Li 成核,电场在非均匀突起的尖端被放大,产生电子聚集区,Li⁺会迅速积累,产生"尖端效应"。 "尖端效应"加速消耗电极表面附近 Li⁺,导致枝晶生成(图 3b1)。对于 Mn 基电极,UPD 诱导 Li 单层均匀吸附从而形成致密 Li 沉积(图 3b2),提高转移反应动力学,且保证有序锂沉积和 抑制副反应。



图 3 (a) LSV 曲线的 Tafel 图; (b)Li^{*}在非 UPD 和 UPD 表面上还原成 Li; (c) 放大的电压图; (d)过电位图 为了在实现 UPD 工艺,作者构建了一种先进的杂化锰-氧化石墨烯结构(Mn-GO)来保 护锂,随后采用扫描电镜研究不同电流密度下镀锂容量及电极界面变化,见图 4。Li/Mn 及 Li/Mn-GO 上观察到更致密的 Li 层(图 4b、c),表明 Mn 基表面能实现无枝晶 Li 沉积。图 4d-f 显示了 Li、Li/Mn 及 Li/Mn-GO 电极上沉积 Li 层的表面粗糙度(Max (ΔZ)表示,其中 Z



是沉积 Li 层厚度), 干净 Li 上在锂沉积 1,2,4 和 8 *mA h cm⁻²*, Max (ΔZ)分别为 71.5,77.7,84.8(图 4d)。Li/Mn 和 Li/Mn-GO 粗糙度显著降低, Li/Mn 的 Max (ΔZ)值略高于 Li/Mn-GO(图 4e、f)。随后采用各种手段表征证实 Li/Mn-GO 能保护金属锂, 提高容量及 高电流密度循环, 并且扩展金属锂适用温度, 低温下界面动力学也得到提升。



150 µm

图 4 (a-c) 分别为 Li、Li/Mn 和 Li-Mn-GO 电极 SEM 图像; (d-f)分别为 Li、Li/Mn 和 Li-Mn-GO 上 锂沉积表面

4. 总结与展望

本案例中,作者提出了一种欠电位沉积(UPD)工艺来改变 Li 沉积形貌的动力学和均匀 性。在锰基电极上发现,UPD 过程中锂离子吸附电位大于块状 Li 沉积起始电位,抑制 Li 成核





及枝晶 Li 沉积, 且能在锰基电极表面形成均匀而致密的锂沉积。在此基础上, 作者研发了一种先进的杂化锰-氧化石墨烯结构来保护锂, 不仅使无枝晶 Li 负极能实现高容量和电流密度循环, 而且提高了 Li 金属负极在零下温度下的界面动力学, 为设计无枝晶和全温度适用的LMBs 电池提供了灵感。

参考文献: (对应标准案例-159)

Shun Li, Zhendong li et al. A strongly interactive adatom/substrate interface for dendrite-free and high-rate Li metal anodes. Journal of Energy Chemistry 62 (2021) 179-190

使用MedeA模块:

- MedeA Environment
- MedeA VASP



MedeA 在电池材料领域之电解质中的应用 聚合物电解质 PEO-Li-TFSI 的分子动力学 模拟研究

关键词:固态电解质、锂电池、PEO-Li-TFSI、分子动力学、LAMMPS、MedeA

1. 研究背景

环保型电动汽车的电池系统要求具有安全性,高能量密度和高功率等特 点,而电池的效率、功率和安全性很大程度上是由电解质的性质决定的。固态 非晶聚合物材料具有低密度、可加工性和低可燃性,被视为取代当前液体电解 质的最佳候选者材料。以聚环氧乙烷(PEO)为基础的聚合物电解质近年来引起学 者的广泛关注。在本文中,作者利用分子动力学模拟研究了固态电解质 PEO-Li-TFSI 体系,并探讨了阳离子配位、协同运动和团聚对离子输运的影响。

2. 建模与计算方法

作者首先用 MedeA 中的 Polymer Builder 模块创建了 PEO 的分子链模型, 随后用 Amorphous Materials Builder 模块创建了 PEO 与 Li-TFSI 混合的无 定形模型。在 MedeA LAMMPS 中做 NVT 系综模拟得到平衡结构,并分析 PEO 周围 TFSI 的配位数分布和径向分布函数。





