

Li_xFePO₄ ($x = 0.0, 0.75, 1.0$) 电子结构与弹性性质的第一性原理研究*

汝强[†] 胡社军 赵灵智

(广东省高等学校量子信息技术重点实验室, 华南师范大学物理与电信工程学院, 广州 510006)

(2010年4月21日收到; 2010年6月24日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理研究方法, 计算了不同嵌锂态 Li_xFePO₄ ($x = 0, 0.75, 1.0$) 的电子结构. 对于橄榄石型 Li_xFePO₄ 正极材料, 虽然 Fe3d 电子在费米能级附近相互交错, 但由于受晶体场作用的限制, 并不能真正成为自由电子, Fe3d 电子对体系的导电性没有很大贡献, 而 Fe—O 键在低能成键区形成 p-d 杂化的局域态共价键对稳定合金骨架具有重要作用. 随着锂离子的脱出, 体系表现出较强的共价键特征, Li_xFePO₄ 中, 共价键结合的强弱次序为 P—O > Fe—O > Li—O. 由弹性行为的计算结果可知, Li_xFePO₄ 体系表现出脆性材料的特征, 嵌锂态 Li_xFePO₄ ($x = 1.0, 0.75$) 比完全脱锂态的 FePO₄ 有更大的平均价键强度.

关键词: 锂离子电池, LiFePO₄, 电子结构, 弹性性质

PACS: 63.20.dk, 71.20.-b, 82.47.Aa

1. 引言

橄榄石型 LiFePO₄ 具有价格低廉、热稳定性好、无毒且环境友好等特点, 是目前广受关注的锂离子正极材料之一, 其理论比容量可达 170 mAh/g, 能平稳提供 3.4 V 的放电电压平台^[1]. 但该材料的电子导电率和离子扩散速率低^[2], 大电流充放电时容量衰减快, 难以满足动力型汽车电源的要求, 这极大地限制了其商业化应用. 目前, 该材料一般采用高温固相法、微波法、水热法、溶胶-凝胶和共沉淀法等合成技术, 但均存在导电性差和高倍率充放电性能不佳的弊端. LiFePO₄ 高倍率工况时电化学性能不佳, 很大程度上与锂离子的输运特性有关. Ouyang 等^[3] 构建了三种锂浓度的 Li_δFePO₄ 模型 ($\delta = 1, 0.5, 0$), 计算表明, LiFePO₄, FePO₄ 及 Fe_{0.5}PO₄ 的扩散势垒沿 *c* 轴分别为 0.6 eV, 1.2 eV 和 1.5 eV, 而沿着 *a*, *b* 轴向通道运动的锂离子扩散势垒要比沿 *c* 轴高许多, 化学扩散系数对嵌锂浓度比较敏感, Li_δFePO₄ 材料表现出一维离子输运的特性. Shi 等^[4] 利用 VASP 软件的 GGA + U 方法计算了

LiFePO₄ 的电子结构, 结果表明, 其玻恩有效电荷张量表现出各向异性的特征, 这一结论支持了在 LiFePO₄ 中锂离子一维扩散的论点, 其理论计算与实验一致. 文献 [5] 基于密度泛函理论, 构建了 Li_{1+x}FePO₄ ($1 \leq x \leq 3$) 模型, 大量锂离子可嵌入到 LiFePO₄ 基体的空位中, 形成链状结构的 Li₃FePO₄ 和 Li₄FePO₄, 并且锂离子在后两者中表现出三维扩散的特征, 迥异于纯 LiFePO₄ 的一维输运. 此外, 一些基础研究也相续展开, Shi 等^[6] 构造了磷酸亚铁锂的反铁磁性、铁磁性和非磁性结构, 通过计算总能量从理论上验证了 LiFePO₄ 具有反铁磁性构型, 提出以 O 为媒介的超交换作用模型, 并采用平均场近似得出理论奈尔温度在 33.1 K 和 53.5 K 之间, 与实验值 52 K 较好符合, 这在很大程度上拓宽了此类材料的应用范围. 为改善 LiFePO₄ 的电化学性能, 人们开展了一系列的改性制备工作, 如改进合成方法获得细小均匀的产物, 通过碳包覆^[7,8]、掺杂金属粉末或高价离子以改善材料的导电性等^[9,10]. 其中 Li 位掺杂高价金属离子可显著提高体系的电子导电率, 但由于高价金属离子占据锂位, 阻塞了一维扩散通道, 并不能实质性提高其电化学性

* 国家自然科学基金 (批准号: 50771046), 广东高校优秀青年创新人才培养项目育苗工程 (批准号: C10179) 和广东省自然科学基金 (批准号: 9451063101002082) 资助的课题.

[†] E-mail: rq7702@yeah.net

能^[11]. 为此人们进而转向 Fe 位掺杂的研究, 文献 [12] 用固相反应法制备了 $\text{LiFe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{PO}_4$ ($M = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$) 体系, 室温 10 倍率充放电条件时, 三种掺杂体系的容量分别维持在 81.7, 90.4 和 88.7 mAh/g, 远高于纯 LiFePO_4 的 53.7 mAh/g 和碳包覆 LiFePO_4/C 的 54.8 mAh/g, 掺杂体系表现出更高的循环稳定性, 这与掺杂体系电子电导及锂离子运动的改善有关. 目前针对正极材料的传统研究多建立在实验基础上, 而由于材料体系的多样性和合成工艺的不确定性, 势必会导致不必要的重复与浪费. 于是寻求一种理论计算方法, 即能对已有实验进行解释, 又能合理预测电极材料的电化学性能和变化趋势, 进而找出一些普遍性规律, 显得尤为重要. 基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 的第一性原理计算是分析材料电子结构及性能的有力工具. Ceder 等^[13] 报道了 $\text{LiAlO}_2, \text{LiCoO}_2$ 的嵌锂性能的相关计算, 这为从理论计算预测锂离子电池正极材料的性能提供了新思路. LiCoO_2 是最先得到应用的锂离子二次电池正极材料, 在层状岩盐结构晶胞中可形成钴-氧杂化轨道或共价键结合较密的层状结构, 但该材料存在导电率低、高锂离子浓度时层状结构易受破坏的缺点, 会导致严重的应变和容量衰减的问题, 而在 LiCoO_2 中掺杂少量二价元素 Mg 在不破坏变晶体结构的前提下改善体系的导电性, 并提高平均嵌入电位^[14,15]. 尖晶石型嵌锂化合物 LiMn_2O_4 可提供锂离子扩散的三维通道, 支持快速锂扩散, 逐渐受到研究关注, 但 Mn3d 电子产生的 John-Teller 效应^[16] 使晶体结构反复畸变, 会导致材料的循环性能迅速恶化. 文献 [17, 18] 用基于 DFT 的第一性原理方法, 分析了高价阳离子 (Cr, Mn, Fe, Co 及 Ni) 掺杂尖晶石 LiMn_2O_4 的电子结构, 由于 M-3d 和 O-2p 的交互作用, 在低能级附件出现新的 O-2p 能带, 产生了较高的嵌入电位. 文献 [19] 采用 Monte Carlo 分子动力学模拟和实验制备相结合的思路, 研究了锂离子嵌脱过程中化学扩散系数与锂离子浓度的关系, 结果表明 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x = 0.1-0.9$) 在 $x = 0.3, 0.7$ 两相共存区的化学扩散系数高于单相区的数值, 该理论分析被 PRT (Potential relaxation techniques) 实验印证. 对 $\lambda\text{-MnO}_2, \text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 及 LiMn_2O_4 理论计算表明, 极化子迁移激活能势垒与 Mn-3d² 轨道能级移动有关, 电子电导依赖于 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的比值^[20]. 近年来基于密度泛函理论的第一性原理计算方法已经成功应用锂离子

