

# 橄榄石 $\text{LiFePO}_4$ 第一性原理计算研究进展

谷亦杰, 柳宏, 崔洪芝, 吴惠康, 黄小文, 刘秀波, 张智慧, 陈继涛, 周恒辉, 王翠玲, 杨智宁



作者近照

锂离子电池是一种新型能源,与现有的可充电电池(铅酸电池、镉镍电池和金属氢化物镍电池)相比,在比能量上占有明显优势,目前比能量可高达 170~180 Wh/kg,是 Cd-Ni 电池的 4 倍, MH-Ni 电池的 2 倍。锂离子电池的高工作电压 (3.6 V) 使其相当于 3 节镉镍电池或金属氢化物镍电池的串连,有利于电池的小型化、轻量化。同时,又具有自放电率低(一般月自放电率小于 6%)、长循环寿命的优点,而且对环境友善,没有污染,是一种绿色能源<sup>[1]</sup>。自从锂离子电池 1991 年成功进入世界市场,凭借以上优越性能,在手提电话,摄像机,笔记本电脑和各种便携设备方面的应用越来越广泛。随着新能源的不断开发和利用,对电解液和电极材料的要求也越来越高,特别是对环境的关注和对能源短缺的思考使得人们对锂离子电池进行了新的改进<sup>[2]</sup>。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,目前的研究处在实验阶段。由于候选材料的多样性,导致实验上消耗大量的人力、物力和财力,于是从理论上寻求一种计算方法对实验结果进行解释,对相关的材料进行稳定性和电化学性能预测,从而找出一些普遍性规律,已引起研究人员的广泛关注。Ceder<sup>[3]</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合成》的研究论文,文中计算出  $\text{LiAlO}_2$  的嵌入电压高达 5.4 V,但纯的  $\text{LiAlO}_2$  是电子绝缘体,所以考虑用 Al 部分替代  $\text{LiCoO}_2$  中的 Co 元素,可以调节电压值,还有利于提高质量比容量。从那时起,理论计算预测锂离子电池正极材料的性能越来越重要。

## 1 第一性原理计算理论

材料计算是以量子力学、量子化学为基础,以薛定谔方程为指导,融汇多方面理化知识,在一定程度上将材料实验工作和理论研究联系在一起。块状结构和微观结构材料的许多基本物理性质是由其电子结构决定的,要确定电子结构,须采用基于 Hartree-Fock 自洽场分子

轨道理论的量子化学计算方法和基于密度泛函理论的第一性原理计算方法,将多体问题研究归结为单电子的有效势方程。其中 20 世纪 60 年代 Hohenberg, Kohn 和 Sham 提出的密度泛函(DFT)理论第一性原理能较好地考虑电子与电子的交换关联能,是一个有效的方法。Kohn 认为 DFT 对于多电子系统的研究有两方面的贡献:第一是对于基本物理的了解,只用三维空间的电荷密度就可以准确了解多电子系统的内涵。第二是实用性方面,传统的波函数方法只能处理 10~20 个电子,而 DFT 则可以处理  $10^2\sim 10^3$  个原子的系统,这个理论是研究多粒子系统基态的重要方法<sup>[4-5]</sup>。

其中第一性原理(first-principles)计算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。第一性原理计算一方面是对真实实验的补充,通过计算可以使被模拟的特征和性质更加接近真实的情况,另一方面可以通过计算指导实际的实验,节省实验费用和缩短研发周期。特别是近年来,基于密度泛函理论的第一性原理计算结合分子动力学,在材料的设计和模拟计算方面有许多突破性进展<sup>[6]</sup>。例如锰氧化物的钙钛矿结构  $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$  (D 为二价离子),具有巨磁阻效应(CMR)。当  $x=1/3$ ,材料呈现反铁磁性或低温下呈现金属性,以及近似立方结构时,都会出现 CMR。对这类材料进行 DFT 计算<sup>[7-9]</sup>,在 LSDA 的框架下除了能很好的模拟这些材料外,而且发现材料的磁性、结构和电子性质之间有很强的相互影响,即使  $\text{LaMnO}_3$  在 JT 畸变的基态下是反铁磁性的绝缘体,但是 LSDA 的计算可以预测当存在立方钙钛矿结构时有很强的金属性和反铁磁性。LSDA 的计算结果还可以反映 O2p-Mn3d 之间的杂化以及杂化度和磁有序之间的耦合。理解这种相互作用,对分析巨磁阻效应是很重要的。