3.1 浓度对阳离子配位的影响

作者计算了阳离子的配位分布,可以看出阴离子在 Li 的配位中起着重要的 作用,特别是对于部分被 PEO 氧欠配位的阳离子。另外,锂离子没有与聚合物 主链中的任何氧进行配位(见图 1b,左),而是只与 TFSI 阴离子缔合,尤其是在 盐浓度较高的情况下。说明阴离子的存在显著地改变了阳离子移动的环境,这 对它的流动性有很强的影响。



图 2 (a) TFSI 负离子和 PEO 主链的氧对 Li 阳离子总配位的贡献; (b, 左)只考虑来自聚合物氧贡献的配位分布, (b, 右)同时计算阴离子和聚合物氧贡献时的总配位分布。盐浓度从 上到下分别为 4.00 和 1.00 M

3.2 浓度对离子运动的影响

通过研究构型中阳离子的迁移率来分析不同阳离子配位环境的动力学。如 图 2,发现在较低的盐浓度下,得到了比在高浓度情况下更高的阳离子迁移 率,这与实验观察一致。另外,对于低浓度情况而言,不同的配位环境不会导 致移动性的显著差异。





4. 总结与展望

作者利用完全原子分子动力学模型,讨论 PEO-Li-TFSI 电解质中的 Li 配 位、离子-盐聚类和协同运动等结构动态行为。为聚合物电解质的离子聚集和输 运机理提供了合理的解释。

参考文献: (对应标准案例-72) DOI: 10.1021/acs.chemmater.8b01955

使用MedeA模块:

- **MedeA Environment**
- **MedeA Polymer Builder**
- **MedeA Amorphous Materials Builder**
- MedeA LAMMPS

源资信息科技(上海)有限公司



聚合物电解质中 Li 离子输运性质的分子模拟研究

关键词:锂电、聚合物、电解质、Li离子扩散、分子动力学、MedeA LAMMPS

1. 研究背景

聚合物基电解质是目前有机溶剂基锂离子电解质的潜在替代品,由于具有 可加工性、灵活性和安全性受到研究者关注。此外,与固态无机电解质相比, 它们能更好地适应脱嵌锂期间电极的体积变化。以聚(环氧乙烷)为主要原料的新 型锂离子导电聚合物电解质(PEO)在室温下的离子电导率约为10-5~10-4 S/cm。添加增塑剂能略微提高电导率,但降低了电池的机械性能。在这项工作 中,作者对 PEO 进行了化学修饰,将 PEO 转变为一种交替共聚物,从而改变 溶剂、阴离子和阳离子之间的相互作用,控制离子电导率和锂转移数。利用经 典的分子动力学模拟,计算了一系列相关的输运性质,包括扩散系数、离子电 导率和阳离子迁移数。

2. 建模与计算方法

作者首先利用 MedeA 中的 Polymer Builder 创建了 PEO、SUL 和 CAR 的 聚合物结构。随后采用 Amorphous Materials Builder 创建了电解质溶液的无 定形模型。在 MedeA LAMMPS 中作平衡模拟,利用 Diffusion 模块计算了 Li+ 和 TFSI-在各中聚合物中的扩散系数。最后在 MedeA VASP 中计算了 Li 离子与 各个聚合物分子间的结合能

3. 结果与讨论

3.1 输运性质





图 2 (左)Li+和(右)TFSI-在三种不同聚合物电解质中的配位贡献

作者还对 PEO、SUL 和 CAR 电解质中离子的局部环境进行了研究。从配位 环境分析中可以看出, CAR 负责更紧密的 Li 离子配位, CAR 的 Li 溶剂化壳层中





○ 原子比 PEO 中多。此外, Li+ - ○ 相互作用的时间几乎是 CARs 存在时的三 倍. 虽然聚合物和阳离子之间更强的相互作用有利于减少离子缔合, 从而增加电 导率, 但同时减缓了离子动力学过程。在非晶态聚合物电解质中, 链的分段运动 驱动离子扩散, 因此在离子缔合和离子迁移率之间有着平衡关系, 这可以通过聚 合物和离子之间的结合强度来调节。

Polymer	Fragment	Li ⁺ binding energy (eV)	ESP map	ESP minimum (eV)
PEO	South Contraction	-1.86		-1.92
CAR	the for the second second	-1.99		-1.77
SUL	×y-	-2.33		-1.90