电池正极材料体系, 为解释一些实验现象提供了理论依据. 因此, 要实质性改善 LiFePO_4 的导电性和大倍率充放电比容量, 必须认清其电子结构与成键特性, 进而优化合金物相结构, 提供更多的嵌锂位置或扩散通道. 以往的实验多集中在 LiFePO_4 材料的电化学性能上, 而从电子层次上研究其弹性行为的报道较少. 本文利用第一性原理方法, 分析了不同嵌锂态 Li_xFePO_4 ($x = 0, 0.75, 1.0$) 的电子结构与弹性行为的关系, 这对进一步改善 LiFePO_4 的导电性和循环性能具有重要的指导意义.

2. 物理模型与计算方法

橄榄石型 LiFePO_4 为正交晶系, 空间群 $Pnma$, 晶格常数 $a = 1.03290 \text{ nm}, b = 0.60065 \text{ nm}, c = 0.46908 \text{ nm}$ ^[21]. 图 1 显示了 LiFePO_4 的晶体结构, 铁原子和锂原子分别占据八面体的 4c 和 4a 位置, 磷原子占据四面体的 4c 位置, 3 个不等价的氧原子构成八面体和四面体, 并呈稍微扭曲的六方紧密堆积排列^[22]. 锂在相间的 ac 平面上沿着平行于 c 轴方向排列, 对应的铁原子占据的八面体在相间的 ac 平面上沿 c 轴方向呈之字形排列, 含有锂原子的 ac 平面由 PO_4 四面体相连, FeO_6 八面体被 PO_4 四面体分离, 这种微观结构为锂的运动提供相对较小的活动空间, 极大阻碍了锂离子的扩散迁移. 已有研究表明^[23], 不同嵌锂状态时, Li 的扩散系数约为 $1.8 \times 10^{-14} - 2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$.

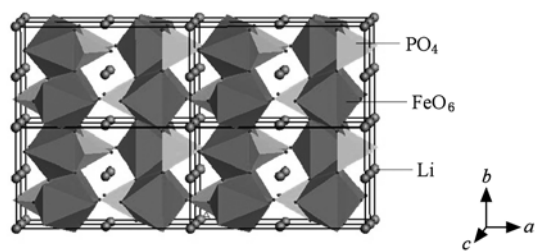


图 1 橄榄石型 LiFePO_4 的结构示意图

文中计算基于密度泛函理论 (density functional theory) 的第一性原理方法^[24-26], 采用 Materials Studio 4.1 计算软件包 CASTEP 程序完成. 具体计算交换关联势选取广义梯度近似 (GGA) 中的 PW91 函数形式, 赝势取倒易空间表征中的超软 (ultrasoft) 赝势, 平面波截断动能 E_{cut} 取 400 eV 以保证足够收敛, k 点取值采用 Monkhorst-Pack 方法选取 $3 \times 5 \times 6$

网格点. 自洽计算时,体系总能量的收敛值取 1.0×10^{-6} eV,每个原子上的力要求低于 0.3 eV/nm,位移公差偏移小于 1.0×10^{-4} nm,应力偏差小于 0.02 GPa. 取走 $4a$ 位中心的锂,留出锂空位,得到非化学计量比 $\text{Li}_{0.75}\text{FePO}_4$ 结构;取走所有 $4a$ 位的锂,得到 FePO_4 结构. 计算时各原子的外层电子组态分别为 $\text{Li}1s^22s^1$, $\text{O}2s^22p^4$, $\text{P}3s^23p^3$ 和 $\text{Fe}3d^64s^2$. 理论计算前首先采用 BFGS (broyden flecher goldfarb shanno) 算法,按照总能量最低化原理,对晶胞结构进行几何优化,进而得到体系的态密度、布居分析、差分电荷密度和弹性性质.

3. 结果与讨论

3.1. 晶胞参数分析

晶胞结构经过几何优化后,得到体系最稳定状态时的晶格常数,表 1 给出了不同锂离子浓度 Li_xFePO_4 的晶格常数,该值稍小于已有实验值. Ormeci 等认为由于第一性原理的计算方法会高估原子的结合强度,从而导致计算的晶胞平衡体积比实验值小^[27]. 尽管三种结构的晶格常数略有差异,但其差异对计算结果影响不大. 随着锂离子的脱出,相对于完全嵌锂态的 LiFePO_4 , $\text{Li}_{0.75}\text{FePO}_4$ 和 FePO_4 晶胞体积变化率仅为 1.63% 和 7.47% ,低倍率充放电时,体系表现出强烈的结构稳定性.

