

# CASTEP 软件在正极材料 $\text{LiFePO}_4$ 中的应用

柳宏<sup>1</sup> 黄小文<sup>1</sup> 刘秀波<sup>2</sup> 张军<sup>1</sup> 王延敏<sup>1</sup>

王翠玲<sup>1</sup> 杨智宁<sup>1</sup> 许岚<sup>3</sup> 谷亦杰<sup>1\*</sup>

(1. 山东科技大学材料学院 青岛 266510;

2. 中国科学院力学所 北京 100080;

3. 中国机械科学研究院浙江分院 杭州 310003)

**摘要:** 基于第一性原理局域密度泛函 (DFT) 方法的 CASTEP 软件包可以计算材料的电子结构, 预测和设计新型材料。选择第一性原理赝势法, 应用该软件对锂离子电池正极材料  $\text{LiFePO}_4$  进行了两种不同情况下的电子结构计算。结果显示不考虑自旋极化时带隙为 0.509eV, 而考虑自旋极化时在 G 点为 0.321eV。

**关键词:** 第一性原理 CASTEP  $\text{LiFePO}_4$  电子结构

## 0 前言

自从 1990 年 Sony 公司成功开发出锂离子电池, 有关锂离子电池的研究蓬勃发展。开发新型电池正极材料是锂离子电池研究的一项重要内容。Ceder<sup>[1]</sup>于 1998 年在 Nature 杂志上发表了《使用第一性原理计算来指导锂离子电池正极材料的合成》的研究论文, 从那时开始, 人们越来越意识到理论计算的重要性<sup>[2]</sup>。

第一性原理用量子力学的方法在电子层次上研究材料的性能。它所依据的是电子密度泛函(DFT)理论, 不含有可调节的经验参数, 不受实验条件的影响, 可以从最原始、最基础的物理定律出发, 通过求解薛定谔 (Schrödinger) 方程得到材料的电子结构, 进而对材料作物理特性探讨<sup>[3]</sup>。各种计算方法中, 应用比较广泛成功的就是 CASTEP 软件。

## 1 CASTEP 软件包简介

CASTEP(Cambridge Sequential Total Energy Package)<sup>[4]</sup>是由剑桥大学凝聚态理论研究组开发的一个基于第一性原理密度泛函方法的从头算量子力学程序, 它可以模拟固体、界面和表面的性质, 适用于多种材料体系, 包括陶瓷、半导体和金属等<sup>[4]</sup>。该软件包是 Materials Studio 大型材料计算软件中的一个子模块, 基于总能量平面波赝势的方法, 它可以设定体系中原子的种类和数量, 预测晶格常数、分子几何、能带结构、态密度、电荷密度、光学以及波函数等特性, 有效的可视化面板可以很容易地用来模拟包含数百个原子的大型体系。因此, 该软件非常适用于解决固体物理、材料科学、化学以及化工领域中的问题, 在这些领域的研究中, 科学家可以应用计算机进行虚拟试验, 从而能大大节省试验的费用并缩短研发周期<sup>[5]</sup>。

### 1.1 CASTEP 的理论基础

第一性原理计算的最终目的是通过求解薛定谔方程, 从而获得描述体系状态的电子波函数  $\Psi$ , 由于研究的是固体电子的能级, 所以不考虑时间变量, 最后要求解的方程是:

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

又称“定态薛定谔方程”<sup>[6]</sup>。

目前关于电子结构的计算方法多种多样, 主要区别在于对单电子薛定谔方程中的动能、有效势、交换

\*谷亦杰, 男, 1972 年生, 博士, 教授, guyijie@sdust.edu.cn, 山东科技大学材料学院, 青岛自然科学基金 04-2-JZ-102