表1 聚合物结构单元与 Li+的结合强度

作者利用 DFT 方法计算了 Li 离子与各个聚合物分子间的结合能以及电离能。 如表 1 所示,发现 SUL-TFSI-间的结合能(-0.71ev)是 EO-TFSI-间结合能(-0.35ev) 的两倍。

4. 总结与展望

在这项工作中,作者对 PEO 进行了化学修饰,将 PEO 转变为一种交替共聚物,从而改变溶剂、阴离子和阳离子之间的相互作用,控制离子电导率和锂转移数。利用经典的分子动力学模拟,计算了一系列相关的输运性质,包括扩散系数、离子电导率和阳离子迁移数。揭示了聚合物电解质的导电机制。

参考文献: (对应标准案例-78)

http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b02645





使用MedeA模块:

- MedeA Polymer Builder
- MedeA Amorphous Materials Builder
- MedeA LAMMPS
- MedeA Diffusion
- MedeA VASP



用于增强锂金属阳极稳定性的封闭主体双层致密多孔固 体电解质界面

关键词:锂电池、人工固体电解质界面、封闭主体设计

1. 案例背景

锂金属具有高比容量和低电化学电势的优势,是下一代高能电池的理想阳极。然而,锂 的不稳定表面引起了人们安全和效率方面的担忧,阻碍了其在实际生活中的应用。本算例 中,封闭主体双层固体电解质界面(SEI)与锂金属接触,提高了锂金属阳极的稳定性。多孔 富锂人工 SEI 层增加了 Li/LiF 界面的数量,减少了局部体积波动,改善了这些界面的 Li⁺扩 散。此外,曲折的多孔结构引导了均匀的 Li⁺通量分布,并机械地抑制了枝晶的传播。SEI 的 致密上层实现了封闭的主体设计,防止活性材料的持续消耗。致密顶层和多孔底层的双重性 延长了循环寿命,提高了倍率性能。

2. 建模与计算方法

作者用 MedeA Environment 中的 Amorphous Builder 创建了 DMF/PVDF 溶剂模型,再 用 Interface Builder 构建 Lil-LiF 界面。对 DMF/PVDF 溶剂模型采用了 MedeA LAMMPS 模块 开展分子动力学模拟,力场为 PCFF+,长程静电相互作用使用 PPPM 算法进行计算,研究 DMF 的作用。反应体系在 NVT 系综下,以 0.1 fs 的步长,进行了总共 1 ns 的模拟,每 1 ps 保存 1 帧轨迹。随后,对 Lil 体系和 LiF 体系分别进行了 NPT 系综下的模拟,压强为 1 atm, 温度为 300 K,步长为 1 fs,平衡 500ps 后,再进行 25 ps 模拟;再对 Lil-LiF 界面进行 500 ps 模拟,每隔 1 ps 输出 1 帧轨迹。在研究 Li^{*}的迁移能垒时,选用的力场为 MEAM, Li^{*}和 F 的 电荷设置为±0.8。

3. 结果与讨论





3.1 实验部分

传统的致密无机 SEI 通常是脆性的,并且由于不可避免的非均匀或非共形 SEI 导致的不均匀锂沉积,循环过程出现裂纹。因此,作者提出了锂金属上的封闭主体双层 SEI 结构(图1),由一个互连多孔的 LiF 人工 SEI 和一个致密的富含无机物的 SEI 组成,以改善循环性能。



图 1. (a) Li 金属和(b) 致密 LiF 人工 SEI 的初始结构和失效机制,以及(c) 双层致密/多孔人工 SEI 电 镀机制。

作者通过抛光锂金属与溶解在 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中的聚偏氟乙烯(PVDF)和 碘(l₂)的前体溶液反应,然后进行溶剂冲洗以溶解 Lil,制备了多孔富 LiF 人工 SEI 结构。图 2a-d 显示了 Lil-LiF 复合材料的表面和横截面形态以及 X 射线光电子能谱(XPS)。Lil 相很容 易溶解在 DOL:DME 溶剂中,留下多孔富 LiF 人工 SEI 结构(图 2e-h)。使用 MedeA LAMMPS 模块进行分子动力学(MD)模拟表明,DMF 中 PVDF 的迁移率优于 DMA 中 PVDF,因此 DMF 溶剂对促进初始反应至关重要。