到目前为止,被用作锂离子电池正极材料的有:无机过渡金属氧化物或硫化物、有机聚合物、无机聚合物三种类型,但研究最多应用最有前景的还是第一类正极材料,目前商业上可行的仅仅局限于  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Al},\text{Co})\text{O}_2$ 。第一性原理计算也已经

谷亦杰(1972—),男,山西省人,北京航空航天大学博士,北京大学化学与分子学院博士后,山东科技大学教授。青岛澳柯玛集团有限公司与山东科技大学新能源材料研发中心执行主任,北京市派恩思能源科技发展公司技术总监,Materials of Chemistry and Physics 的审稿人。开展了锂离子电池、燃料电池研究工作,开发具有自主知识产权磷酸铁锂制备高性能 042040 电池循环 1 664 次后,容量与首次容量相当,18650 电池在 4.5 C 放电时,比能量达到 226.9 Wh/L,这是至 2007 年以来世界范围内报道的有关磷酸铁锂电池最好的性能,研究揭示锂离子电池作为汽车动力电池已经成熟,Materials Letters 报道了该成果。参与了国家“973”和“863”项目的研究,发表论文 30 余篇,其中被 SCI 和 EI 索引 10 余篇,在电池方面授权了 3 个国家发明专利。

本文其他作者:柳宏,崔洪芝,黄小文,张智慧,王翠玲,杨智宁——山东科技大学材料学院,山东青岛 266510;吴惠康——青岛澳柯玛集团公司新能源材料研发中心,山东青岛 266510;刘秀波——中国科学院力学研究所,北京 100080;陈继涛,周恒辉——北京大学化学与分子工程学院,北京 100871。本文由青岛自然科学基金 04-2-JZ-102、科技部国际合作重点项目 2005DFA70480 资助。

应用在此类材料性能研究上<sup>[9-10]</sup>。LiCoO<sub>2</sub>的理论比容量为 274 mAh/g, 实际应用中的容量大约在 140 mAh/g 左右。从第一性原理出发, Ceder 等人<sup>[9]</sup>计算了 Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>(0 < x < 1)的相图, 发现当锂离子从 LiCoO<sub>2</sub> 脱出直到 x = 0.5 时, 仍能维持 O3 形式的三方层状结构, 若继续脱锂, 即充到更高的电压直到 x = 0.15 时, 就会转变为一种 H1-3 形式的结构相, 这些理论的计算结果与 Reimers 等人的实验结果完全一致。锰在地球中的储量比钴丰富得多, 其价格更为便宜。LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的合成工艺简单, 成本低廉, 材料本身对环境更为友善, 近来对其研究也越来越多。通过分析 LiCr<sub>y</sub>Mn<sub>2-y</sub>O<sub>4</sub>(0 < y < 0.5)材料的电化学性质, 发现它是一种具有高比能量和高嵌入电压的锂离子电池正极材料, 随着 Cr 含量(0 < y < 1)的增加, 其嵌入电压会从 3.4 V 升高到 5.4 V, 应用 XPS 观察到 Cr 的价态随着掺杂量的增加, 会发生有规律的变化。但是, 随着 Cr 含量的增加, 导致嵌入电压升高和铬离子价态变化的原因和机制并不清楚, 二者之间是否存在某种内在联系也未知。基于此, 应用 VASP 的 LDA 方法对掺杂 Cr 离子的 LiCr<sub>y</sub>Mn<sub>2-y</sub>O<sub>4</sub> 体系的电子结构进行研究, 模拟过程中发现: 当掺进的 Cr 原子彼此更倾向于以弥散的形式分布在原来属于 Mn 原子的位置时, 总能量最低。从 DOS 图来看, 掺杂后 Cr 的价态是升高的, 与实验相符合; 将第一性原理总能计算和热力学有关知识结合起来, 计算得到 LiCr<sub>y</sub>Mn<sub>2-y</sub>O<sub>4</sub> 的平均嵌入电压, 理论计算值以及随 Cr 量的变化趋势与实验吻合; 作者提出由于每个 O-Cr 键比 O-Mn 要多出 0.03 e 的电子转移而造成嵌入电压升高, 而且能量的改变主要是离子之间的库仑作用引起的<sup>[10]</sup>。这样 Cr 化合价的升高和嵌入电压升高之间建立了必然的联系, 把不同的实验结果联系起来, 弥补了实验上的不足。