—关联势和波函数等各项作了不同的处理<sup>[7]</sup>，区别如图 1 所示。

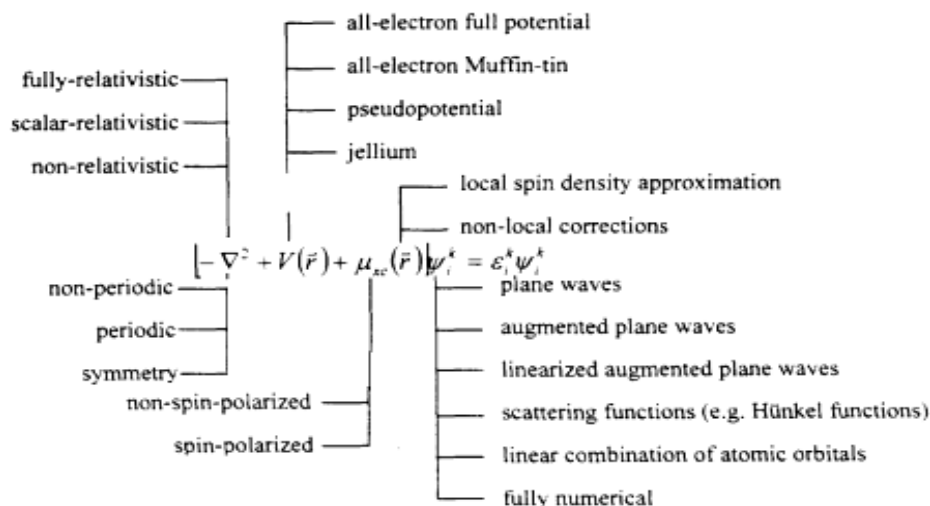


图 1 求解密度泛函单电子薛定谔方程的方案概览

可以看到不同的方案牵扯到不同的处理，CASTEP 计算采用绝热近似和 DFT 理论<sup>[3]</sup>之后，计算得到的总能量包含动能、静电能和交换关联能三部分，各部分能量均可表示成密度的函数。这其中相关的近似处理包括以下几项：电子与电子相互作用的交换和相关势，以密度泛函理论为基础，采用局域密度近似 LDA 或广义梯度近似 GGA<sup>[8,9]</sup>，能有效减少计算量；静电势，只考虑作用在系统价电子的有效势(即赝势)，这样就取代了原子真实库仑位能，不必去处理内层电子效应，只需处理价电子部分；电子波函数，用平面波基组扩展(基组数由  $E_{\text{cut}}$  确定)，其中将贡献较小的高动能项省略，只留下重要的低动能项；电子状态方程采用数值求解(积分点数由 FFT mesh 确定)；电子气的密度由分子轨道波函数构造，分子轨道波函数采用原子轨道的线性组合(LCAO)构成；计算总能量采用 SCF 迭代<sup>[5,10]</sup>。

## 1.2 CASTEP 关键参数分析

CASTEP 计算模拟固体电子结构时，要完成建立模型、选择任务和设置任务参数以及结果分析等步骤。影响计算的因素有很多，比较关键的参数有如下几个：

### (1) 赝势

在 CASTEP 中所提供的赝势类型有 Norm-conserving (NCP) 赝势和 Ultrasoft<sup>[11]</sup>(USP)赝势两种，后者可以改善 Norm-conserving 赝势的效率，使得计算上可以用较少的平面波基底和较低的截止动能就可达到相同的准确度，提高了计算的效能。计算光学性质的时候要使用 NCP，并且 USP 只可以在倒空间中使用。

### (2) LDA 或 GGA 近似

LDA 近似假定空间某点的交换关联能，只与该点的电荷密度有关，且等于同密度的均匀电子气的交换关联能；GGA (Generalized Gradient Approximation) 近似计入了某处附近的电荷密度梯度变化对交换关联能的影响，一般地说，比 LDA 能给出更精确的能量和结构，对开放的系统更为适用。CASTEP 中近似方法可供选择的有四个，一个 LDA 类型，三个 GGA 类型。其中 GGA 中的 PBE 是默认值，PW91 是与一些文献做比较时用的，与 PBE 接近，RPBE 是 PBE 的修订版，用来描述非局域的金属表面。

### (3) $E_{\text{cut}}$ 的选择

截止动能 (Cutoff Energy) 决定计算时要用多高的平面波截止动能，以及使用多少个平面波来傅立叶展开波函数与电荷密度，即表征平面波基底波函数的完备程度。越大的平面波基底截断能量  $E_{\text{cut}}$ ，计算的精度越高，但随着基底数目增加计算量也增大。可供选择的类型有：coarse、medium、fine、precise，也可以自行输入特定的截止动能，CASTEP 会依照输入的值判断精确程度。

### (4) k-point 取样

k 点的设置影响布里渊区取样的精度。一般在 CASTEP 中所采用的是 Monkhorst-Pack<sup>[12,13]</sup>点取样法，是一种均匀、等间隔取点，叫做 k 网格 (k-mesh)，即分割了任意原点的倒空间格子的轴。除了均匀外，这样的取法还有机会让很多 k 点具有对称性的关系，那么它们之间的本征能量与本征函数就不用全部进行量子力学计算，减少了计算量。CASTEP 用点间距来衡量 k 点的数目，而且可以依据模型点的对称性自动地