表 1 Li_xFePO_4 的结构参数和能量

	LiFePO_4	$\text{Li}_{0.75}\text{FePO}_4$	FePO_4
a/nm	0.98337	0.98176	0.96478
b/nm	0.57696	0.56839	0.54983
c/nm	0.46502	0.46510	0.46026
Vol/nm^3	0.2638	0.2595	0.2441
$E_{\text{total}}/\text{eV}$	-11964.3901	-11771.9600	-11192.4300
E_{f}/eV	4.4936	3.5181	1.8639

3.2. 数值结果

图 2(A) 中 LiFePO_4 表现出半导体的特征:价带顶部主要是 $\text{Fe}3d$ 和 $\text{O}2p$ 电子的贡献,而导带底由 $\text{Fe}3d$, $\text{O}2p$ 和 $\text{P}2p$ 电子共同贡献, Fermi 能级附近 $\text{Li}2s$ 电子贡献很小. 由于 $\text{Fe}4s$ 外层电子移向 O 离子,此时 $\text{Fe}3d$ 电子裸露于 FeO_6 八面体中,强烈的受到晶体场诱导作用将发生分裂,从而表现出高自旋

的 d^6 电子结构. 在 Fermi 能级附近的窄带区域,对应 Fe 的非成键 t_{2g} 态和 e_g^* 反键态,虽然 $\text{Fe}3d$ 电子在费米能级附近相互交错,但由于受晶体场作用的限制,并不能真正成为自由电子, $\text{Fe}3d$ 电子对体系的导电性没有很大贡献,而在低能成键区 $\text{Fe}-\text{O}$ 形成 $p-d$ 杂化的局域态共价键对稳定合金骨架具有重要作用. 由于 $\text{Li}-\text{O}$ 间的作用力较弱,这反而利于锂的自由脱出和嵌入,且离子性的 $\text{Li}-\text{O}$ 键会略微削弱 $\text{Fe}-\text{O}$ 和 $\text{P}-\text{O}$ 的共价键属性. 这种空间交错的混合键结构,虽然在充放电时能保持晶胞结构的稳定性,但也使得 Li 离子的扩散路径受到很大限制,表现出一维扩散通道的输运特性,使体系具有低的电子导电率和离子扩散速率. 因此,对于 LiFePO_4 的离子掺杂改性,在提高导电率的同时应以不堵塞 Li 的扩散路径为前提.

图 2(B) 是部分 Li 空位结构 $\text{Li}_{0.75}\text{FePO}_4$ 的态密度,随着锂的不完全脱出, Fe 和 O 会吸纳部分 Li 离子的电荷,而 $\text{Fe}-\text{O}$ 及 $\text{P}-\text{O}$ 之间的共价键结合程度会稍增强,但 Fe 的内层 $3d$ 电子受外围晶体场诱导分裂的状况并未发生显著变化; Goodenough 等研究指出^[28],与 LiFePO_4 和 FePO_4 相比,非化学计量比的 Li_xFePO_4 是一种亚稳定结构,最终转变为 $\text{Li}_x\text{FePO}_4 \rightarrow x\text{LiFePO}_4 + (1-x)\text{FePO}_4$.

图 2(C) 为 FePO_4 的态密度, Fermi 能级附近 $\text{Fe}3d$ 电子贡献减弱,而 $\text{O}2p$ 电子贡献变大,体系此时的导电性最差. $\text{Fe}3d$ 能级的降低和 $\text{O}2p$ 带宽的增加,会使两原子态的能量区间重叠,进而增强它们的共价键属性. 由于此时锂离子完全脱出, $\text{Fe}4s$ 外围电子强烈的向 O 周围转移,两者在低能级成键区杂化形成 $\text{Fe}-\text{O}$ 共价键,使 Fe^{2+} 最终转变为 Fe^{3+} ,从而构成较稳定的 FeO_6 八面体,同时 $\text{P}-\text{O}$ 共价键结合能力也进一步增强. 相对于 LiFePO_4 , 虽然 FePO_4 中共价键增强,但其体系总能量为 -11192.43 eV (表 1), 在 Li_xFePO_4 三种结构中最高,因此 FePO_4 的结构稳定性反而降低. 文献[29,30]指出 $N(E_{\text{f}})$ 可用来评判价电子结构的活性, E_{f} 附近电子数越小,外界条件变化时,体系的电子结构发生改变的概率越小,相应的结构稳定性愈高. 本文计算表明,总态密度图中, LiFePO_4 , $\text{Li}_{0.75}\text{FePO}_4$, FePO_4 在费米能级处 $N(E_{\text{f}})$ 数值分别为 16.37 , 16.52 和 22.43 states/eV,由此判断三种嵌锂体系中, LiFePO_4 表现出最高的结构稳定性.

3.3. 键布居与差分电荷密度分析

虽然 Li_xFePO_4 在充放电过程中体积变化不大, 但通过计算键布居, 可分析嵌脱锂时成键状态的变化. 表 2 列出了三种锂浓度的键布居数, 分析可知, $\text{Li}-\text{O}$ 键能较小, 主要通过离子键结合构成 LiO_6 八面体, 其共价键成分很少, 这利于锂离子的自由嵌脱. 在 FeO_6 八面体中, 由于 Fe 离子具一定的静电力, 外围的 O 存在向八面体中心移动的趋势, 因此 $\text{Fe}-\text{O}$ 形成含有部分离子键的共价键. 随着锂离子部分脱出形成 $\text{Li}_{0.75}\text{FePO}_4$ 空位结构, FeO_6 八面体和 PO_4 四面体出现不同程度的扭曲变形, 而这会导致晶体对称性下降, 进而影响成键状况, 总体变化趋势为 $\text{Fe}-\text{O}$ 键缩短, 离子性减弱而共价键属性增强. 对最强 $\text{Fe}-\text{O}$ 键布居分析表明, $\text{Fe}-\text{O}$ 单位布

居由 LiFePO_4 的 1.6353 增至 $\text{Li}_{0.75}\text{FePO}_4$ 的 1.7949, 锂离子完全脱出生成 FePO_4 时达到最大为 1.9180, 因此 $\text{Fe}-\text{O}$ 共价键结合程度会随着锂离子的脱出而增强. 三种结构中, 相对于其他键, $\text{P}-\text{O}$ 键最短而键能最大, 表现出强共价键的特征; 锂离子不断脱出时, 由于离子性 $\text{Li}-\text{O}$ 键变弱, 体系在缩小晶胞的同时 $\text{P}-\text{O}$ 间交互作用逐渐增强, $\text{P}-\text{O}$ 单位布居由 LiFePO_4 的 4.5039 增至 $\text{Li}_{0.75}\text{FePO}_4$ 的 4.8280, 至 FePO_4 达到最大为 4.9432, 因此 PO_4 四面体结构能限制体系在充放电时晶格体积的变化, 起到稳定合金骨架的作用. 这从成键角度分析了空间网络结构的 $\text{Fe}-\text{O}$ 和 $\text{P}-\text{O}$ 共价键对维持体系热力学和动力学稳定性的贡献.