图 2. (a-d) LiI-LiF 复合材料的表面和横截面形态以及 X 射线光电子能谱。(e-h) 在用 DOL:DME 冲洗 后,多孔 LiF 人工 SEI 的表面和横截面形态以及 X 射线光电子能谱。

开放框架多孔结构的设计不是为了限制锂和电解质之间的寄生副反应,因此应在多孔结构的顶部原位或原位形成相对致密的 SEI 层,以实现封闭主体的设计(图 3a)。在不同的电流密度和面积容量下,对组装成 Li||Li、LiF||LiF 和多孔 LiF||多孔 LiF 的对称电池进行了电化学测试,证实了化学和拓扑异质性的存在推动抛光锂金属上枝晶的生长(图 3b-d)。







图 3. (a) 双层 SEI 结构示意图。(b-c)不同阳极处理的对称电池循环的电流密度和面容量(d)递增周 期下的锂电极 FESEM。

图 4 显示, 在形成循环后, 多孔 LiF 的性能优于致密 LiF 和抛光 Li 阳极。为了排除对 Li-S 电池循环性的穿梭效应, 还使用了面积容量为 2.4 mAh/cm²的稳定 LFP 阴极, 以进一步展示 新型双层多孔/致密 SEI 的可行性。此外, 双层 SEI 设计没有牺牲倍率性能。当观察充放电曲 线时, 多孔 LiF 的极化(即充放电电压平台之间的差异)低于抛光 Li 和致密 LiF。

100



1000



图 4. (a) Li-S 电池恒电流循环, (b-e) Li、CLiF 和多孔 LiF 阳极电池的充放电曲线以及倍率性能测试。 (f) Li-LFP 电池恒电流循环, (g-i) Li、LiF 和多孔 LiF 阳极电池的充放电曲线以及倍率性能测试。

3.2分子动力学模拟

使用 MedeA LAMMPS 模块和 MedeA MEAM、MedeA ReaxFF 力场进行 MD 模拟计算 得到的不同路径能垒(图 5a)证明了 Li⁺通过互连的 LiFILi 界面实现快速运输,与通过 LiF





使用 MedeA Deformation 模块得到纯 LiF 晶体和 Li/LiF 界面的应变-应力曲线。两者在 9%和 17.5%应变下,应力都有两次突然下降。然而,对应的势能-应变的曲线没有明显的突然 下降,并且在 15%应变下保持良好的原子结构,不同于具有可见结构断裂的纯 LiF 晶体(图 5c-d)。



图 5. (a-b)对 Li⁺通过 LiF 体相、沿着 LiF 表面、沿着 Li/LiF 界面三种迁移路径进行 MD 模拟,计算能 垒。(c)LiF 晶体和 Li/LiF 界面的 MD 应力应变模拟,包括应力-应变图和势能-应变图(d)15%应变下的 晶体结构。

4. 总结与展望

本算例通过溶剂冲洗 Lil-LiF 复合涂层的方法产生了一种人工 SEI 膜,这种 SEI 膜含有富 LiF 的多孔结构,增强了阳极稳定性。SEI 膜中用于锂核化的 Li/LiF 界面的数量增加,从而减 少了局部体积波动,提高了 SEI 的灵活性,沿着该界面的 Li⁺扩散更快而降低了阳极电阻。此 外,互连和曲折的孔隙改善了 Li⁺通量分布,并机械地抑制了由于 Li 金属表面的不均匀性造成 的枝晶生长。这项工作是基于对提高锂金属阳极稳定性的各种关键因素的综合考虑合理设计 SEI 的一个很好的例子,突出了提高锂金属电池循环和倍率性能的新途径,并为设计锂、钠和 钾等高能金属电池开辟了一条可行的途径。





参考文献: (对应标准案例-115)

Efaw C M, Lu B, Lin Y, et al. A closed-host bi-layer dense/porous solid electrolyte interphase for enhanced lithium-metal anode stability[J]. Materials Today, 2021.