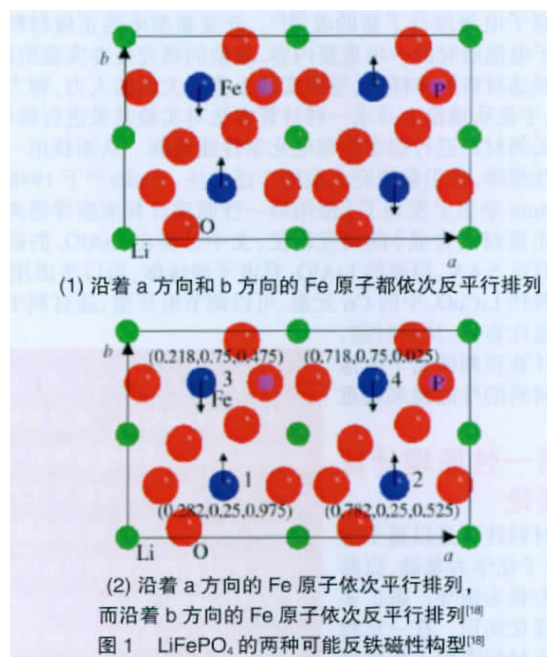
## 2 第一性原理计算 LiFePO<sub>4</sub> 结构

橄榄石结构的 LiMPO<sub>4</sub> 是一种含锂聚阴离子的氧化物, 此类化合物中的 LiFePO<sub>4</sub> 随着 Li<sup>+</sup> 的脱出, 能非常好地保持结构的稳定性, 自从 1997 年 Goodenough 小组首次提出可将其作锂离子电池的正极材料以来, 该材料因其低廉、安全、环境友好、性能优异, 而迅速受到人们的广泛关注<sup>[11-16]</sup>。LiFePO<sub>4</sub> 在自然界中以磷酸铁锂矿的形式存在, 空间群为 Pnma<sup>[11-12]</sup>。氧原子以一种略微错位的六方密堆形式排列, 晶体由 FeO<sub>6</sub> 八面体和 PO<sub>4</sub> 四面体构成空间骨架, P 占据四面体位置, 而 Li 和 Fe 分别占据八面体空隙的 4a 和 4c 位置。每个 FeO<sub>6</sub> 八面体分别与两个 LiO<sub>6</sub> 八面体以及一个 PO<sub>4</sub> 四面体共边, 同时, 每个 PO<sub>4</sub> 四面体还与两个 LiO<sub>6</sub> 八面体共边。研究发现, 此类材料在以金属锂为电极的电池中具有 3.5 V 的平台, 理论比容量达到 170 mAh/g, 可与商业化的正极材料 LiCoO<sub>2</sub> 和 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 相媲美, 然而 LiFePO<sub>4</sub> 结构中共角的 FeO<sub>6</sub> 八面体的存在, 降低了其电导率, 导致 LiFePO<sub>4</sub> 的导电性能和电流倍率性较差<sup>[13]</sup>; 同时, 锂离子占据八面体位置, 这种八面体处于 a-c 面上, 以共边形式连接, 以链状形式平行于 c 轴; 而铁离子占据的八面体位置处在相异的 a-c 平面上以共角形式连接, 呈“之”字形, 平行于 c 排列。磷氧四面体连接着含锂离子的 2 个 a-c 面。这种结构极大地限制了锂离子的迁移, 也是材料扩散系数

小的本质原因。到目前为止已有多人利用各种方法, 如碳改性, 添加金属粉末或 Li- 或 Fe- 掺杂来提高 LiFePO<sub>4</sub> 和 FePO<sub>4</sub> 的电子电导<sup>[14-16]</sup>, 但仍限制了其应用。用第一性原理计算研究 LiFePO<sub>4</sub> 的各项性质, 从本质上理解结构与性能的关系, 进而提高电导率就成为一个关键。