最优化网格参数<sup>[10]</sup>。但总能量并不是随着 k 点的增加而减少的，所以在满足能量收敛测试的前提下，进行 k 点的选择是必要的。

## 2 计算结果及典型应用

CASTEP 软件计算已在各个领域得到了广泛应用<sup>[14-16]</sup>。锂离子电池是一种新型能源，随着应用的越来越广泛，对正极材料的要求也越来越高，其中具有规则橄榄石结构的  $\text{LiFePO}_4$  因其低廉、安全、环境友好、性能优异，受到人们的广泛关注<sup>[17-19]</sup>。但是  $\text{LiFePO}_4$  室温下的电导率低，虽然可以利用各种方法来解决这个缺陷<sup>[20]</sup>，但仍限制了其应用。如何从本质上理解和提高电导率，到目前为止，已有多人对  $\text{LiFePO}_4$  进行了相关的理论计算<sup>[21-24]</sup>。Atsuo Yamada<sup>[21][22]</sup>提出，基于密度泛函理论的 GGA 近似下，采用 FP-LAPW (Wien97 程序包) 对  $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{FePO}_4$  和  $\text{LiMnPO}_4$  进行第一原理计算，结果表明  $\text{LiFePO}_4$  是具有 0.3eV 带隙的典型的半导体，掺杂锰在合适的比例时可得到优良的正极材料；作者<sup>[23]</sup>应用第一性原理 VASP 程序包对  $\text{LiFePO}_4$ 、脱锂的  $\text{FePO}_4$  和 Cr 掺杂的  $\text{LiFePO}_4$  进行了计算，结果表明当 Li 离子被其他高价的阳离子（比如三价 Cr 离子）替代时，材料的电子电导率有一个明显的增加。

计算采用美国 Accelrys 公司 Cerius2 软件中基于密度泛函理论的量子力学软件模块 CASTEP<sup>[4]</sup>，模型为 Streltsov<sup>[25]</sup>提出的  $\text{LiFePO}_4$  结构，空间群为 Pnma ( $a=10.332\text{\AA}$ ,  $b=6.010\text{\AA}$ ,  $c=4.692\text{\AA}$ )，每个晶胞中含有 4 个  $\text{LiFePO}_4$  单元，晶胞中的原子数目是 28 个，4 个 Li、4 个 Fe、4 个 P 和 16 个 O。计算参数选择如下：采用平面波基组，截断能取  $E_{\text{cut}}=300\text{eV}$ ，迭代过程中的收敛精度为  $2\times 10^{-6}\text{eV/atom}$ ，k 空间取样为  $4\times 2\times 3$ ，采用超软赝势，势函数采用 CASTEP 提供的势函数；交换相关能采用非局域化 GGA（广义梯度近似）的 PBE 方法。

建模并设置各项参数后，计算两种情况下  $\text{LiFePO}_4$  的能带结构和态密度，一种是考虑自旋极化，一种是不考虑自旋极化。图 2 是不考虑体系的自旋极化得出的态密度图；图 3 是考虑自旋极化后得到的部分能带结构图。图 2 中可以看到，费米能级附近的窄带主要由 Fe 的 3d 带组成，能量分布区域为  $-1.2\sim 1.5\text{eV}$ 。通过能带结构的计算还发现，不考虑自旋极化时， $\text{LiFePO}_4$  存在宽度大约是 0.509eV 的大带隙，这与文献<sup>[23]</sup>中的结果基本一致；考虑自旋极化时， $\text{LiFePO}_4$  在 G 点存在宽度大约是 0.321eV 的带隙，说明  $\text{LiFePO}_4$  是典型的半导体材料，结果和文献<sup>[21][22]</sup>Yamada 小组所描述的结果基本一致。

