

## 第一性原理计算研究黑磷嵌锂态的动力学性能\*

曾祥明<sup>1)2)†</sup> 鄢慧君<sup>2)</sup> 欧阳楚英<sup>2)</sup>

1) (新余学院新能源系, 新余 338004)

2) (江西师范大学物理系, 南昌 330022)

(2012年2月16日收到; 2012年7月11日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法对锂离子电池负极材料黑磷在嵌锂过程中的产物  $\text{LiP}_5$ ,  $\text{Li}_3\text{P}_7$  以及  $\text{LiP}$  的晶体结构与电子结构进行了研究与分析. 通过计算这几种材料的电子结构, 发现黑磷嵌锂后的这几种相均为半导体能带结构, 其带隙均比黑磷嵌锂前的带隙大, 表明黑磷嵌锂后的电子电导性能降低了. 利用弹性能带方法模拟了  $\text{Li}$  离子在  $\text{LiP}_5$ ,  $\text{Li}_3\text{P}_7$  和  $\text{LiP}$  材料中的扩散, 从理论上得到了  $\text{Li}$  离子的扩散势垒, 并与其他电极材料进行了比较, 发现  $\text{Li}$  离子在各种嵌锂态的材料中都能够比较快速的扩散. 计算结果表明,  $\text{Li}$  在  $\text{LiP}_5$  中的扩散系数大约为  $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ , 扩散通道是一维的;  $\text{Li}$  在  $\text{Li}_3\text{P}_7$  中的扩散系数为  $10^{-7}$ — $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ , 扩散通道是三维的;  $\text{Li}$  在  $\text{LiP}$  中的扩散系数为  $10^{-8}$ — $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ , 扩散通道是三维的.

**关键词:** 锂离子电池, 黑磷, 弹性能带方法, 扩散势垒

**PACS:** 71.15.Mb, 82.47.Aa, 66.30.Ny

## 1 引言

锂离子电池是目前综合性能最好的可充电电池, 已经广泛应用于各种便携式电子设备中, 大容量高功率的电池电极材料是目前研究的热点. 锂离子电池电极材料的发展, 一方面是提出新材料体系以满足当今发展的需要, 另一方面是对已有材料的改性, 以提高材料的总体性能.

石墨是当前广泛应用的锂离子电池负极材料, 其理论容量为  $372 \text{ mAh/g}$ . 更高容量的替代物是人们追求的主要方向, 而黑磷有潜力成为一种替代石墨的新型锂离子电池负极材料. 2005年, 中信国安一项锂离子蓄电池负极材料专利<sup>[1]</sup>用黑磷作为锂离子电池的负极材料容量达到了  $1300 \text{ mAh/g}$ , 它远超过了目前正在使用的石墨的理论容量 ( $372 \text{ mAh/g}$ ). 2010年 Motohiro 和 Akitoshi 等<sup>[2]</sup>以黑磷做负极的锂离子电池在充放电 30 次以后仍然保持着超过  $1400 \text{ mAh/g}$  的容量. Park 和 Sohn

等<sup>[3]</sup>合成的黑磷-石墨复合锂离子负极材料在首次充放电时达到了  $2000 \text{ mAh/g}$  的容量, 并且在循环 100 次以后容量仍然保持在  $600 \text{ mAh/g}$  以上, 表现出了卓越的性能.

黑磷和石墨的结构类似, 也是层状结构, 层与层之间通过范德华力作用结合而成, 并可以嵌入大量的锂离子. 作为一种新型负极材料, 其理论容量为  $1543 \text{ mAh/g}$ , 比广泛应用的石墨负极的容量高出 3 倍以上, 是一种非常具有潜力的负极材料. 目前, 黑磷作为锂离子电池负极材料的理论研究还比较有限, 由于黑磷的极大潜力, 为了加速其商业化, 一些实验研究者探究了黑磷的制备方法. Nilges 等<sup>[4]</sup>运用 LPTRR 方法 (low-pressure transport reaction route) 制备出了大块的黑磷单晶. 一项美国专利<sup>[5]</sup>报道了一种简单且高效制备黑磷的方法——高能球磨法 (high energy ball-milling).

关于黑磷的晶格结构和电子结构在本小组之前的工作中已有报道<sup>[6]</sup>. 但是, 黑磷的储锂性能和机理, 目前文献还报道很少. 特别是黑磷在储锂过

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11064004) 资助的课题.

† E-mail: xmzeng1@126.com

程中的动力学行为, 还鲜为人知. 由于动力学性能是动力电池的一个重要要求, 研究清楚黑磷的离子动力学行为在黑磷材料商业化前就显得尤为重要. 第一性原理计算已被证明是预言锂离子电池电极材料离子动力学性能的强大工具<sup>[7-10]</sup>, 本文主要探究了黑磷充放电时的中间产物  $\text{LiP}_5^{[11]}$ ,  $\text{Li}_3\text{P}_7^{[12]}$ ,  $\text{LiP}^{[3]}$  的离子动力学性能, 具体计算了它们的晶格结构, 电子结构, 以及 Li 离子的扩散势垒和扩散系数, 并分析了其离子导电性能, 为锂离子电池负极材料黑磷的进一步发展提供了理论指导和支持.