### 2.1 第一性原理计算 LiFePO<sub>4</sub> 和 FePO<sub>4</sub> 磁性

许多研究小组已经开展了 LiMPO<sub>4</sub>(M=Mn, Fe, Co, 和 Ni) 的低温实验研究, 发现它们的基态都呈反铁磁性。磁化率-温度关系曲线显示, 在室温下遵循居里外斯(Curie-Weiss)定律。最近, Rouse<sup>[17]</sup>利用中子衍射研究了 LiFePO<sub>4</sub> 和 FePO<sub>4</sub> 的磁性结构, 发现 LiFePO<sub>4</sub> 和 FePO<sub>4</sub> 都是反铁磁性, 其转变温度分别是 52 K 和 125 K, 两种结构的奈尔温度和磁矩取向的差异可以用 LiFePO<sub>4</sub> 中 Fe<sup>2+</sup> 的强烈各向异性和 FePO<sub>4</sub> 中 Fe<sup>2+</sup> 的各向同性来解释。为了对 LiFePO<sub>4</sub> 的磁性基态进行理论的相关计算, Shi S Q<sup>[18]</sup>构造了不同的磁性构型, 包括反铁磁性、铁磁性和非磁性, 之后利用 VASP 软件的 GGA 方法优化了 LiFePO<sub>4</sub> 的晶胞参数并计算了它们的总能, 图 1 为选用的 LiFePO<sub>4</sub> 的两种可能反铁磁性构型, 不同的磁性构型会造成能量的差异, 经计算第二种结构具有最低的总能。最后从理论上验证了 LiFePO<sub>4</sub> 具有反铁磁性, 给出了反铁磁性基态构型, 并提出了以 O 作为媒介的超交换作用模型。另外, 还采用平均场近似, 估计理论奈尔温度在 33.1 K 和 53.5 K 之间, 这与实验值吻合得比较好。尽管目前这些材料的磁学性质还没有找到直接的技术应用, 但是并不排除它会通过影响电子结构进而间接影响其电化学行为的可能性<sup>[19]</sup>。



### 2.2 第一性原理计算 LiFePO<sub>4</sub> 和 FePO<sub>4</sub> 电子结构

在盐类晶体中<sup>[20]</sup>, 金属阳离子和非金属阴离子有序地排列为晶体点阵, 阳离子被邻近的阴离子所包围, 因此每个金属阳离子都受到邻近阴离子所产生的电场作用, 此即所谓晶体场。晶体场效应其一可以使电子轨道兼并态发生分裂, 其二为

轨道磁矩对总磁矩的贡献减少甚至消失，即为轨道距的部分或全部淬灭。对于 LiFePO<sub>4</sub> 来说，磁矩来自磁性原子 Fe 的 3d 电子，形成盐类晶体的过程中，4s 电子移向非金属离子，这时 3d 电子完全裸露于晶体场中，因此所受的晶体场作用较强，表现就是 3d 轨道态发生分裂，晶体场的对称性越低，则分裂越明显，同时轨道角动量发生被“冻结”的情况，离子的磁矩只有电子自旋的贡献。基于密度泛函理论的 GGA 近似，采用 FP-LAPW(Wien97 程序包)对 LiFePO<sub>4</sub>、FePO<sub>4</sub> 和 LiMnPO<sub>4</sub> 进行第一性原理计算，考虑自旋极化，图 2 为 (a) LiFePO<sub>4</sub> 和 (b) FePO<sub>4</sub> 的总的态密度图，结果表明 LiFePO<sub>4</sub> 是具有 0.3 eV 带隙的典型的半导体，d 轨道发生分裂，磁矩的值是 3.8 μ<sub>B</sub>，和洪德规则计算出的离子磁矩 4 μ<sub>B</sub> 相一致，磁矩值和 DOS 都证明 Fe 的 3d 态是高自旋态<sup>[21]</sup>。