对计算的电荷密度进行特定切割, 得到 (100) 晶面的差分电荷密度, 如图 3 所示, 并采用平均电荷

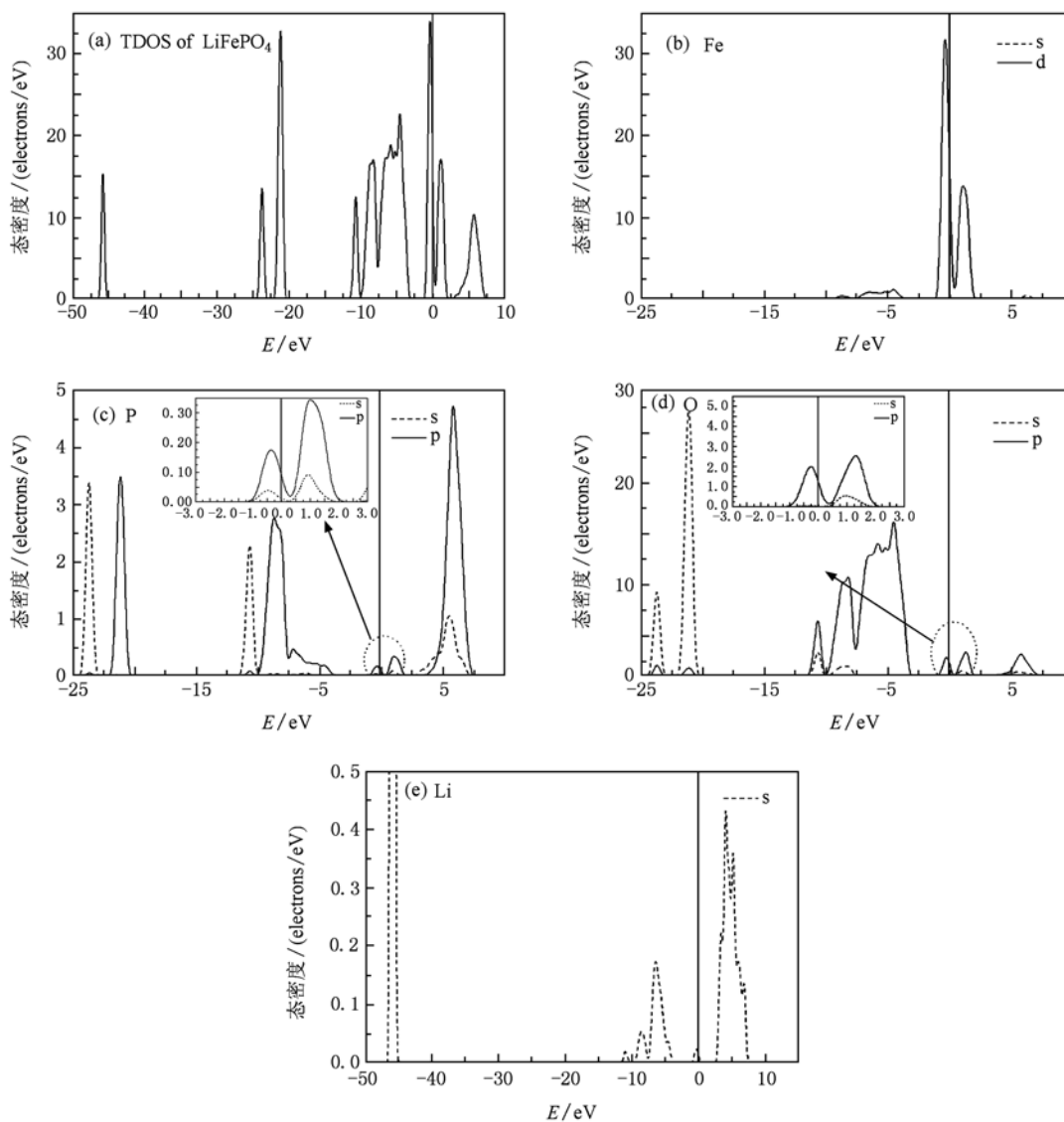


图2 (A) LiFePO_4

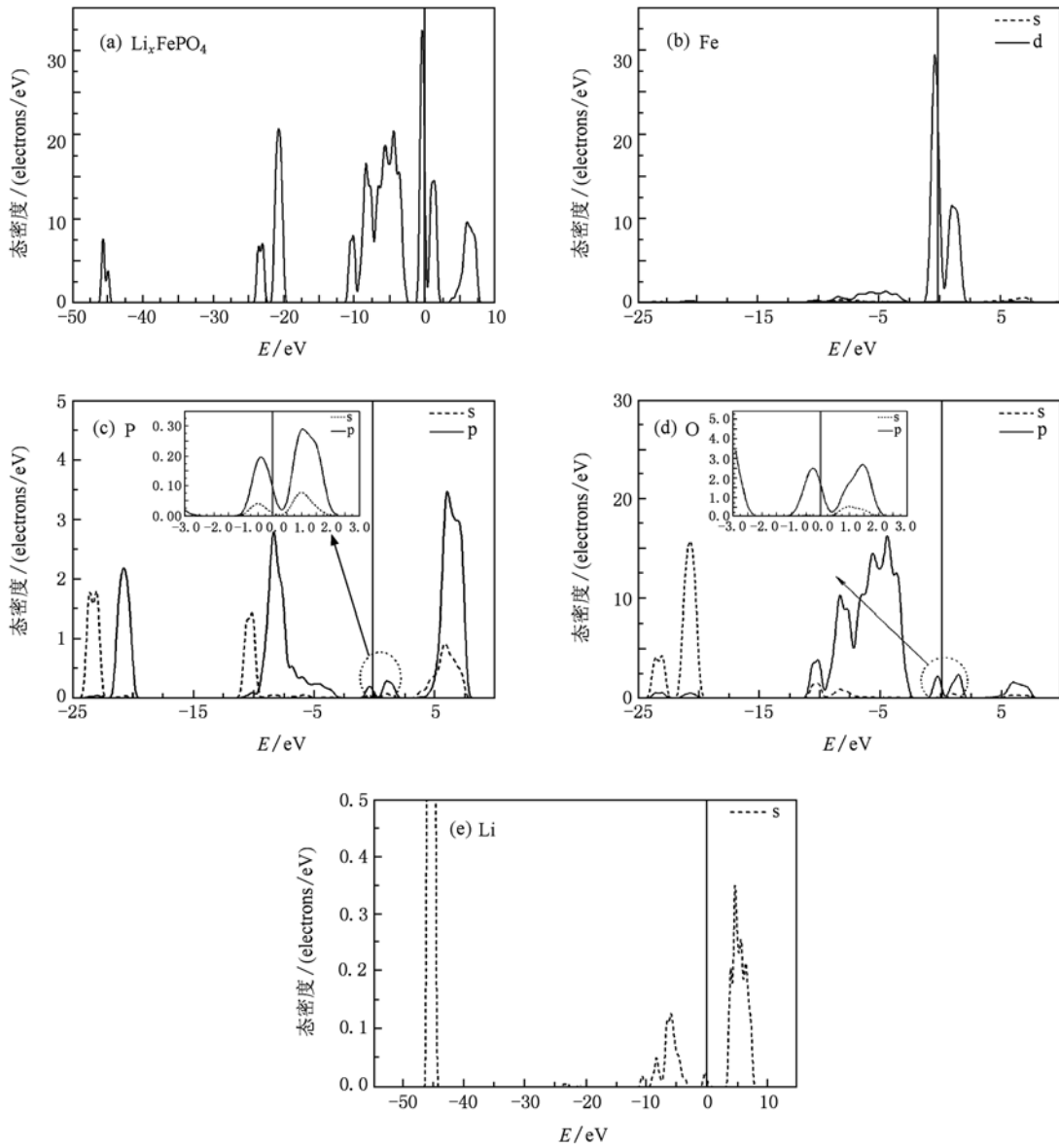


图2 (B) $\text{Li}_{0.75}\text{FePO}_4$

密度数值对分布状况进行标定. 从计算结果看, Fe, P 及 O 周围的电荷分布出现明显的方向性, 表现出较强共价键的特征. 在锂离子脱出过程中, 氧原子逐渐向铁原子靠近形成稳定的 FeO_6 八面体, 周围电荷密度增大, 共价键属性增强, 如图 3 (b), (c) 所示, 这也印证了态密度分析中 Fe—O 共价键对保持体系结构稳定性具有重要作用观点. 同时, 磷原子在脱锂之后, 外围的共价电子密度也有部分变化, 由于 LiFePO_4 是一种聚阴离子化合物, Fe—O 键受 P 的诱导作用, 因此在后续改性过程中, 可通过适当掺杂或替换 P 位以改变 Fe—O 键的共价性, 从而达到调节还原电位和循环稳定性的效果.

3.4. 弹性行为

材料的弹性性质会直接影响到原子结合强度、状态方程、声子光谱与材料的热力学特性等, 在 Li_xFePO_4 充放电机理研究中, 辐射模型和马赛克模型均认为存在两相反应机理, 即“壳-核”模型^[31], 两相之间会出现尖锐的界面, 在充放电过程中, 伴随着晶体结构的微调整和力学行为的变化, 在多次充放电循环后, 材料表面可能会出现裂缝, 进而影响体系的电化学性能. 研究橄榄石型 Li_xFePO_4 的弹性行为可从另一角度探究嵌脱锂机理, 并能拓宽该材料的应用领域.