## 2 计算方法和模型

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 本文所有的计算都是用程序包 VASP (vienna ab initio simulation package)<sup>[13,14]</sup> 来实现的. 计算中选用缀加平面波赝势 (PAW)<sup>[15,16]</sup>, 这种赝势已经用于很多文献中的计算, 电子之间的交换关联能选用 Perdew-Wang (PW91)<sup>[17]</sup> 的广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA)<sup>[18]</sup>. GGA 已被广泛地运用于固体电子结构的计算中. 布里渊区中使用 Monkhorst-Pack<sup>[19]</sup>  $k$  点网格,  $k$  点数的选用满足在倒空间中  $k$  点分割小于  $0.1 \text{ \AA}^{-1}$ . Li 的  $2s$ , P 的  $3s$  和  $3p$  电子作为价电子, 其他电子都作为芯电子. 计算中, 对平面波切断能及  $k$  点数目进行优化, 使得体系的总能收敛于  $1 \text{ meV}$ .  $\text{LiP}_5$ ,  $\text{Li}_3\text{P}_7$ ,  $\text{LiP}$  的 Monkhorst-Pack  $k$  点网格分别为  $3 \times 3 \times 5$ ,  $3 \times 3 \times 5$ ,  $5 \times 3 \times 3$ , 对于其他的超晶胞,  $k$  点网格采用相似的密度. 平面波切断能选择  $400 \text{ eV}$ . 在整个弛豫的过程中, 原子位置、晶格参数及单胞体积等几何结构都进行了完全弛豫, 直到原子上的受力收敛于  $0.05 \text{ eV/\AA}$  为止. 在计算态密度 (DOS) 时, 采用布洛赫修正的四面体方法进行展开.

Li 离子的扩散势垒采用爬坡式弹性能带方法 (climbing image nudged elastic band, CINEB)<sup>[20]</sup> 进行计算. 首先, 对 Li 离子扩散的初态和终态进行弛豫, 然后在初态和终态之间线性的插入一系列的点, 再通过弹性能带方法找到最小能量路径 (MEP). CINEB 只需要较少的节点就能找到更精确的鞍点, 这是一种非常有效的计算离子扩散势垒的方法<sup>[21]</sup>.

## 3 结果和分析

### 3.1 $\text{LiP}_5$ , $\text{Li}_3\text{P}_7$ , $\text{LiP}$ 的晶格结构和电子结构

$\text{LiP}_5$  是正交结构, 空间群为  $Pna2_1(\text{No.33})^{[22]}$ , 一个单胞包含 4 个 Li 和 20 个 P, 其中所有的 Li 是等价的, 有 5 种不等价的 P, 分别定义为  $\text{P}_1$ ,  $\text{P}_2$ ,  $\text{P}_3$ ,  $\text{P}_4$ ,  $\text{P}_5$  (如图 1).  $\text{LiP}_5$  的实验晶格常数是  $a = 10.4370 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.5892 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.5490 \text{ \AA}$ ; 理论计算得到的晶格常数是  $a = 10.4717 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.6015 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.5983 \text{ \AA}$  (如表 1).  $\text{LiP}_5$  的晶体结构包含 6 个 P 原子组成的环, 每个环由一个  $\text{P}_1$ 、一个  $\text{P}_4$ 、两个  $\text{P}_2$  和两个  $\text{P}_3$  原子组成.  $\text{P}_2$  和  $\text{P}_3$  为相邻的环所共有, 形成了无限延展的链状环结构,  $\text{P}_1$  和  $\text{P}_4$  分别与  $\text{P}_5$  相连形成三键结构, 从而构成了  $\text{LiP}_5$  的三维空间结构. Li 分布在两个链状 P 环之间, 距离  $\text{P}_5$  最近的位置.  $\text{LiP}_5$  的六环结构与黑磷的六环结构很相似,  $\text{P}_1$ — $\text{P}_4$  都成三键结构,  $\text{P}_5$  由于从 Li 中获得了电子从而形成了类似与 S 原子的两键结构. 由于  $\text{P}_5$  原子在  $XY$  平面形成了两个共价键, 由  $\text{P}_5$  的态密度图 (如图 2) 可知,  $p_x$ ,  $p_y$  轨道的态密度分布比较宽, 说明共价性比较强, 而  $p_z$  轨道大部分被占据, 态密度峰主要分布在靠近费米能级附近, 这说明 Li 的  $s$  电子主要转移到了  $\text{P}_5$  的  $p_z$  轨道. 由总态密度图 (如图 2) 可知,  $\text{LiP}_5$  的理论带隙约为  $1.13 \text{ eV}$ , 比黑磷嵌 Li 前的带隙  $0.19 \text{ eV}^{[6]}$  大很多, 这说明随着 Li 的嵌入, 黑磷的电子导电性能降低了.

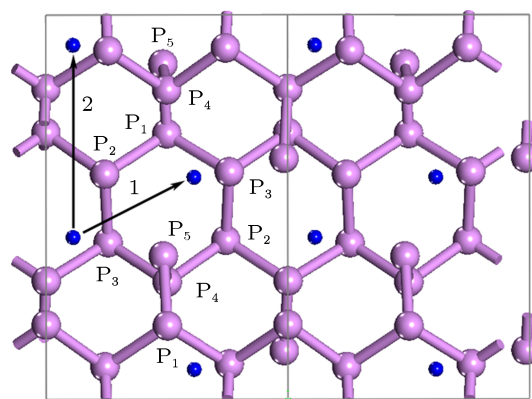


图 1  $\text{LiP}_5$  的原子结构和扩散路径, 大球 (紫色) 为 P 原子, 小球 (蓝色) 为 Li 原子

表 1 BP(黑磷), LiP<sub>5</sub>, Li<sub>3</sub>P<sub>7</sub>, LiP 体系的晶格参数

体系	晶系	空间群	实验晶格参数 /Å	理论晶格参数 /Å	理论带隙 /eV
BP	正交	<i>Cmca</i> (No. 64)	$a = 4.376$	$a = 4.422$	0.19 <sup>[6]</sup>
			$b = 10.478$	$b = 10.587$	
			$c = 3.314$	$c = 3.348$	
LiP <sub>5</sub>	正交	<i>Pna2<sub>1</sub></i> (No. 33)	$a = 10.4370$	$a = 10.4717$	1.13
			$b = 6.5892$	$b = 6.6015$	
			$c = 6.5490$	$c = 6.5983$	
Li <sub>3</sub> P <sub>7</sub>	正交	<i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i> (No. 19)	$a = 9.7420$	$a = 9.7979$	1.74
			$b = 10.5350$	$b = 10.5107$	
			$c = 7.5960$	$c = 7.5947$	
LiP	单斜	<i>P2<sub>1</sub>/c</i> (No. 14)	$a = 5.583$	$a = 5.5858$	0.80
			$b = 4.962$	$b = 4.9434$	
			$c = 10.223$	$c = 10.2621$	