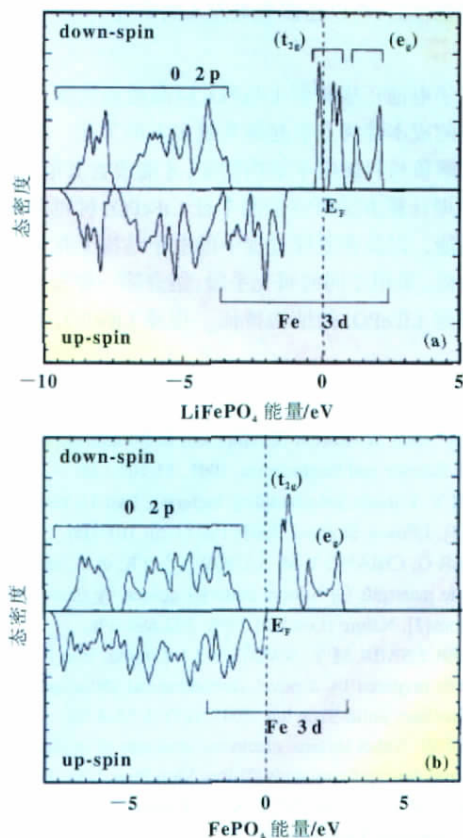


图 2 LiFePO<sub>4</sub> 和 FePO<sub>4</sub> 的总的态密度图<sup>[21]</sup>

此外 LiMPO<sub>4</sub> 是一种聚阴离子化合物，其中 (XO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup> 聚阴离子中拥有 M—O—X 键，改变 X 将会通过诱导效应降低 M—O 键的共价性，从而可以调节过渡金属氧化物还原电位。Padhi<sup>[22]</sup> 工作小组也指出，在 LiFePO<sub>4</sub> 和 FePO<sub>4</sub> 中的 Fe—O 键是受 P 的“诱导作用”影响。为了更好地理解这种诱导作用以及 FePO<sub>4</sub> 的 Fe—O 键共价性强于 LiFePO<sub>4</sub> 的 Fe—O 键共价性的特征，可以设计一个简单的模型用来分析 O-2p 和 Fe-3d 之间基本的交互作用<sup>[19]</sup>。相对于 Fe-3d (ε<sub>d</sub>) 的能量，这个模型集中于 O-2p (ε<sub>pp</sub>)，这些能量是用来形成分子轨道的。基本的假定就是这些能量态越靠近，那么彼此之间的交互作用和共价键性就越强。最近邻的 P<sup>4p</sup> 和 Fe<sup>4d</sup> 离子对 O-2p 电子具有

很强烈的静电吸引力，力的形式是：

$$\Delta H = \frac{e^2 q_p}{|r - R_p|} - \frac{e^2 q_{Fe}}{|r - R_{Fe}|}$$

在这个表达式中，R<sub>p</sub>、R<sub>Fe</sub> 分别表示 O、P、O、Fe 的键矢。从模型中分析可以得知，对 FePO<sub>4</sub> 来说，近邻原子的静电交互作用影响引起的 O-2p 带宽比 LiFePO<sub>4</sub> 的要大。另一个方面就是这些材料中的 Fe-3d 态的能量 ε<sub>d</sub> 是受 Fe 原子的总电荷影响的。这个简单模型内的电荷是 8-q<sub>Fe</sub>，既然这个电荷屏蔽了 Fe 原子上的静电位势，轨道能量 ε<sub>d</sub> 就减少了 8-q<sub>Fe</sub>。基于此，可以预测 ε<sub>d</sub>(FePO<sub>4</sub>) < ε<sub>d</sub>(LiFePO<sub>4</sub>)。因此作者提出，O-2p 带宽的增加和 Fe-3d 能级的降低都增加了这两个态的能量重叠和他们的共价键性。这个分析是和 PDOS 的结果一致的。PDOS 的分析也表明对 FePO<sub>4</sub> 来说，O-2p 态扩展到了一个大的能量范围，更彻底地与 Fe-3d 态混合。相反地，对 LiFePO<sub>4</sub> 来说，Fe-3d 态是在 O-2p 态之上形成了一个分开的窄带。尽管共价性降低了，但是 LiFePO<sub>4</sub> 相对于 FePO<sub>4</sub> 和 Li 金属的组成物来说能量更低更稳定。

### 2.3 不同第一性原理计算方法比较

LDA+U/GGA+U 计算方法与 LDA/GGA 方法的差异在于是否考虑电子关联效应，这种效应通常在过渡金属氧化物中引起大带隙和绝缘体性质<sup>[23]</sup>。表 1 给出铁磁性构型下，不同计算方法得到的 Fe 橄榄石结构的带隙值。当采用 LDA/GGA 计算不考虑电子关联效应时，得出 LiFePO<sub>4</sub> 带隙在 0~1 eV 之间，DOS 图与 XAS 和 RIXS 实验分析所得出的 DOS 图是吻合的。同时用 LDA+U/GGA+U 计算考虑电子关联效应时，Zhou<sup>[24]</sup> 得出带隙为 3.7 eV，与光学实验测定的 LiFePO<sub>4</sub> 的带隙值在 3.8~4.0 eV 左右相一致，而且 LDA+U/GGA+U 也可以很好地模拟 Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub> 不同结构的稳定性。应用 WIEN2K 软件在 DFT 理论框架下计算 Li<sub>0.5</sub>FePO<sub>4</sub> 的两种结构<sup>[19]</sup>，比较 LiFePO<sub>4</sub> 和 FePO<sub>4</sub> 之间不同自旋构型下的各种性质差异，作者得出 Li<sub>0.5</sub>FePO<sub>4</sub> 是一种稳定结构，这个结果和实验不一致，实验上 Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub> 是不稳定的，要分离成 LiFePO<sub>4</sub> 和 FePO<sub>4</sub> 相。但利用 VASP 软件中的 LDA+U 的计算方法计算存在 Li 缺陷的 Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub> (x=0,0.25,0.5,0.75,1) 的结构特征，就可以很好地模拟反映这种相的分离，当 U 值合适时，Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub> 的形成能大于 0，不稳定，Fe 的价态是 Fe<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>3+</sup> 的混合态，而不是类似于 Fe<sup>2.5+</sup> 的价态<sup>[25]</sup>。