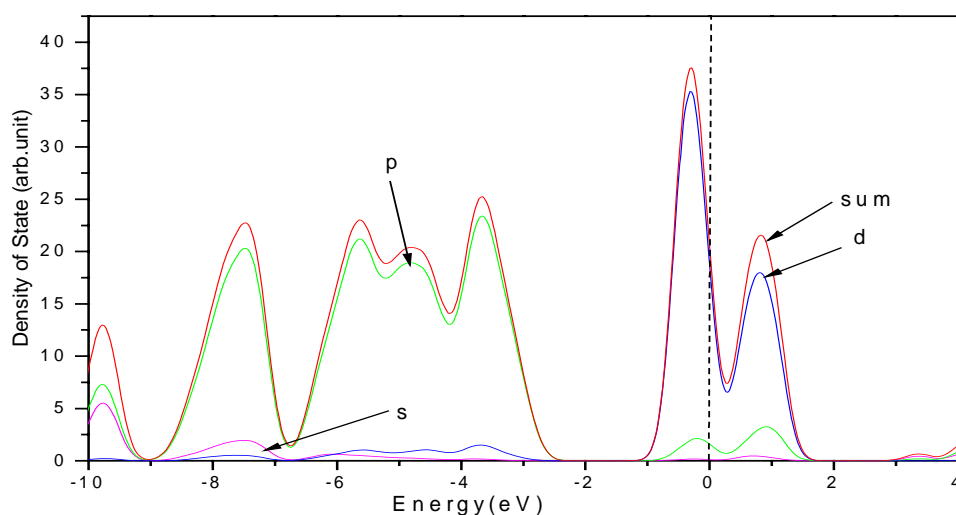


图 2 不考虑自旋极化的  $\text{LiFePO}_4$  的 DOS 图

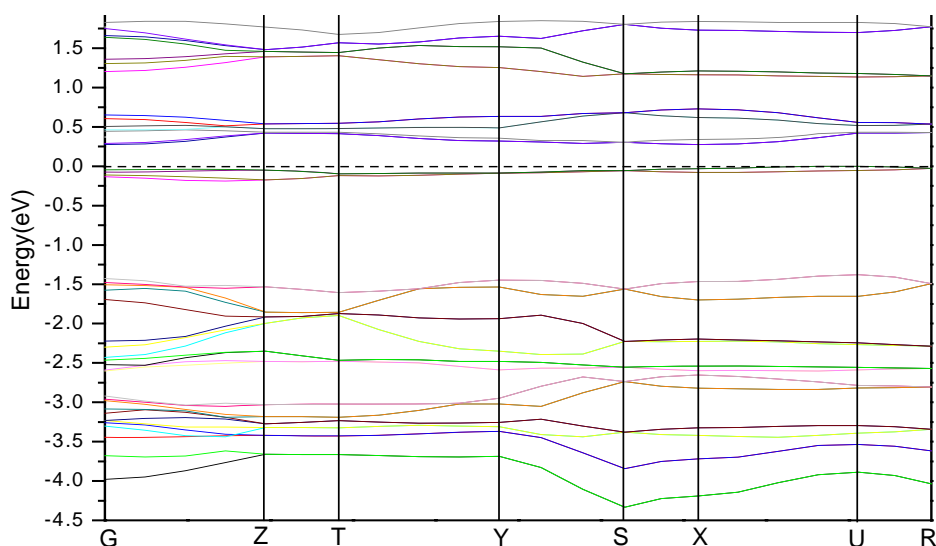


图3 考虑自旋极化的LiFePO<sub>4</sub>能带结构图

### 3 结束语

CASTEP 软件在预测和评价材料方面独具优势, 已经被广泛应用到材料科学的各个领域。本文应用该软件对锂离子电池正极材料 LiFePO<sub>4</sub> 进行了两种不同情况下的电子结构对比计算, 计算所得结果与其他计算结果一致。随着计算机性能的提高和各项科学技术的发展, 应用 CASTEP 软件从本质上探讨锂离子电池正极材料 LiFePO<sub>4</sub> 的结构和性能的关系将成为可能, 对锂离子电池正极材料的合成也具有重要的指导意义。