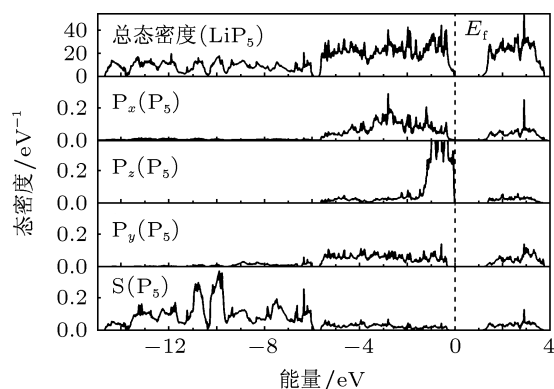


图 2 LiP<sub>5</sub> 的总态密度和 P5 原子的投影态密度, 费米能级  $E_f$  已归零

Li<sub>3</sub>P<sub>7</sub> 也是正交结构, 空间群为 *P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>* (No. 19), 一个单胞包含 12 个 Li 和 28 个 P, 其中有 3 种不等价的 Li 和 7 种不等价的 P, 分别定义为 Li<sub>1</sub>—Li<sub>3</sub>, P<sub>1</sub>—P<sub>7</sub>(如图 3). 每个单胞由四个 P 环组成, 每个 P 环包含 7 个不等价的 P 原子, 环的形状完全相同, 但空间方位不同. 每个环中有 4 个 P 原子 (P<sub>4</sub>—P<sub>7</sub>) 成三键结构, 3 个 P 原子 (P<sub>1</sub>—P<sub>3</sub>) 由于从 Li 中得到了电子而成二键结构, 与 LiP<sub>5</sub> 中的 P<sub>5</sub> 原子类似. 由于 P<sub>1</sub> 成二键结构, 而 P<sub>4</sub> 成三键结构, 比较 P<sub>1</sub> 和 P<sub>4</sub> 的 p 轨道态密度 (如图 4), 结果表明 P<sub>1</sub> 原子有更多的状态被占据, 在靠近费米能级附近存在一个比较尖锐的峰, 这说明 P<sub>1</sub> 从 Li 中获得了电子, 与它们的成键结构相符. 由总态密度图 (如图 4) 可知, Li<sub>3</sub>P<sub>7</sub> 的理论带隙约为 1.74 eV, 而 LiP<sub>5</sub> 的带隙约为 1.13 eV, 这进一步说明了随着 Li 离子的嵌入, 黑磷的电子电导降低了.

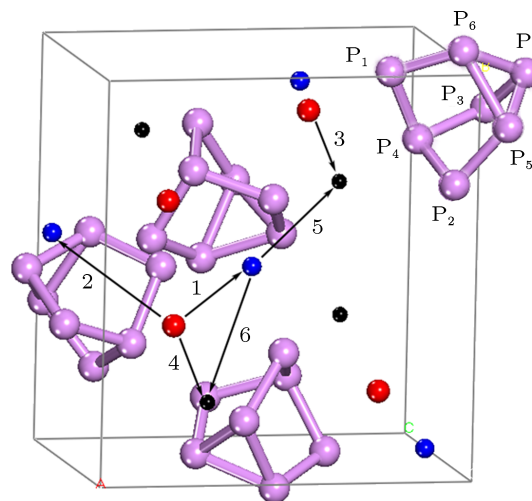


图 3 Li<sub>3</sub>P<sub>7</sub> 的原子结构和扩散路径, 最大球 (紫色) 为 P 原子, 次大球 (红色) 为 Li<sub>1</sub> 原子, 中球 (蓝色) 为 Li<sub>2</sub> 原子, 小球 (黑色) 为 Li<sub>3</sub> 原子

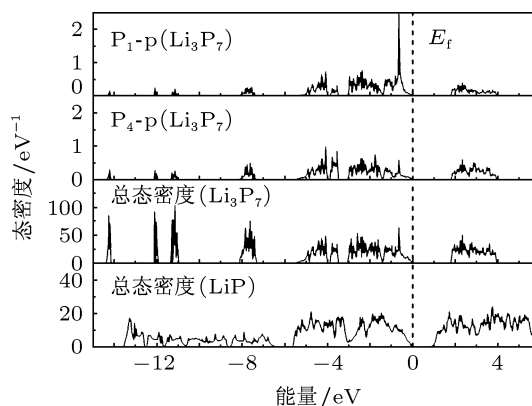


图 4 Li<sub>3</sub>P<sub>7</sub> 中 P<sub>1</sub> 和 P<sub>4</sub> 原子的分波态密度以及 Li<sub>3</sub>P<sub>7</sub>, LiP 的总态密度, 费米能级  $E_f$  已归零