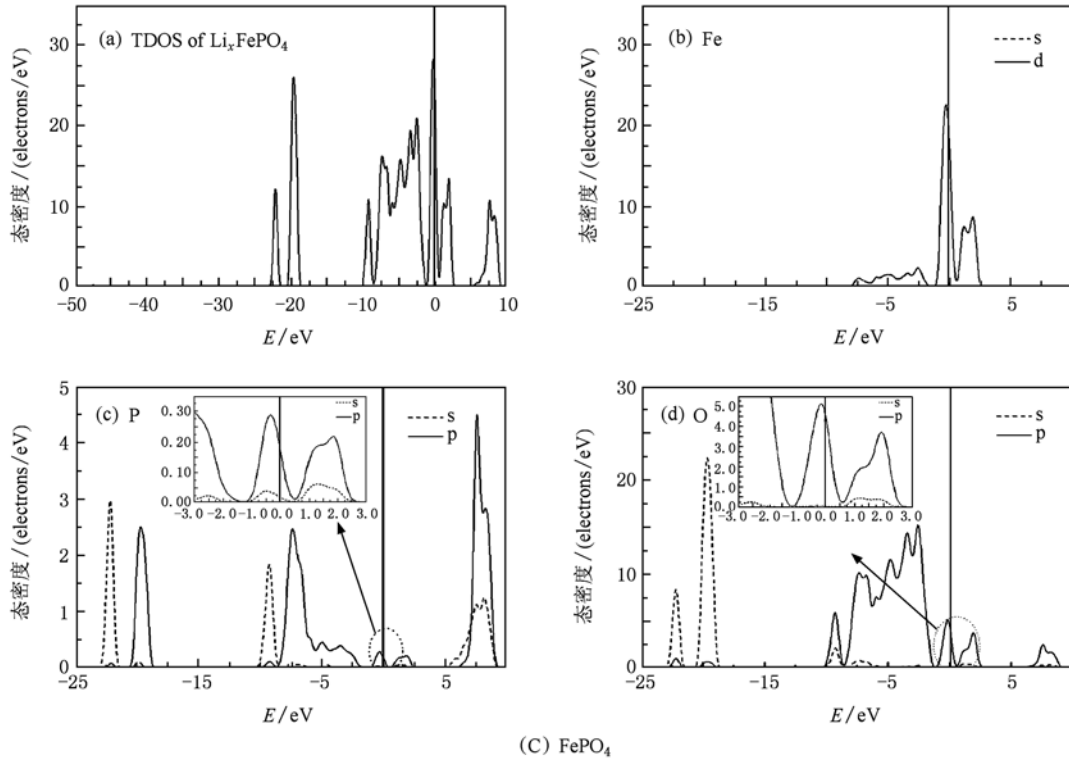


图2 Li_xFePO_4 ($x=1.0, 0.75, 0.0$) 态密度分析

表2 Li_xFePO_4 中 Fe—O, P—O 及 Li—O 的键布居

原子键	LiFePO_4			$\text{Li}_{0.75}\text{FePO}_4$			FePO_4		
	键布居	键长/nm	单位布居	键布居	键长/nm	单位布居	键布居	键长/nm	单位布居
Fe—O1	0.33	0.2018	1.6353	0.35	0.1950	1.7949	0.36	0.1877	1.9180
Fe—O2	0.28	0.2025	1.3827	0.28	0.2037	1.3746	0.33	0.1933	1.7072
Fe—O3	0.27	0.2026	1.3327	0.26	0.2006	1.2961	0.27	0.1957	
				0.27	0.2029	1.3307			
Fe—O3'	0.20	0.2057	0.9723	0.22	0.2005	1.0973	0.19	0.1991	0.9543
				0.20	0.2003	0.9985			
P—O1	0.66	0.1517	4.3507	0.70	0.1506	4.6481	0.71	0.1497	4.7428
P—O2	0.69	0.1532	4.5039	0.73	0.1512	4.8280	0.74	0.1497	4.9432
P—O3	0.62	0.1564	3.9642	0.56	0.1594	3.5132	0.56	0.1580	3.5443
				0.60	0.1565	3.8339			
Li—O1	0.02	0.2097	0.0954	0.02	0.2075	0.0964	—	—	—
Li—O2	0.01	0.2079	0.048	0.01	0.2059	0.0486	—	—	—
				0.01	0.2078	0.0481	—	—	—
Li—O3	0.03	0.2129	0.1409	0.05	0.2088	0.2395	—	—	—

若忽略温度对体系总能的影响,体系总能 E 是体积 V 和应变 ε 的函数,在应变很小的情况下,弹性常数可以通过对应变后体系总能函数的泰勒级数展开得到(忽略 ε_i 的更高次项):

$$E(V, \varepsilon) = E(V_0, 0) + V_0 \sum_i \sigma_i \varepsilon_i + \frac{V_0}{2} \sum_{ij} C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j + \dots \quad (1)$$

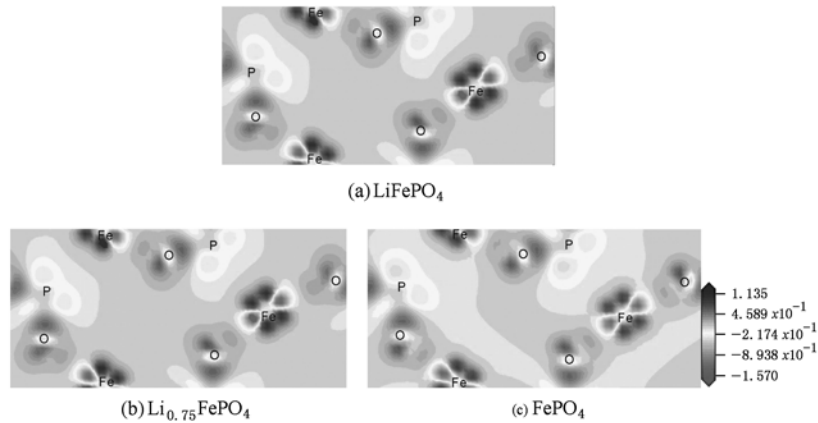


图3 $\text{Li}_x\text{FePO}_4(100)$ 面差分电荷密度

式中 V_0 是晶格未变形时的体积, $E(V_0, 0)$ 是应变前体系总能. 对于多晶材料, Hill 证明, Voigt 和 Reuss 模型对应弹性常数的上下限. 由于目前尚不能制备大块单晶 Li_xFePO_4 材料, 未见该材料弹性常数 C_{ij} 的实验报道. 而体积弹性模量 B 和剪切模量 G 可通过多晶样品获得, Hill 模型对 Voigt 和 Reuss 模型的计算结果取算术平均, 研究表明, Hill 算法与实际测值更为一致^[32]. 多晶材料的体积弹性模量 B 和切变模量 G 用 Hill 模型可表示为

$$G_H = \frac{1}{2}(G_V + G_R), B_H = \frac{1}{2}(B_V + B_R). \quad (2)$$

采用 Voigt 和 Reuss 模型可表示为 (S_{ij} 为 C_{ij} 的逆矩阵)

$$B_V = \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + \frac{2}{9}(C_{11} + C_{13} + C_{23}), \quad (3)$$

$$B_R = ((S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23}))^{-1}, \quad (4)$$

$$G_V = \frac{1}{15}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) - \frac{1}{15}(C_{12} + C_{13} + C_{23}) + \frac{1}{5}(C_{44} + C_{55} + C_{66}), \quad (5)$$

$$G_R = 15/(4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{13} + S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})). \quad (6)$$

表 3, 4 列出了体系的弹性常数、模量等力学参数, 在不同锂浓度的 Li_xFePO_4 结构中, 由于 PO_4 四面体和 FeO_6 八面体会出现不同程度的扭曲变形, 体系的弹性行为出现差异. 根据弹性力学可知, $E = \frac{9BG}{3B + G}, \nu = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{E}{3B}\right)$, 进一步得到材料的杨氏模量、泊松比. 由计算可知, 锂空位结构的 $\text{Li}_{0.75}\text{FePO}_4$ 具有最大的体积弹性模量 B_H , 为 119.545 GPa; 理想

结构的 LiFePO_4 和 FePO_4 的体积弹性模量均略微减小, 分别为 115.398 GPa 和 110.244 GPa, 减小率分别为 3.47% 和 7.78%. 杨氏模量 E 、泊松比 ν 的变化规律与体积弹性模量一致, 而切变模量 G_H 则随着锂离子的脱出而单调递增. 由体积弹性模量可推测, 在三种结构中, 中等锂离子浓度的 $\text{Li}_{0.75}\text{FePO}_4$ 最硬, 而纯 LiFePO_4 比 FePO_4 稍硬. Thomas 等^[33] 采用第一性原理中的 GGA 和 GGA + U 方法计算了 $\text{Li}_x\text{FePO}_4(x = 0, 1)$ 的德拜温度、弹性系数、体积弹性模量等参数, 并预测 LiFePO_4 要稍硬于 FePO_4 , 此结论与本文研究结果较符合.