表 1 文献计算得到的 Fe 橄榄石结构的带隙值

System	GGA Band gap(eV) FM					GGA+U Band gap(eV) FM
FePO <sub>4</sub>	0.5	0.4	0.3	—	—	1.9
LiFePO <sub>4</sub>	0.2	0.3	0	0.2	0	3.7
参考文献	[24]	[21]	[19]	[15]	[26]	[24]

除此之外在预测嵌入电压方面两种计算方法也存在差异。金属锂中的电子的电荷密度是非局域的，然而在过渡金属离子中，电子占据局域的 d 轨道，受到大的关联效应影响。LDA/GGA 缺乏对这种效应的考虑，当 Li 从 Li 金属(参考负极)转换成 Li<sup>+</sup> 和过渡金属氧化物或者磷酸盐中的电子时，造成了在预测氧化还原电位方面的系统错误，低估了锂的嵌入

电压。而 GGA+U 通过处理 Kohn-Sham 轨域的占位情况,更好地考虑了电子关联效应,能预测更精确的氧化还原电位,而且在预测电子在不同种类的态之间转移时,电子关联效应可以显示电离能与电子吸引力的物理差异,这种差异在电子转移过程中的热力学方面很重要,所以应用 DFT+U 的计算方法也是必要的<sup>[27]</sup>。

## 2.4 第一性原理计算 LiFePO<sub>4</sub> 掺杂影响

LiFePO<sub>4</sub> 是对杂质浓度极其敏感的物质,为了提高电导率,美国的 MIT 的 Chiang 研究小组<sup>[14]</sup>在 Li 位掺杂高价金属离子,电导率提高了 8 个数量级。关于电导率提高的原因处在争论阶段,有人认为是烧结退火过程中来自前驱体草酸亚铁分解的碳被遗留下来,致使电导率提高,另外有人认为虽然掺进的高价离子可以很好地弥散在晶格体内,但是他们的进一步研究认为具有贯通纳米相网络结构的金属磷化物是导致电导率提高的最主要的原因,但是美国的 Thackeray 研究小组却赞成 Chiang 小组的研究成果。

为了更好地解释电导率的问题,各国科学家对 LiFePO<sub>4</sub> 掺杂结构进行了理论计算。Yamada<sup>[21]</sup>基于密度泛函理论的 GGA 近似下,采用 FP-LAPW( Wien97 程序包)对 LiFePO<sub>4</sub> 的特性进行第一性原理计算,发现通过掺杂其他元素形成固溶体,使杂质能级处于 LiFePO<sub>4</sub> 导带和禁带之间,当掺杂锰在合适的比例时可以提高电子导电性能得到优良的正极材料。应用第一性原理 VASP 程序包对 LiFePO<sub>4</sub>、脱锂的 FePO<sub>4</sub> 和 Cr 掺杂的 LiFePO<sub>4</sub> 进行计算,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,纯的 LiFePO<sub>4</sub> 的激活能为 186 meV,掺杂导致激活能明显降低 6~15 meV,同时提出了一种新的导电机理,即环绕 Cr 原子的导电团簇由 21 个晶格位置构成,这个导电团簇的体积占总体积的百分比很大,足以使各导电团簇以直接或隧穿的方式构成一个渗流模式的导电网络,从而使电子的跳跃更为容易<sup>[15]</sup>。

最近 Thomas Maxisch<sup>[28]</sup>用第一性原理赝势计算方法,研究了橄榄石结构 Li<sub>x</sub>FePO<sub>4</sub> 中少量极化子的形成和传输,提出在 LiFePO<sub>4</sub> 和 FePO<sub>4</sub> 中过剩的载流子形成少量极化子,用 GGA+U 方法计算得知少量极化子的迁移激活能势垒比较低。除此之外,还研究了 Li<sup>+</sup> 和极化子之间的交互作用,估计了 Li<sup>+</sup> 和极化子之间的结合能。结果表明,FePO<sub>4</sub> 中的 Li<sup>+</sup> 和电子极化子之间的结合能比 LiFePO<sub>4</sub> 中的空穴极化子和 Li 空位之间的结合能要低,预测 FePO<sub>4</sub> 的电子迁移率比 LiFePO<sub>4</sub> 中的高。作者提出掺杂产生的载流子在较低的激活能势垒下能否移动,关键是看它们是否被掺杂离子所束缚。此外通过对 LiFePO<sub>4</sub> 和 FePO<sub>4</sub> 进行 XAS 和 RIXS 实验分析<sup>[23]</sup>,可以得出与没有考虑电子关联效应的 LDA/GGA 计算一致的 DOS 图,作者提出束缚磁性极化子可能与 LiFePO<sub>4</sub> 的各种性质有关,因为束缚磁性极化子会引起局部磁性环境的改变,这种改变使得传导电子自陷,因此即使在低的激活能下也会严重影响传导,可以解释 LiFePO<sub>4</sub> 即使有低的激活能但是电导率很差这