LiP 是单斜结构, 空间群为  $P2_1/c$  (No. 14), 一个单胞包含 8 个 Li 和 8 个 P, 在这种结构中, Li 和 P 分别占据不等价的 4e 位, P 原子形成空间四环结构, 并在 Y 轴方向形成链状, Li 原子分布在四环结构周围 (如图 5). 根据化学计量比, 每个 P 原子都能得到 Li 的一个电子, 因此 LiP 中的 P 原子都成二键而达到电子饱和结构. 比较  $\text{LiP}_5$ ,  $\text{Li}_3\text{P}_7$ , LiP 的总态密度, 我们发现  $\text{LiP}_5$ , LiP 的 s 轨道能级是连续的, 而  $\text{Li}_3\text{P}_7$  的 s 轨道能级是分立的, 这和它们的构型有关,  $\text{LiP}_5$ , LiP 的结构是由连续排列的环所构成, 而  $\text{Li}_3\text{P}_7$  是由独立的 7 环结构组成, 它类似于分子团簇, 环与环之间的相互作用很小, 特别是 s 轨道的内层电子, 因而形成了分立的 s 能级. 由总态密度图 (如图 4) 可知, LiP 的理论带隙约为 0.80 eV, 与黑磷嵌 Li 前的带隙 0.19 eV<sup>[6]</sup> 相比, 同样表现出了明显的半导体特性, 然而 LiP 的带隙比前两种相的带隙小, 因此, 虽然黑磷嵌锂后其电子导电性能下降了, 但电子电导并不是随着嵌锂量的增加而一直降低, 而是在嵌锂的中间阶段时最低.

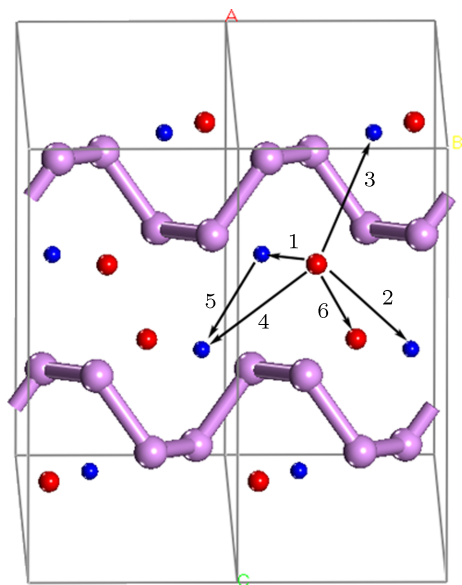


图 5 LiP 的原子结构和扩散路径, 大球 (紫色) 为 P 原子, 中球 (红色) 为  $\text{Li}_1$  原子, 小球 (蓝色) 为  $\text{Li}_2$  原子

### 3.2 Li 在 $\text{LiP}_5$ , $\text{Li}_3\text{P}_7$ , LiP 中的扩散

Li 离子的扩散系数是影响锂离子电池倍率性能的一个重要参数. 而 Li 在迁移过程中的势垒, 是决定 Li 离子扩散系数的关键因素. 扩散过程中的迁移势垒越小则扩散越容易. 为了探究这个问题,

我们通过模拟 Li 离子在  $\text{LiP}_5$ ,  $\text{Li}_3\text{P}_7$  和 LiP 中各种可能路径的扩散, 计算了 Li 离子的扩散势垒和扩散系数, 并预测了 Li 离子有利的扩散通道. 本文计算 Li 离子扩散势垒的方法是: 首先在已优化好的  $\text{LiP}_5$  ( $\text{Li}_3\text{P}_7$ , LiP) 结构中拿去一个 Li 原子, 从而产生一个 Li 空位, 然后让原子的位置充分弛豫, 直到每个原子上的受力收敛于 0.05 eV/Å 为止, 并把这种状态作为初态, 用同样的方法产生一个邻近的 Li 空位并记为末态. 最后利用弹性能带方法计算 Li 离子在初、末态之间的扩散迁移能垒.

图 1 显示了 Li 离子在  $\text{LiP}_5$  中可能的扩散迁移路径. 由于  $\text{LiP}_5$  中所有的 Li 都是等价的, 因此 Li 的扩散迁移路径比  $\text{Li}_3\text{P}_7$  和 LiP 更为简单.  $\text{LiP}_5$  中每个 Li 原子周围具有两个等距对称的最近邻 Li 原子, 因此我们选取了 Li 至最近邻和次近邻空位这两条迁移路径进行模拟, 标记为路径  $\text{LiP}_5$ -1,  $\text{LiP}_5$ -2. 图 6(a) 和 (b) 分别是 Li 离子在路径  $\text{LiP}_5$ -1,  $\text{LiP}_5$ -2 的最优迁移能垒曲线. 计算结果表明, 路径  $\text{LiP}_5$ -1,  $\text{LiP}_5$ -2 对应的迁移能垒分别是 0.103 eV 和 1.365 eV. 值得注意的是, Li 离子扩散并没有引起晶格发生很大的变化, 在过渡态中只观察到邻近原子的较小弛豫. 迁移路径  $\text{LiP}_5$ -1 对应的能垒曲线并不是对称的, 为了更好的观察非对称迁移路径的最低扩散能垒, 在路径  $\text{LiP}_5$ -1 中插入了 7 个中间节点, 而路径  $\text{LiP}_5$ -2 只使用了 4 个节点. 非常有趣的是, 路径  $\text{LiP}_5$ -1 的能垒曲线有两个比较大的峰, 且中间的能量低点与初态或末态的能量非常接近, 这就意味着路径  $\text{LiP}_5$ -1 中还存在着一个亚稳态, 由于第一个峰对应的能垒为 0.079 eV, 因此 Li 离子很容易经过亚稳态再扩散到近邻的空位, 而第二个峰对应的能垒也仅为 0.095 eV, 所以 Li 离子在这条路径的扩散速度非常快. 然而, 路径  $\text{LiP}_5$ -2 的能垒极高, 是路径  $\text{LiP}_5$ -1 对应能垒的 13 倍以上, 根据扩散系数随扩散势垒的指数衰减关系, Li 在路径  $\text{LiP}_5$ -2 的扩散将非常困难. 由于路径  $\text{LiP}_5$ -1 建立了 Li 离子的一维扩散通道, 因此, 当 Li 的最近邻存在空位时, Li 离子能够非常快速的在  $\text{LiP}_5$  的一维通道中扩散.