使用MedeA模块:

- MedeA Environment
- MedeA LAMMPS
- MedeA EAM
- MedeA ReaxFF
- MedeA Deformation





MedeA 在电池材料领域之固态电解质中的应用

镁离子电池中固态电解质稳定性的计算模拟

关键词: Mg离子电池、固态电解质、材料稳定性、力学性质、声子性质

1. 案例背景

可充电镁离子电池是解决未来大型移动设备和大型静态设备电能存储需求的有潜力的技 术方案。镁是地球上丰富的资源之一,相对于稀缺的锂资源,镁的供应更加可持续及可靠。 其次,镁离子电池具有潜在的高能量密度和高功率输出能力。相比于传统的锂离子电池,镁 离子电池除了能实现更高的能量密度外,兼具更高的安全性和稳定性。然而可充电镁离子电 池的研究目前还比较有限。尽管镁作为电池材料具备潜在优势,但挑战仍然存在,如电解 液、电极材料和电池反应机制等方面的问题需要深入探索。然而,随着对可持续能源和高能 量密度存储需求的增加,对可充电镁离子电池的研究也逐渐引起了人们的关注。在本案例 中,作者研究了镁钪硫化物(MgSc₂Sa)和镁钪硒化物(MgSc₂Sea)作为固态电解质的结构、 力学和电子性质,这项研究旨在为未来改进镁电池、替代锂电池提供有价值的信息,并为研 究人员深入探索镁电池铺平道路。

2. 建模与计算方法

作者在 MedeA InfoMaticA 中搜索了 MgSc₂S₄ 晶胞;而后在 MedeA Environment 中将 MgSc₂S₄的 S 替换为 Se 原子,从而构建了 MgSc₂Se₄结构,空间群为 Fd-3m (227);采用 MedeA VASP 模块中 GGA-PBE 方法对两种结构进行优化;结合 MedeA MT 和 MedeA Phonon 分析 了材料的力学性质和声子性质,并对结构稳定性进行了研究。截断能 500 eV,K点: 5×5×5, 力收敛标准为 0.01 eV/Å。





- 3. 结果与讨论
 - 3.1 几何结构



图 1 (a) MgSc₂S₄; (b) MgSc₂Se₄的几何结构

表1MgSc₂S₄和 MgSc₂Se₄结构的晶格参数和生成焓

Structures	Lattice parameters (Å)	Volume(Å ³)	ΔH_{f} (eV/atom)
$MgSc_2S_4$	10.67	1200.14	-0.22
$MgSc_2Se_4$	11.20	1375.04	-0.20

作者先通过 MedeA Environment 创建了 MgSc₂S₄、MgSc₂Se₄ 晶胞(图 1),并利用 MedeA VASP 进行了结构优化,优化好后结构的晶格参数和生成热展示于表 1 当中 MgSc₂S₄ 和 MgSc2Se4 的结构,每个结构都有 56 个原子,都是面心立方结构,空间群为 Fd-3m (227),其中晶格参数满足 a = b = c 和 $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$ 。在这些结构中,Mg 原子占据 8a 四面体位点;Sc 原子占据 16d 八面体位点;S 和 Se 原子各自形成一个笼状结构,并占据 32e 位点。两结构的生成焓均为负值,表示两材料在结构上具有稳定性。





3.2 力学性质分析

Structure	C_{11}		C_{12}	C_{44}	C'		
$MgSc_2S_4$	95.13		62.71	35.07	16.21		
$MgSc_2Se_4$	76.08		52.29	27.90	11.90		
Moduli							
Structure	Bulk(GPa)	Shear(GPa)	Young's(GPa)	B/G			
$MgSc_2S_4$	73.52	25.73	69.09	2.86			
$MgSc_2Se_4$	60.22	19.82	53.54	3.04			

表 2 弹性常数、模量和 Pugh (B/G) 比率

作者利用 MedeA MT 研究了 MgSc₂S₄和 MgSc₂Se₄的力学性质。计算得出了两晶胞的弹 性常数、体模量、剪切模量、杨氏模量、Pugh (B/G) 比率 (表 2)。体积模量 B 衡量了材 料对应力引起的体积变化的抵抗程度,剪切模量 C⁴能表示材料的力学稳定性,负值代表材料 不稳定,Pugh (B/G) 比率能衡量材料的延展性。如果 B/G > 1.75,则结构称为延性,否则 为脆性。MgSc₂S₄和 MgSc₂Se₄的 B/G 均大于 1.75,说明两结构都具有延展性;并且两结构的 体模量 B、剪切模量 C⁴以及弹性常数 C₄₄均为正值,表明 MgSc₂S₄和 MgSc₂Se₄结构都满足力学 稳定性。