根据 Pugh^[34] 经验判据, G/B 值越大, 材料越脆, 反之延性越好. 分析可知, 三种材料的 G/B 值均大于 0.5, 表现出脆性特征. 而 FePO_4 有最大的 G/B 值 0.730, 脆性更高一些. 同时根据 Cauchy 压力值, $(C_{12} - C_{44})$ 可描述和评判化合物的延性或脆性, 对于强方向性的共价键, Cauchy 压力值为负, 材料表现为脆性, $\text{LiFePO}_4, \text{Li}_{0.75}\text{FePO}_4$ 和 FePO_4 的 $(C_{12} - C_{44})$ 值分别为 -17.72, -12.98 和 -42.12, 因此从材料弹性性能分析可知, 完全脱锂态的 FePO_4 具有更强的共价键属性, 这与态密度与差分电荷密度分析一致. 三种体系的弹性行为差别不大, 因此在小电流密度时, 能保证锂离子的自由嵌入和脱出. 但随着充放电电流的增大, 相界面的产生越明显, 这种弹性行为的差异会阻止锂离子的自由嵌脱. 在锂离子不断脱出的过程中, 由于部分相变, 产生尖锐的界面, 弹性行为发生变化, 内应力对锂离子电池电化学性能产生直接影响, 多次充放电循环后会产生微裂纹, 影响材料充放电性能. 在橄榄石构型中, 由于 a 轴垂直而 b, c 轴平行于过渡金属及锂离子

表3 弹性系数 C_{ij} , 杨氏模量 E (GPa) 及泊松比 ν

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	E	ν
LiFePO ₄	181.44	70.82	81.11	201.01	58.74	239.73	88.54	82.50	88.51	191.23	0.224
Li _{0.75} FePO ₄	196.96	70.33	81.65	208.49	61.10	253.75	83.31	84.68	88.81	196.57	0.226
FePO ₄	217.33	34.26	87.25	210.86	42.08	247.58	76.38	72.65	85.97	194.11	0.207

表4 体积弹性模量 B , 剪切模量 G 的三种近似计算结果 (GPa)

	B_V	B_R	B_H	G_V	G_R	G_H	G/B	$C_{12}-C_{44}$
LiFePO ₄	115.947	114.849	115.398	79.344	76.917	78.130	0.677	-17.72
	94.7 ^[33]	93.0 ^[33]	93.9 ^[33]					
Li _{0.75} FePO ₄	120.595	118.495	119.545	81.101	79.236	80.168	0.670	-12.98
	111.438	109.049	110.244	81.145	79.739	80.442	0.730	-42.12
FePO ₄	74.5 ^[33]	72.7 ^[33]	73.6 ^[33]					

层, Li_xFePO₄ 表现出各向异性的特征, 根据两相模型可知, LiFePO₄/FePO₄ 两相界面平行于 a - c 平面, 锂离子在脱嵌时, a, b 轴会缩短或延长, 在两相界面上有较大的剪切应力, 因此 Li_xFePO₄ 对裂纹的扩展非常敏感, 已有实验表明, 晶粒越大应力越明显, 而小颗粒尺度则可降低相转变时裂纹对材料体系的破坏作用^[35].

体积弹性模量 B_H 与晶体中原子的结合能或键能密切相关, 常作为评判平均价键强度的标准. 通常 B 越大, 表明相应的平均价键强度越高, 由表 4 可知, Li_{0.75}FePO₄ 和 LiFePO₄ 的体积弹性模量相差不多, 分别为 119.545 和 115.398 GPa, FePO₄ 的 B_H 值最小为 109.049 GPa, 嵌锂态的 LiFePO₄, Li_{0.75}FePO₄ 比完全脱锂态的 FePO₄ 有更大的原子平均价键强度. 虽然 FePO₄ 的 Fe—O, P—O 最强共价键结合程度要强于其他两种结构, 但其平均键能较小, 且由于体系总能量最高, 体系反而处于不稳定状态. 为揭示 Li_xFePO₄ 具有不同弹性行为的物理本质, 可从电子结构分析, 在锂离子的嵌入和脱出过程中, 体系结构存在部分畸变, 这种晶体结构的微调整, 会影响 Fe, O 及 P 离子之间的电子交换作用, 进而

影响到材料的弹性行为. 图 2 的态密度计算结果表明, 在费米能级附近, 低能成键态区 Fe 原子的 3d 态、O 原子 2p 态和 P 原子的 3p 态电子的贡献占主导地位, 只是 Fe3d 电子受屏蔽, 对导电性没有很大贡献, FePO₄ 比 LiFePO₄ 具有更强的 Fe—O 和 P—O 共价键结合能力. 而对于 Li_{0.75}FePO₄, 由于 Li 空位的存在, 晶格存在更显著的畸变, 具有较强的抵抗外力变形的能力, 导致体系具有最大的体积弹性模量 119.545 GPa 和杨氏模量 196.57 GPa.

4. 结 论

1. 由态密度可知, 对 Li_xFePO₄ ($x = 1.0, 0.75, 0.0$), 虽然 Fe3d 态跨越费米能级, 但由于受晶格场作用的限制, 并不能真正成为自由电子, Fe3d 电子对体系的导电性没有很大贡献; 而形成的 P—O 和 Fe—O 共价键可稳定合金骨架; 随着锂离子的脱出, Fe—O, P—O 共价键属性不断增强.

2. 弹性性质计算可知, 不同嵌锂态的 Li_xFePO₄ 体系均表现脆性特征, 嵌锂态 LiFePO₄, Li_{0.75}FePO₄ 比完全脱锂态的 FePO₄ 有更大的平均价键强度.