图 3 显示了 Li 离子在  $\text{Li}_3\text{P}_7$  中可能的扩散迁移路径.  $\text{Li}_3\text{P}_7$  包含三种不等价的 Li, 分别定义为  $\text{Li}_1$ ,  $\text{Li}_2$ ,  $\text{Li}_3$  (如图 3), 通过仔细分析晶格结构以及原子位置, 我们选取了 6 种最有可能发生扩散的路径进行模拟 (对称的等效路径没有考虑), 分别标记为路径  $\text{Li}_3\text{P}_7$ -1,  $\text{Li}_3\text{P}_7$ -2,  $\text{Li}_3\text{P}_7$ -3,  $\text{Li}_3\text{P}_7$ -4,  $\text{Li}_3\text{P}_7$ -5,

Li<sub>3</sub>P<sub>7</sub>-6. 图7显示了Li离子在这6条路径的最优迁移能垒曲线, 计算结果表明, 路径Li<sub>3</sub>P<sub>7</sub>-1—Li<sub>3</sub>P<sub>7</sub>-6的扩散势垒分别为0.031, 0.541, 0.279, 0.871, 0.207, 0.597 eV. Li离子在路径Li<sub>3</sub>P<sub>7</sub>-1, Li<sub>3</sub>P<sub>7</sub>-3, Li<sub>3</sub>P<sub>7</sub>-5的扩散势垒都小于0.28 eV, 对应扩散系数的数量级都大于10<sup>-7</sup> cm<sup>2</sup>/s (相当于LiFePO<sub>4</sub>一维通道

扩散系数的数量级), 因此Li离子在这三条路径上的扩散都非常快. 虽然这6种迁移路径对应的能垒曲线都各不相同, 但它们的能垒都比较小 (路径Li<sub>3</sub>P<sub>7</sub>-4除外), 这些迁移路径构建了一个Li离子的三维扩散通道, 这意味着当存在空位时Li离子能够在Li<sub>3</sub>P<sub>7</sub>的三维通道中快速扩散.