作者在使用 MedeA Phonon 计算 MgSc₂S₄和 MgSc₂Se₄的声子性质后,输出了声子色散 曲线(图 2)。声子在物理学和工程学中都占据非常重要的地位,因为声子可以确定固体的 物理性质,如电导率、热膨胀和振动稳定性。若声子色散曲线中,具有负频率,即虚频的 话,则表示结构具有振动不稳定性,反之则代表结构稳定。声子模式分为两种:光学声子和 声学声子。光学声子出现在较高的频率,由拉曼散射确定,而声学声子出现在较低的频率, 是通过布里渊散射技术进行测量的。图 2 显示,在这两个结构中,没有发现虚频,这表明两 结构在振动上是稳定的。并且,结构在Γ方向上也表现出稳定性,这与计算的力学稳定性相对 应。





图 3 (a) MgSc₂S₄; (b) MgSc₂Se₄的态密度图

通过分析具有相同组成的结构的态密度(DOS)也可以用来模拟它们的稳定性趋势,在 Ef 处具有最高态密度的结构分别被认为是不稳定的。因此作者利用 MedeA VASP 计算了





MgSc₂S₄和 MgSc₂Se₄的态密度,如图 3 所示,DOS 显示了每个原子的贡献以及总的态密度, 也可以通过测量带隙来确定这些结构是金属、半导体还是绝缘体。研究发现 MgSc₂S₄和 MgSc₂Se₄两结构的态密度都没有穿过费米能级,表示结构均具有稳定性。直接带隙分别为 1.56 eV 和 1.09 eV,这表明这两个结构都是半导体。

4. 总结与展望

本案例中作者使用 DFT 方法研究了 MgSc₂S₄和 MgSc₂Se₄的结构、力学和电子性质。通过 结构优化得到了两结构最优晶格参数,发现两结构都是具有 Fd-3m (227)空间群的立方晶体结 构。生成焓数据表明两结构都是稳定的。计算得到的弹性常数均为正值,并满足立方结构的 力学稳定性条件。声子色散显示出 MgSc₂S₄和 MgSc₂Se₄结构在布里渊区方向(「方向)上没 有虚频,因此两结构都具有振动稳定性。态密度(DOS)显示出 MgSc₂S₄和 MgSc₂Se₄在费米 能级处分别具有 1.56 eV 和 1.09 eV 的直接带隙,表明这两个结构都是半导体。本案例在 Mg 离子电池固态电解质的研究中具有启蒙作用。

参考文献: (对应标准案例-131) DOI: https://doi.org/10.1088/1742-6596/2298/1/012009

使用MedeA模块:

- MedeA Environment
- MedeA VASP
- MedeA MT
- MedeA Phonon

MedeA 在电池材料领域之电解液中的应用

分子动力学模拟快速准确获得电解液粘度及离子电导率

关键词:电解液、粘度、离子电导率、分子动力学模拟、LAMMPS

1. 案例背景

随着储能材料应用范围扩大,人们对储能材料的研发越来越感兴趣。可充电锂离子电池 (LiBs)是最常见的储能材料,针对高能量密度、快速充电及安全系数高的锂离子电池仍在 研发中。电解液是决定锂离子电池性能的关键因素之一,例如高粘度的电解液不利于锂离子 传输与散热,电解液中离子导电率影响快充性能,研发具有高盐浓度、低温适用的新型电解 液迫在眉睫。传统电解液研发基于试错、经验性实验方法,限制了开发新材料的可能性,而 仿真模拟能根据分子结构、组成及性质等预测材料性质。本案例中,作者基于原油分子粘度 预测技术,研发了采用分子动力学模拟快速预测电解液的离子导电率与粘度的技术。计算数 种电解液的粘度、离子电导率并与实验测试结果对比,模拟计算值与实验值高度一致。

2. 建模与计算方法

作者通过 MedeA Environment 创建了锂盐有 LiPF₆、LiFSA、LiTFSA 等、43 种传统有机 溶剂(EC、DMC、PC、BC 等等), 随后采用 Amorphous Builder 功能创建 138 种电解 液。作者采用 MedeA LAMMPS 模块开展分子动力学模拟,力场为 GAFF,长程静电相互作 用使用 PPPM 算法进行计算,采用 NVT、NPT 系综模拟,压强为 1 atom,步长为 1 fs;采 用 Nosé–Hoover thermostat 控温、barostat 控压;并通过公式推出电解液粘度和离子导电 率。