[1] Chihiro Yada, Yasutoshi Iriyama, Soon-Ki Jeong 2005 *J. Power Sources* **146** 559
 [2] Tarascon J M, Armand M 2001 *Nature* **414** 360
 [3] Ouyang C Y, Shi S Q, Wang Z X, Huang X J, Chen L Q 2004 *Phys. Rev. B* **69** 104303
 [4] Shi S Q, Zhang H, Ke X Z, Ouyang C Y, Lei M S, Chen L Q 2009 *Phys. Lett. A* **373** 4096

[5] Ouyang C Y, Shi S Q, Fang Q, Lei M S 2008 *J. Power Sources* **175** 891
 [6] Shi S Q, Ouyang C Y, Xiong Z H, Liu L J, Wang Z X, Li H, Wang D S, Chen L Q, Huang X J 2005 *Phys. Rev. B* **71** 144404
 [7] Huang H, Yin S C, Nazar L F 2001 *Electrochem. Solid-State Lett.* **4** A170

- [8] Ravet N, Chouinard Y, Armand M 2001 *J. Power Sources* **503** 97
- [9] Ouyang C Y, Wang D Y, Shi S Q, Wang Z X, Li H, Huang X J, Chen L Q 2006 *Chin. Phys. Lett.* **23** 61
- [10] Shi S Q, Liu L J, Ouyang C Y, Wang D S, Wang Z X, Chen L Q, Huang X J 2003 *Phys. Rev. B* **68** 195108
- [11] Ouyang C Y, Shi S Q, Wang Z X, Li H, Huang X J, Chen L Q 2004 *J. Phys. : Condens. Matter* **16** 2265
- [12] Wang D Y, Li H, Shi S Q, Huang X J, Chen L Q 2005 *Electrochim. Acta* **50** 2955
- [13] Ceder G, Chiang Y M, Sadway D R, Aydinol M K, Jang Y I, Huang B 1998 *Nature* **392** 694
- [14] Shi S Q, Ouyang C Y, Lei M S, Tang W H 2007 *J. Power Sources* **171** 908
- [15] Hu L Y, Xiong Z H, Ouyang C Y, Shi S Q, Ji Y H, Lei M S, Wang Z X, Li H, Huang X J, Chen L Q 2005 *Phys. Rev. B* **71** 125433
- [16] Ouyang C Y, Du Y L, Shi S Q, Lei M S 2009 *Phys. Lett. A* **373** 2796
- [17] Shi S Q, Wang D S, Meng S, Chen L Q, Huang X J 2003 *Phys. Rev. B* **67** 115130
- [18] Shi S Q, Ouyang C Y, Wang D S, Chen L Q, Huang X J 2003 *Solid State Commun.* **126** 531
- [19] Ouyang C Y, Shi S Q, Wang Z X, Huang X J, Chen L Q 2004 *Solid State Commun.* **130** 501
- [20] Ouyang C Y, Du Y L, Shi S Q, Lei M S 2009 *Phys. Lett. A* **373** 2796
- [21] Andersson A S, Kalska B, Häggström L, Thomas J O 2000 *Solid State Ionics* **130** 41
- [22] Piana M, Arrabito M, Bodoardo S, D'Epifanio A, Satolli D, Croce F, Scrosati B 2002 *Ionics* **8** 17
- [23] Wang L L, Ma P H, Li F Q, Zhu G Q 2008 *Chemistry* **1** 17 (in Chinese) [王连亮、马培华、李法强、诸葛芹 2008 化学通报 **1** 17]
- [24] Segall M D, Philip J D Lindan, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *Journal of Physics* **14** 2717
- [25] Hou X H, Hu S J, Li W S, Ru Q, Yu H W, Huang Z W 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3422
- [26] Hou X H, Hu S J, Li W S, Zhao L Z, Yu H W, Tan C L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2374 (in Chinese) [侯贤华、胡社军、李伟善、赵灵智、余洪文、谭春林 2008 物理学报 **57** 2374]
- [27] Ormeci A, Chu F, Wills J M, Mitchell T E, Albers R C, Thoma D J, Chen S P 1996 *Phys. Rev. B* **54** 12753
- [28] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B 1997 *J. Electrochem. Soc.* **144** 1188
- [29] Fu C L, Wang X D, Ye Y, HO K M 1999 *Intermetallics* **7** 179
- [30] Yu C, Liu J Y, Lu H, Li P L, Chen J M 2007 *Intermetallics* **15** 1471
- [31] Andersson A S, Thoms J O 2001 *J. Power Sources* **97-98** 498
- [32] Anderson O L 1963 *J. Phys. Chem. Solids* **24** 909
- [33] Thomas Maxisch, Gerband Ceder 2006 *Phys. Rev. B* **73** 174112
- [34] Pugh S F 1954 *Philos. Mag.* **45** 823
- [35] Wang D, Wu X, Wang Z, Chen L 2005 *J. Power Sources* **140** 125

First-principles study of the electronic structure and elastic property of Li_xFePO_4 *

Ru Qiang[†] Hu She-Jun Zhao Ling-Zhi

(Laboratory of Quantum Information Technology, School of Physics & Telecommunication Engineering,
South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

(Received 21 April 2010; revised manuscript received 24 June 2010)

Abstract

Based on density functional theory of the first-principle, the electronic structures of LiFe_xPO_4 ($x = 0.0, 0.75, 1.0$) are calculated. The calculated results show that Fe3d states restrained by crystalline field cannot contribute to free electrons even though Fe3d states cross the Fermi level. Meanwhile, Fe—O bond is beneficial to stabilize the alloy structure due to the p-d hybrid orbital. With lithium ion extraction, the enhanced covalent bonds appear. In Li_xFePO_4 system, the strength of covalent bond is in the order of P—O > Fe—O > Li—O. Li_xFePO_4 system displays brittleness of material characteristic, and the Li_xFePO_4 ($x = 1.0, 0.75$) with lithium intercalation have stronger average bonding strength than that of FePO_4 .

Keywords: lithium ion battery, LiFePO_4 , electronic structure, elastic property

PACS: 63.20.dk, 71.20.-b, 82.47.Aa

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50771046), the Educational Commission of Guangdong Province, China (Grant No. C10179) and the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (Grant No. 9451063101002082).

[†] E-mail: rq7702@yeah.net