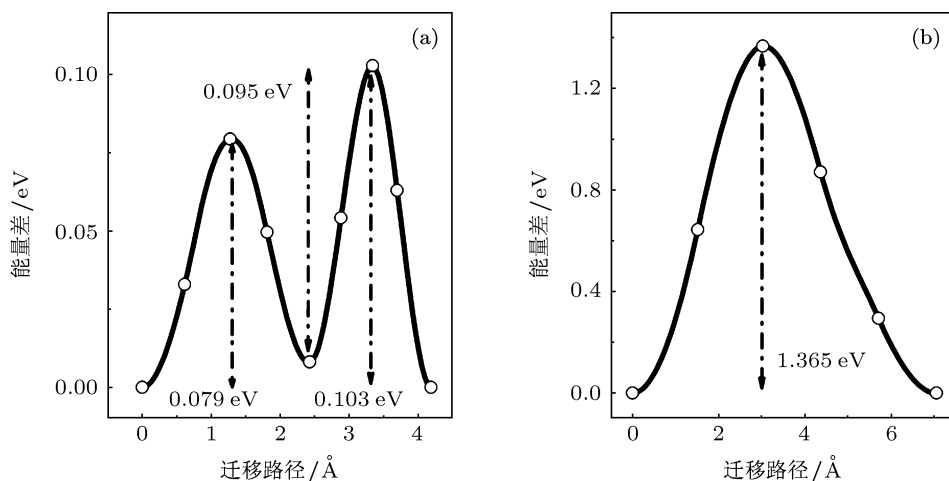


图6 Li离子在LiP<sub>5</sub>中的扩散势垒曲线 (a) 路径LiP<sub>5</sub>-1; (b) 路径LiP<sub>5</sub>-2

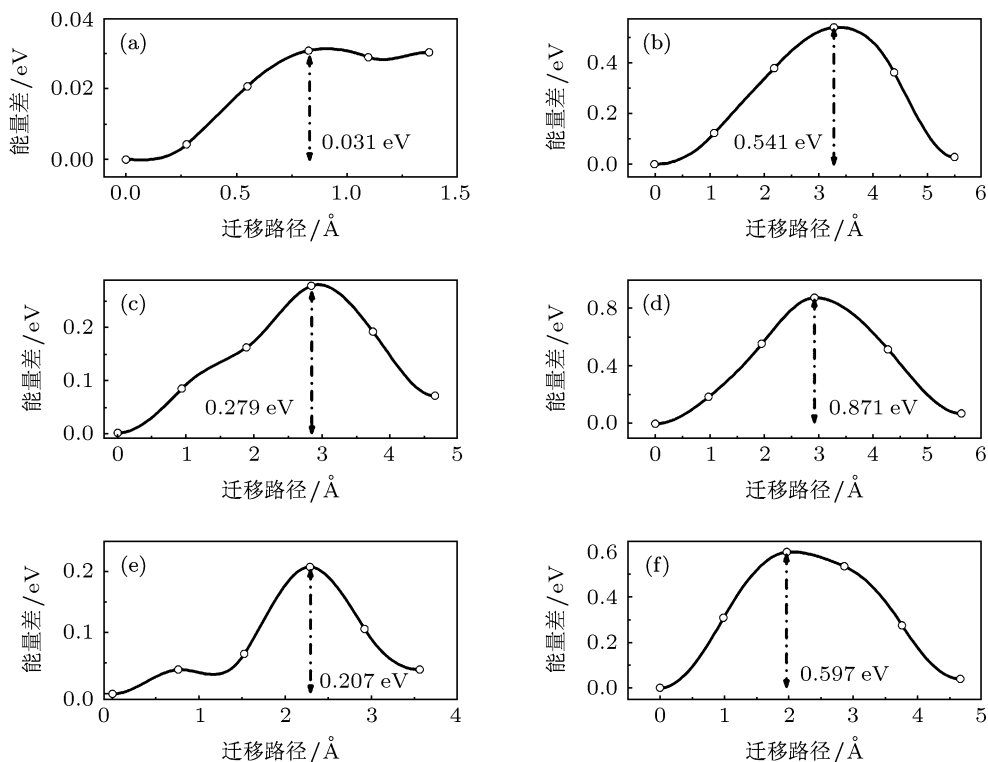


图7 Li离子在Li<sub>3</sub>P<sub>7</sub>中的扩散势垒曲线 (a) 路径Li<sub>3</sub>P<sub>7</sub>-1; (b) 路径Li<sub>3</sub>P<sub>7</sub>-2; (c) 路径Li<sub>3</sub>P<sub>7</sub>-3; (d) 路径Li<sub>3</sub>P<sub>7</sub>-4; (e) 路径Li<sub>3</sub>P<sub>7</sub>-5; (f) 路径Li<sub>3</sub>P<sub>7</sub>-6

图 5 显示了 Li 离子在 LiP 中可能的扩散迁移路径. LiP 包含二种不等价的 Li, 分别定义为  $\text{Li}_1$ ,  $\text{Li}_2$  (如图 5), 在仔细分析晶格结构以及原子位置的基础上, 我们选取了 6 种最有可能扩散的路径进行模拟 (对称的等效路径没有考虑), 分别标记为路径 LiP-1, LiP-2, LiP-3, LiP-4, LiP-5, LiP-6. 图 8(a)–(f) 分别是 Li 离子在路径 LiP-1—LiP-6 的最优迁移能垒曲线. 路径 LiP-5 对应的最低迁移能垒大约是 0.139 eV, 而路径 LiP-6 对应的最高能垒大约是 0.813 eV. 除路径 LiP-5 以外, 路径 LiP-1, LiP-2 对应的能垒也比较低 (分别为 0.247 eV, 0.329 eV),

这三条路径构成了 Li 离子扩散的二维通道, 而路径 LiP-4 和 LiP-3 发生扩散的概率也比较大, 这就形成了一个三维扩散通道, 因此, Li 离子在 LiP 中的扩散也是三维的. 在这六条路径中, 最有利于扩散的两条路径是 LiP-1 和 LiP-5, 通过观察我们发现这两条路径与 X 轴的夹角很小, 这说明 Li 离子更容易在 X 轴方向进行脱嵌, 而在黑磷转变成 LiP 的过程中, Li 离子的嵌入是在 X 轴方向切断了黑磷的空间六环结构, 从而形成 LiP 的空间四环结构, 这与 Park 等<sup>[3]</sup>报道的 X 轴方向有利于 Li 离子扩散的结果相一致.

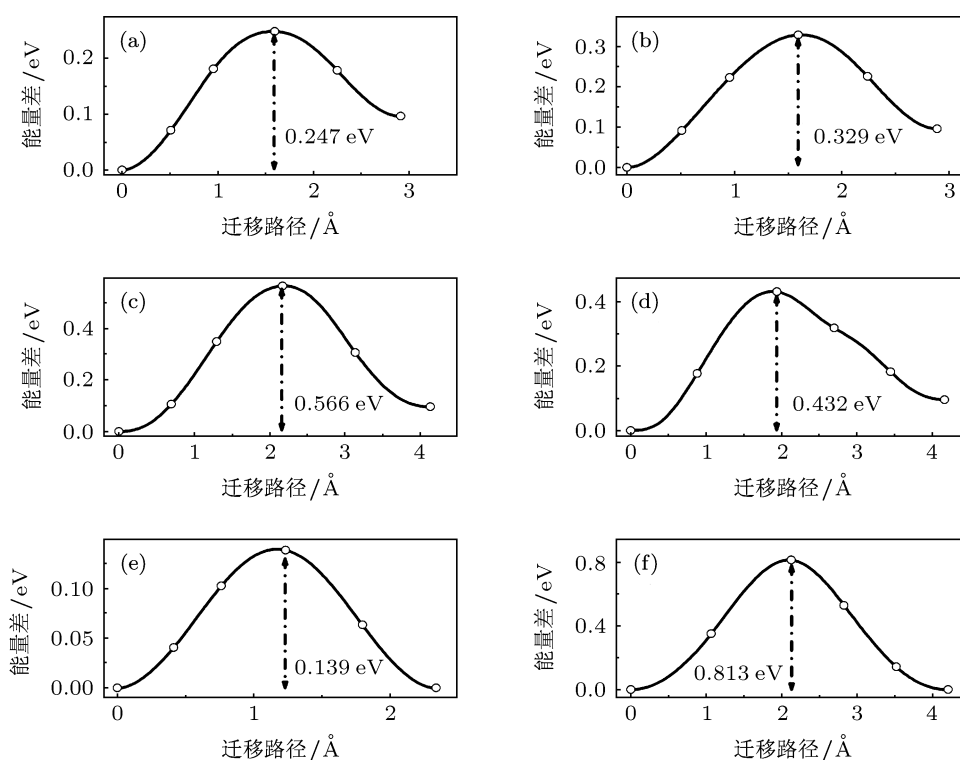


图 8 Li 离子在 LiP 中的扩散势垒曲线 (a) 路径 LiP-1; (b) 路径 LiP-2; (c) 路径 LiP-3; (d) 路径 LiP-4; (e) 路径 LiP-5; (f) 路径 LiP-6