个现象。至于具体的导电机理,必须有更多关于缺陷位置和电荷补偿机制的信息,才能详细地进行计算机模拟分析。

LiFePO<sub>4</sub> 除了电子电导,还有离子电导,而离子电导又与 Li<sup>+</sup> 的迁移方式有关。Chuying Ouyang<sup>[29]</sup>利用 VASP 软件中的绝热轨道近似方法计算了 LiFePO<sub>4</sub> 中 Li<sup>+</sup> 的扩散机制,分别计算了沿各个方向的扩散势垒,结果表明 Li<sup>+</sup> 的扩散是一维的。此外,作者还用 CASTEP 软件中的 MD 分子动力学模拟来验证了一维扩散的特性,当 T=273 K 时,没有明显的扩散发生,当温度提高到 T=1 273 K 时,能明显观察到 Li<sup>+</sup> 的扩散,有两个 Li<sup>+</sup> 由初始位置沿 c 轴(a=0.469 nm, b=1.033 nm, c=0.601 nm)方向跃迁到相邻的位置,而其它两个 Li<sup>+</sup> 在初始位置保持振荡。但是实际过程中, Li<sup>+</sup> 的扩散是一个牵扯到许多不同 Li 原子同时迁移的复杂过程,要考虑的因素也很多,对计算机性能的要求也很高,所以还需要更深入的研究。

## 3 结束语

锂离子电池正极材料 LiFePO<sub>4</sub> 以高能量密度、环境兼容性和低廉的成本等优点引起越来越多人的关注,必须深入从本质上理解该材料的电子结构特征,才能改善其电导率。使用第一性原理计算方法研究预测本征 LiFePO<sub>4</sub> 材料和掺杂材料的各种性能,以及在脱锂过程中的电子结构变化是一个重要的研究方向。采用不同的研究手段,结合第一性原理计算将会进一步确定 LiFePO<sub>4</sub> 的结构特征,指导 LiFePO<sub>4</sub> 的合成与应用。

## 参考文献:

- [1] MASATAKA W. Recent development in lithium ion battery[J]. Materials Science and Engineering, 2001, 33:109-134.
- [2] NISHI Y. Lithium ion secondary batteries: Past 10 years and the future [J]. J Power Sources, 2001, 100 (1-2) :101-106.
- [3] CEDER G, CHIANG Y-M, SADOWAY D R, et al. Identification of cathode materials for lithium batteries guided by first-principles calculations[J]. Nature (London), 1998, 392:694-696.
- [4] BAKER J, SAIDI M Y, SWOYER J L. Lithium iron ( ) phospho-olivines prepared by a novel carbonthermal reduction method [J]. Electrochem Solid-State Lett, 2003, 6(3):A 53-A 55.
- [5] KOHN W. Nobel lecture: electronic structure of matter -wave functions and density functionals [J]. Rev Mod Phys, 1999, 71:1253-1266.
- [6] DREIZLER R M, GROSS E K U. Density functional theory [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1990.
- [7] PICKETT W E, SINGH D J. Magneto electronic and magneto structural coupling in the La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> system [J]. Europhys Lett, 1995, 32(9):759-764.
- [8] SATPATHY S, POPOVIC Z S, VUKAJLOVIC F R. Electronic structure of the perovskite oxides: La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> [J]. Phys Rev Lett, 1996, 76:960-963.
- [9] VAN DER VEN A, AYDINOL M K, CEDER G, et al. First-principles investigation of phase stability in Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> [J]. Phys Rev B, 1998, 58:2975-2987.
- [10] SHI S Q, WANG D S, MENG S, et al. First-Principles studies on cation-doped spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> for lithium ion batteries [J]. Phys Rev B, 2003, 67:115-130.
- [11] YAMADA A, KUDO Y, LIU K Y. Reaction mechanism of the olivine-type Li<sub>x</sub>(Mn<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>)PO<sub>4</sub> (0 < x < 1) [J]. J Electrochem Soc,

2001, 148(7) :A 747-A 754.