3. 结果与讨论



3.1 电解液粘度与离子电导率

作者通过公式(1)推导出电解液粘度计算参数,随后用分子动力学模拟计算了138种电 解液、43种传统有机溶剂及12种油类分子剪切粘度,分子动力学模拟值与实验测试结果见 图1。

$$\log_{\eta} = A\bar{\phi}^{2}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{b}})^{2} + B\bar{\phi}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{b}}\right) + \log_{\eta 0} \quad \text{ (1)}$$

公式(1)中A、B、 η_0 计算值分别为5.017 × 10⁶、3.787 × 10³、0.311 mPa · s。

从图 1 中可知,对数剪切粘度的分子动力学模拟值与实验值的均方根误差(RMSE)为 0.28,模拟值接近实验值,分子动力学能准确预测体系粘度。



图 1 剪切粘度(单位 mPa·s)分子动力学模拟值与实验值比较

作者通过公式(2)推出电解液离子电导率计算参数,采用分子动力学模拟计算了203种 电解液的离子电导率,其中代表性锂盐*LiPF*₆、*LiFTSA、LiTFSA*模拟值见图2。图2中显示 了电解液离子电导率模拟值与实验值关系,RMSE为3.28 *mS/cm*。与粘度结果类似,分子动 力学模拟能准确预测电解液离子电导率。







其中*a*_i值为 0.76 Å; *LiPF*₆、*LiFTSA*、*LiTFSA*的*a*_s值分别为: 3.06、3.64 及 4.15 Å; C 为 30.8; s 为 0.59。



图 2 离子电导率(单位 mS/cm)分子动力学模拟值与实验值比较

3.2 低温电解液研究

低温下电解液移动较难, 传统分子动力学(MD)要用较长时间模拟, 改进的分子动力学 模拟技术, 能用较短运行时间寻找适合低温使用的电解液。测试体系由氟乙烯碳酸酯(FEC) 溶剂和 LiFSA 组成, 通过改变乙腈(ACN)、乙酸甲酯(MA)、1,1,2,2-四氟-1-(2,2,2-三氟 乙氧基)-乙烷(D2)及 DMC 比例来混合电解液。改进分子动力学计算电解液粘度见图 3, 电 解液离子电导率见图 4。



源资信息科技(上海)有限公司 Tri-I Biotech (Shanghai), Ltd.











图 4 FEC-X-DMC-LiFSA 电解液离子电导率计算值与实验值

图 3 为室温(298 K)和低温(243 K)下电解液粘度计算值与实验值,分子动力学模拟 计算值与实验值有相同趋势;图 4 为室温(298 K)和低温(243 K)下电解液离子电导率计 算值与实验值对比,改进的分子动力学模拟高估电解液离子电导率,是由电解液体系局限性 与计算参数数据较少导致。总体来说分子动力学模拟能快速分析电解液粘度及离子电导率, 低温条件下也适用。

4. 总结与展望

本案例中,作者提出了快速预测电解液粘度和离子电导率 MD 技术,该技术能在较短时间、较低计算成本预测电解液粘度和离子电导率,且能应用于寻找低温适用性电解液,预测值与实验值一致,有助于对电解液材料进行理性地成分设计,加速电解液人工智能化研究。

参考文献: (对应标准案例-158)

Takeshi Bab, Seiji Kajita et al. Fast evaluation technique for the shear viscosity and ionic conductivity of electrolyte solutions. Scientific Reports (2022) 12:7291

使用MedeA模块:

- MedeA Environment
- MedeA LAMMPS





▶ 更多 MedeA 技术资料,请关注微信公众号:源资科技 VASP



更多 MedeA & VASP 教学视频和培训班讲座视频,请前往源资科技 B 站空间观看 电脑端: <u>https://space.bilibili.com/511987491</u>



▶ 如需 MedeA 试用/询价:



更多 MedeA 模块功能及资讯,请前往:
源资科技官网: <u>https://www.tri-ibiotech.com/ai/1190</u>
MedeA 官网: <u>www.materialsdesign.com</u>



源资信息科技(上海)有限公司

- +86-21-32504385
- 💮 www.tri-ibiotech.com
- \rm support@tri-ibiotech.com
- **오 上海总公司** 上海市长宁区天山路18号701
- **9** 北京分公司 北京市顺义区安泰大街融慧园15-3
- **9** 重庆分公司 重庆市九龙坡区杨家坪西郊路19号2楼C252