表 2 列出了 Li 离子在各种锂电池电极材料中的扩散势垒以及估算的扩散系数. Persson 等<sup>[23]</sup>利用第一性原理计算了 Li 离子在负极材料石墨中的扩散, 他们的结果表明 Li 离子在石墨的 XY 平面的迁移能垒大约是 0.308—0.400 eV (能垒随  $\text{Li}_x\text{C}_6$  中  $x$  的值变化), 对应的扩散系数是  $10^{-7}$ — $10^{-6}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ . Li 离子在一些广泛应用的正极材料中的扩散也有报道, Ceder 等<sup>[24]</sup>计算了 Li 离子在  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  中的扩散势垒, 我们<sup>[25]</sup>和 Morgan 等<sup>[26]</sup>计算了 Li 离子在  $\text{LiFePO}_4$  中的扩散势垒 (见

表 2). 根据本文的计算结果, Li 离子在  $\text{LiP}_5$ ,  $\text{Li}_3\text{P}_7$  和 LiP 的扩散势垒都较低, 其扩散系数或扩散维度比其他电极材料还更高. 在  $\text{LiP}_5$  阶段, 虽然扩散通道是一维的, 但扩散系数达到  $10^{-4}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ , 随着 Li 离子的嵌入, 在  $\text{Li}_3\text{P}_7$  阶段, 扩散系数有所降低, 但扩散通道从一维转变为三维, 在嵌锂的最后阶段 (LiP 阶段), 扩散系数仍达到  $10^{-8}$ — $10^{-5}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ , 且扩散通道是三维的. 为了便于比较不同相的扩散势垒, 图 9 给出了三种相  $\text{LiP}_5$ ,  $\text{Li}_3\text{P}_7$  和 LiP 中 Li 离子迁移势垒的绝对值. 从图

中可以清楚的看出, Li 离子在三种相内的扩散通道数.

需要特别指出的是, 锂离子电池电极材料均为电子和离子混合导体, 电子的导电和离子的扩散之间也互相牵制, 这可以参考文献 [28]. 本文表 2 中给出扩散系数估算值, 实际上仅仅是根据理论模型由锂离子迁移势垒直接计算出来的. 因此, 并没有考虑到实际扩散过程中受到电子导电行为的影响. 从这个意义上来说, 表 2 中给出的数据, 和实验测量的数据有一定的区别. 表 2 的数据更接近于锂离子的自扩散系数, 而实验测量的数据为化学扩散系数, 已经包含了电子导电行为对扩散系数的综合影响.

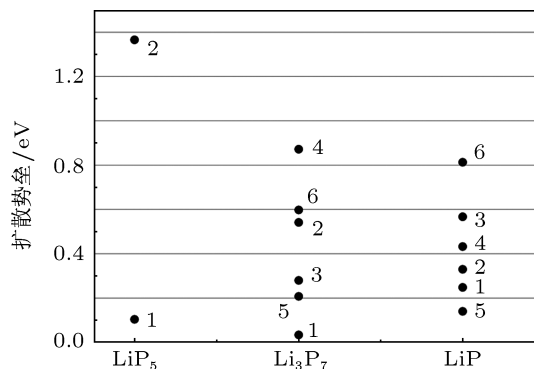


图 9 Li 离子在 LiP<sub>5</sub>, Li<sub>3</sub>P<sub>7</sub>, LiP 中的扩散势垒 (数字 1—6 表示不同的迁移路径, 分别与图 1, 图 3, 图 5 标示的路径相对应)

表 2 Li 在不同电极材料中的扩散势垒和扩散系数  $D \approx d^2 \nu_0 \exp(-E_a/k_B T)$ ,  $\nu_0 = 10^{13}$  Hz,  $T = 300$  K

体系	扩散势垒 $E_a/eV$	扩散维度	扩散系数 $D/cm^2 \cdot s^{-1}$
Li <sub>x</sub> CoO <sub>2</sub> <sup>[24]</sup>	0.23	2	10 <sup>-6</sup>
LiFePO <sub>4</sub> <sup>[25,26]</sup>	0.27	1	10 <sup>-7</sup>
β-Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> <sup>[27]</sup>	0.9/0.55/0.7	3	10 <sup>-17</sup> /10 <sup>-12</sup> /10 <sup>-14</sup>
Li <sub>x</sub> C <sub>6</sub> <sup>[23]</sup>	0.308—0.400	2	10 <sup>-7</sup> —10 <sup>-6</sup> <sup>[23]</sup>
LiP <sub>5</sub>	0.10	1	10 <sup>-4</sup>
Li <sub>3</sub> P <sub>7</sub>	0.03/0.28/0.21	3	10 <sup>-3</sup> /10 <sup>-7</sup> /10 <sup>-6</sup>
LiP	0.25/0.33/0.14	3	10 <sup>-7</sup> /10 <sup>-8</sup> /10 <sup>-5</sup>

## 4 结论

本文应用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 通过分析 LiP<sub>5</sub>, Li<sub>3</sub>P<sub>7</sub>, LiP 的晶格结构和电子结构以及模拟 Li 离子在这三种材料中的扩散, 探究了黑磷工作时的离子动力学性能. 计算结果表明, LiP<sub>5</sub>, Li<sub>3</sub>P<sub>7</sub>, LiP 的理论带隙分别为 1.13, 1.74, 0.80 eV, 这些带隙都远远大于黑磷嵌锂前的带隙 0.19 eV, 说明黑磷嵌锂后, 其电子电导性能

降低了. 由表 2 可知, Li 在 LiP<sub>5</sub> 中的扩散系数为 10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup>/s, 扩散通道是一维的; Li 在 Li<sub>3</sub>P<sub>7</sub> 的扩散系数为 10<sup>-7</sup>—10<sup>-6</sup> cm<sup>2</sup>/s, 扩散通道是三维的; Li 在 LiP 的扩散系数为 10<sup>-8</sup>—10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/s, 扩散通道是三维的. 因此, Li 离子在黑磷的各种嵌锂态材料中都能够比较快速的扩散. 通过与其他电极材料的比较, 从理论上可以预言, 黑磷具有较好的离子导电性能.