[12] ANDERSSON A S, THOMAS J O, KALSKA B, et al. Thermal stability of  $\text{LiFePO}_4$ -based cathodes [J]. *Electrochem Solid State Lett*, 2000, 3(2):66-68.

[13] YAMADA A, CHUNG S C. Optimized  $\text{LiFePO}_4$  for lithium battery cathodes [J]. *J Electrochem Soc*, 2001, 148(3) :A 224-A 229.

[14] CHUNG S Y, BLOKING J T, CHIANG Y-M. Electronically conductive phospho-olivine as lithium storage electrodes [J]. *Nat Mater*, 2002, 1:123-128.

[15] SHI S Q, LIU L J, OUYANG C Y, et al. Enhancement of electronic conductivity of  $\text{LiFePO}_4$  by Cr doping and its identification by first-principles calculations [J]. *Phys Rev B*, 2003, 68:195108.

[16] WANG D, LI H, SHI S, et al. Improving the rate performance of  $\text{LiFePO}_4$  by Fe-site doping [J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50: 2955-2958.

[17] ROUSSE G, CARVAJAL J R, PATOUX S, et al. Magnetic structures of the triphylite  $\text{LiFePO}_4$  and of its delithiated form  $\text{FePO}_4$  [J]. *Chem Mater*, 2003, 15:4082-4090.

[18] SHI S Q, OUYANG C Y, XIONG Z H, et al. First-principles investigation of the structural, magnetic, and electronic properties of olivine  $\text{LiFePO}_4$  [J]. *Phys Rev B*, 2005, 71:144404.

[19] TANG P, HOLZWARTH N A W. Electronic structure of  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ , and related materials [J]. *Phys Rev B*, 2003, 68:165107.

[20] 姜寿亭, 李卫. 凝聚态磁性物理 [M]. 北京: 科学出版社, 2003: 35-36.

[21] YAMADA A, CHUNG S C. Crystal chemistry of the olivine-type  $\text{Li}(\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$  and  $(\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-y})\text{PO}_4$  as possible 4 V cathode materials for lithium batteries [J]. *J Electrochem Soc*, 2001, 148 (8) :A 960-A 967.

[22] PADHI A K, NANJUNDAWAMY K S, GOODENOUGH J B. Effect of structure on the  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  redox couple in iron phosphates [J]. *J Electrochem Soc*, 1997, 144(5) :1609-1613.

[23] HUNT A, CHING W-Y, CHIANG Y-M, et al. Electronic structures of  $\text{LiFePO}_4$  and  $\text{FePO}_4$  studied using resonant inelastic x-ray scattering [J]. *Phys Rev B*, 2006, 73:205120.

[24] ZHOU F, KANG K, MAXISCH T, et al. The electronic structure and band gap of  $\text{LiFePO}_4$  and  $\text{LiMnPO}_4$  [J]. *Solid State Commun*, 2004, 132:181-186.

[25] ZHOU F, MARIANETTI C A, COCCIONI M, et al. Phase separation in  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  induced by correlation effects [J]. *Phys Rev B*, 2004, 69:201101(R).

[26] XU Y-N, CHUNG S-Y, BLOKING J T, et al. Electronic structure and electrical conductivity of undoped  $\text{LiFePO}_4$  [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2004, 7(6):A 131-A 134.

[27] ZHOU F, COCCIONI M, MARIANETTI C A, et al. First-principles prediction of redox potentials in transition-metal compounds with LDA+U [J]. *Phys Rev B*, 2004, 70:235121.

[28] MAXISCH T, ZHOU F, CEDER G. Ab initio study of the migration of small polarons in olivine  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  and their association with lithium ions and vacancies [J]. *Phys Rev B*, 2006, 73:104301.

[29] OUYANG C Y, SHI S Q, CHEN L Q, et al. First principles study of Li ion diffusion in  $\text{LiFePO}_4$  [J]. *Phys Rev B*, 2004, 69:104303.



BATTERY WELD HEAD

# 美国UNITEK精密点焊机

—— 中国区授权代理



888气动焊头



HF25



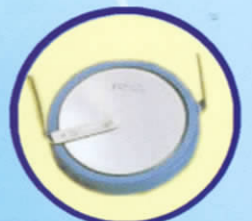
DC25



250DP



小霸王



天津市尤尼柯电子设备有限公司

地址:天津市河西区围堤道100号宝钢北方大厦715室 300200 电话:86-22-28300626  
 传真:86-22-28304135 Email:sunrisema@21cn.com