### 参 考 文 献

- 1 Ceder G, Chiang Y-M, Sadoway D R, et al. Nature(London), 1998, 392: 694.
- 2 施思齐, 欧阳楚英, 王兆翔. 锂离子电池中的物理问题及其研究进展. 物理, 2004, 33(3): 182-185.
- 3 严辉, 杨巍, 宋雪梅, 等. 第一原理方法在材料科学中的应用. 北京工业大学学报, 2004, 30(2): 210-214.
- 4 M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. J. Phys.: Cond. Matt., 2002, 14(11): 2717-2743.
- 5 陈运红. CO 在 Fe(111)面上吸附的量子化学研究. 暨南大学, 2005.
- 6 熊志华. 集流体材料铜薄膜中锂离子运输机制的第一性原理研究. 江西师范大学, 2005.
- 7 叶恒强, 等. 材料界面结构与特性. 北京: 科学出版社, 1999.
- 8 J. P. Perdew, W. Yue. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. Phys. Rev. B, 1986, 33: 8800-8802.
- 9 J. P. Perdew, J. A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. Phys. Rev. B, 1992, 46: 6671-6687.
- 10 朱汉义. 以第一原理探讨氮化铝镓铟能带结构特性. 国立彰化师范大学光电科技研究所, 2005.
- 11 D. Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. Phys. Rev. B, 1990, 41: 7892-7895.
- 12 H. J. Monkhorst, J. D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. Phys. Rev. B, 1976, 13: 5188-5192.
- 13 J. D. Pack, H. J. Monkhorst. Special points for Brillouin-zone integrations—a reply. Phys. Rev. B, 1977, 16: 1748-1749.
- 14 张勤勇, 李言荣, 蒋书文, 李庆刚, 杨仕清. 钛原子位置对立方BaTiO<sub>3</sub>电子结构的影响. 原子与分子物理学报, 2006, 23(1): 152-156.
- 15 徐晓光, 王春忠, 刘伟, 孟醒, 孙源, 陈岗. Mg掺杂对Li(Co, Al)O<sub>2</sub>电子结构影响的第一原理研究. 物理学报, 2005, 54(01): 313-316.
- 16 张富春, 邓周虎, 阎军锋, 允江妮, 张志勇. Ga Al In掺杂ZnO电子结构的第一性原理计算. 电子元件与材料, 2005, 24(8): 4-7.

- 17 A. Manthiram, J.B. Goodenough, J. Power Sources, 1989, 403: 26.
- 18 A.S. Andersson, J.O. Thomas, J. Power Sources, 2001, 498: 97-98.
- 19 Atsuo Yamada, Yoshihiro Kudo, Kuang-Yu Liu. J. Electrochem. Soc., 2001, A747: 148.
- 20 H. Huang, S.-C. Yin, L.F. Nazar, Electrochem. Solid-State Lett., 2001, 4: A170.
- 21 Atsuo Yamada, Sai-Cheong Chung. J. Electrochem.Soc., 2001, 148(8): A960-A967.
- 22 Atsuo Yamada, Mamoru Hosoya, Sai-Cheong Chung, Yoshihiro Kudo, Koichiro Hinokuma, Kuang-Yu Liu, Yoshio Nishi. J. Power Sources, 2003, 119-121, 232-238.
- 23 Siqi Shi, Lijun Liu, Chuying Ouyang, Ding-sheng Wang, Zhaoxiang Wang, Liquan Chen, Xuejie Huang. Phys. Rev. B, 2003, 68, 195108.
- 24 O. LE BACQ, A. PASTUREL. Philosophical Magazine, 2005, 85(16): 1747-1754.
- 25 V. Streltsov, E.L. Belokoneva, V.G. Tsirelson, N.K. Hansen. Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., 1993, 49: 147.

## APPLICATION OF CASTEP SOFTWARE IN $\text{LiFePO}_4$ AS CATHODE MATERIALS

LIU Hong<sup>1</sup> HUANG Xiaowen<sup>1</sup> LIU Xiubo<sup>2</sup> ZHANG Jun<sup>1</sup> WANG Yanmin<sup>1</sup> WANG Cuiling<sup>1</sup>  
YANG Zhining<sup>1</sup>, XU Lan<sup>3</sup> GU Yijie<sup>1</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology,  
Qingdao 266510;

2. Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080;

3. Zhejiang Institute, China Academy of Machinery Science & Technology, Hangzhou 310003)

**Abstract:** Based on the local density functional theory (DFT) and the first-principles with pseudopotentials method, the CASTEP software package was performed to calculate the electronic structure of materials. Therefore, the new materials can be predicted and designed using these parameters. An ab initio method with pseudopotentials and the CASTEP software have been used to investigate the cathode materials  $\text{LiFePO}_4$  in Lithium-ion batteries. The two different cases have been performed at the electronic structure. The calculated conclusions were revealed that the energy band gap was 0.509eV when taking no account of spin polarization but it was 0.321eV at the G point when taking account of spin polarization.

**Key words:** First-principles CASTEP  $\text{LiFePO}_4$  Electronic structure