[1] Lu Q, Hu X G, Chen H Mao Y Z 2005 *Chinese Patent* ZL-03153105.9 [2005-07-06]  
 [2] Motohiro N, Akitoshi H 2010 *The 15th international Meeting on Lithium Batteries- IMLB* Montréal, Canada, June 27 - July 3, 2010 248  
 [3] Park C M, Sohn H J 2007 *Adv. Mater.* **19** 2465

[4] Tom N, Marcel K, Thorben P 2008 *J. Solid-State Chem.* **181** 1707  
 [5] Park C M 2008 *US Patent* 11 835 710 [2008-02-14]  
 [6] Du Y L, Ouyang C Y, Shi S Q, Lei M S 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 093718  
 [7] Ouyang C Y, Zeng X M, Sljivancanin Z, Baldereschi A 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 4756

- [8] Zhong Z Y, Nie Z X, Du Y L, Ouyang C Y, Shi S Q, Lei M S 2009 *Chin. Phys.* **18** 2492
- [9] Liu C H, Ouyang C Y, Ji Y H 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 077103 (in Chinese) [刘春华, 欧阳楚英, 嵇英华 2011 物理学报 **60** 077103]
- [10] 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
- [11] Jorn S G, Sylvia K 1999 *J. Solid-State Chem.* **147** 341
- [12] Honle W, Manriquez V, Meyer T, Schnering H G 1983 *Z. Kristallogr* **162** 104
- [13] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [14] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 10304
- [15] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [16] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [17] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [18] Perdew J P, Chevary J A 1992 *Phys. Rev. B* **46**: 6671
- [19] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [20] Henkelman G, Uberuaga B P, Jonsson H 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 22
- [21] Sheppard D, Terrell R, Henkelman G 2008 *J. Chem. Phys.* **128**, 134106
- [22] Jorn S G, Sylvia K 1999 *J. Solid-State Chem.* **147** 341
- [23] Persson K, Sethuraman V A, Hardwick L J, Hinuma Y, Meng Y S, Van V A, Srinivasan V, Kostecki R, Ceder G 2010 *J. Phys. Chem. Lett.* **1** 1176
- [24] Van V A, Ceder G 2000 *Electrochem. Solid-State Lett.* **3** 301
- [25] Ouyang C Y, Shi S Q, Wang Z X, Huang X J, Chen L Q 2004 *Phys. Rev. B* **69** 104303
- [26] Morgan D, Van V A, Ceder G 2004 *Electrochem. Solid-State Lett.* **7** A30
- [27] Du Y A, Holzwarth N A W 2007 *Phys. Rev. B* **76** 174302
- [28] Weppner W, Huggins R A 1977 *J. Electrochem. Soc.* **124** 1569

# First principles investigation of dynamic performance in the process of lithium intercalation into black phosphorus\*

Zeng Xiang-Ming<sup>1)2)†</sup> Yan Hui-Jun<sup>2)</sup> Ouyang Chu-Ying<sup>2)</sup>

1) (Department of New-energy, Xinyu College, Xinyu 338004, China)

2) (Department of Physics, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China)

(Received 16 February 2012; revised manuscript received 11 July 2012)

## Abstract

Electronic and atomic structures of  $\text{LiP}_5$ ,  $\text{Li}_3\text{P}_7$  and  $\text{LiP}$ , which are formed in the process of lithium intercalation into black phosphorus, are systematically studied and analyzed using first-principles ultrasoft pseudopotential method based on the density functional theory (DFT). By calculating the electronic structures of these products, we find that the three products are all of semiconductor band structure, of which band gaps are larger than those of black phosphorus, indicating that the electronic conductivity of the black phosphorus is reduced after lithium has been intercalated into it. We simulate the diffusion of lithium ions in the  $\text{LiP}_5$ ,  $\text{Li}_3\text{P}_7$  and  $\text{LiP}$  materials using nudged elastic band (NEB) method, and the diffusion activation energy of lithium ions is obtained firstly through the theoretical calculation. Compare with the results of other electrode materials, our results show that the migration energy barriers of lithium ions in  $\text{LiP}_5$ ,  $\text{Li}_3\text{P}_7$  and  $\text{LiP}$  are all low. The diffusion coefficient of lithium ions in  $\text{LiP}_5$  is about  $10^{-4}$   $\text{m}^2/\text{s}$  and the diffusion channel is one-dimensional. The diffusion coefficient of lithium ions in  $\text{Li}_3\text{P}_7$  is approximately  $10^{-7}$ – $10^{-6}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  and the diffusion channel is three-dimensional. The diffusion coefficient of lithium ions in  $\text{LiP}$  is approximately  $10^{-8}$ – $10^{-5}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  and the diffusion channel is three-dimensional.

**Keywords:** lithium ion batteries, black phosphorus, elastic band method, diffusion energy barriers

**PACS:** 71.15.Mb, 82.47.Aa, 66.30.Ny

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11064004).

† E-mail: xmzeng1@126.com