

Mn 掺杂 LiFePO₄ 的第一性原理研究*窦俊青¹⁾²⁾ 康雪雅^{1)†} 吐尔迪·吾买尔¹⁾ 华宁¹⁾ 韩英¹⁾

1) (中国科学院新疆理化技术研究所新疆电子信息材料与器件重点实验室, 乌鲁木齐 830011)

2) (中国科学院研究生院, 北京 100049)

(2011年8月16日收到; 2011年9月13日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 计算了不同 Mn 掺杂浓度 LiFe_{1-x}Mn_xPO₄ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$) 的电子结构. 同时采用流变相辅助高温固相碳热还原法制备了 LiFe_{1-x}Mn_xPO₄ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$) 材料. 理论计算表明: LiFePO₄ 具有 $E_g = 0.725$ eV 的带隙宽度, 为半导体材料. 通过 Fe 位掺杂 25% 的 Mn 离子可最大程度地减小材料带隙宽度、降低 Fe—O 键及 Li—O 键键能, 进而提高材料的电子电导率及锂离子扩散速率. 实验结果亦表明, 当 Mn 掺杂量 $x = 0.25$ 时, 材料具有最优的电化学性能, 其具有约为 158 mAh·g⁻¹ 的放电比容量以及 551 Wh·kg⁻¹ 的能量密度. 理论计算与实验结果非常符合.

关键词: LiFePO₄, 锂离子电池, 第一性原理, 密度泛函理论

PACS: 71.20.-b, 31.15.E-, 82.47.Aa

1 引言

1997 年 Padhi 等^[1] 首次提出橄榄石型 LiFePO₄ 可作为锂离子电池正极材料, 由于其具有较高的理论比容量、非常稳定的放电平台、良好的化学稳定性及安全性、较低的成本等一系列优点, 该材料得到了广泛的研究. 然而, 由于 LiFePO₄ 本征电子电导率以及离子扩散速率较低 (约为 10⁻⁹ S·cm⁻¹ 和 10⁻¹⁴ cm²·s⁻¹), 严重限制了其性能的进一步提高及产业化进程. 目前, 关于 LiFePO₄ 材料的研究主要集中在如何提高其电导率上. 一般而言, 主要有以下几种方法: 表面包覆一层高电导的物质 (如 C, Cu 金属颗粒等), 以提高材料表面及颗粒之间的电子电导^[2,3]; 减小粒子粒径, 以减小电子及离子扩散距离, 降低由于电导率低而对材料电化学性能产生的不利影响^[4]; 金属离子掺杂, 如 Ti, Ni, Cr, Na, B 等进行 Li, Fe, P 位的掺杂, 以提高材料的体电子电导率^[5-8].

近年来, 第一性原理已经在多个领域得到成功的应用, 并已开始向锂离子电池领域过渡, 为解释一些实验现象以及实验设计与后续改进提供了理论依据及指导, 并取得了一定的成果. 如忻晓桂等^[9] 采用第一性原理计算系统地研究了 LiFePO₄ 晶格动力学性质, 证实了 LiFePO₄ 中锂离子沿一维通道 [010] 方向迁移的机理. Hou 等^[10] 采用第一性原理方法研究了 Li 位掺杂 Na, Be 对材料电化学性能的影响. 文献 [10] 研究表明: Na 和 Be 离子掺杂均能提高材料的电导率, 但 Na 离子掺杂效果要好于 Be 掺杂, 并且当 Na 离子掺杂量大于 0.25 时将会造成 LiFePO₄ 结构上的严重破坏, 因此掺杂量必须控制在 0.25 以下. Liu 等^[11] 亦采用第一性原理方法计算并预测了 N 掺杂对 LiFePO₄ 材料电化学性能的影响. 文献 [11] 研究发现: 由于 N 元素的引入, 将会导致 N 元素近邻位置的部分 Fe²⁺ 被氧化成 Fe³⁺, 而 Fe³⁺ 的存在又为电子-空穴对的跃迁提供了沿 [—Fe³⁺—N—Fe²⁺—O—] 分子链的迁移通道, 因此可以有效地提高材料的电子电导率. 另外,

* 乌鲁木齐市科技计划 (批准号: K111410005)、中国科学院“西部之光”人才培养计划 (批准号: XBBS200919) 和中国科学院知识创新工程重要方向性项目 (批准号: KG CX2-YW-359) 资助的课题.

† E-mail: kangxy@ms.xjb.ac.cn

通过 N 元素的掺杂可以在一定程度上降低锂离子扩散势垒进而提高锂离子的扩散速率. 因此, 可以预测通过 N 元素的掺杂能有效提高 LiFePO_4 材料的电化学性能. 许芳伟等^[12] 同样采用第一性原理方法计算了 LiFePO_4 在 Mg 掺杂前后电子结构的变化, 认为通过 Mg 离子的掺杂可以在一定程度上减弱 Fe—O 键及 P—O 键的共价成分, 掺杂 Mg 后, 能隙减小并且向低能方向偏移, 从而预测通过掺杂 Mg 元素可以提高 LiFePO_4 的导电性能. 而 Liu 等^[13] 则通过实验合成了 $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ 正极材料, 证实了通过 Mg 离子掺杂确实可以提高材料的电导率, 进而有效提高了 LiFePO_4 材料的电化学性能. 文献 [13] 从实验上验证了文献 [12] 中理论上的预测, 同时也证明了第一性原理在锂电池材料上应用的可行性.

另外, LiMnPO_4 具有与 LiFePO_4 相同的晶格结构 (均为橄榄石型结构, 属于 $Pnma$ 空间群), 以及相近的理论放电比容量 (约为 $170 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), 但是具有较 LiFePO_4 (约为 3.45 V) 材料更高的理论电极电势 (约为 4.1 V) 和更高的能量密度, 并且 LiMnPO_4 和 LiFePO_4 可以在很大范围内形成固

溶体^[14,15]. 因此, 本文以第一性原理为指导, 结合具体实验, 将理论计算和实验结果进行对比, 探讨了 Mn 离子掺杂对 LiFePO_4 电子结构和电导率的影响以及 Mn 离子掺杂对材料电化学性能的影响.

2 理论计算及实验

2.1 模型与计算方法

图 1 为本文所采用的橄榄石型 LiFePO_4 的晶胞结构模型, 共由 4 个 LiFePO_4 分子构成. 其空间群为 $Pnma$, 晶格常数 $a = 1.03290 \text{ nm}$, $b = 0.60065 \text{ nm}$, $c = 0.46908 \text{ nm}$. 其中 O 原子以一种略微错位的六方密堆积形式排列, 晶体由 FeO_6 八面体和 PO_4 四面体构成空间骨架, 而 P 原子占据四面体 $4c$ 位置, Li 原子和 Fe 原子分别占据八面体空隙的 $4a$ 和 $4c$ 位置. 每个 FeO_6 八面体分别与两个 LiO_6 八面体以及一个 PO_4 四面体共边, 同时, 每个 PO_4 四面体还与两个 LiO_6 八面体共边. 正是 LiO_6 八面体沿着 b 轴方向形成链状, 从而导致了沿着 b 方向存在可容许锂离子穿过的通道.

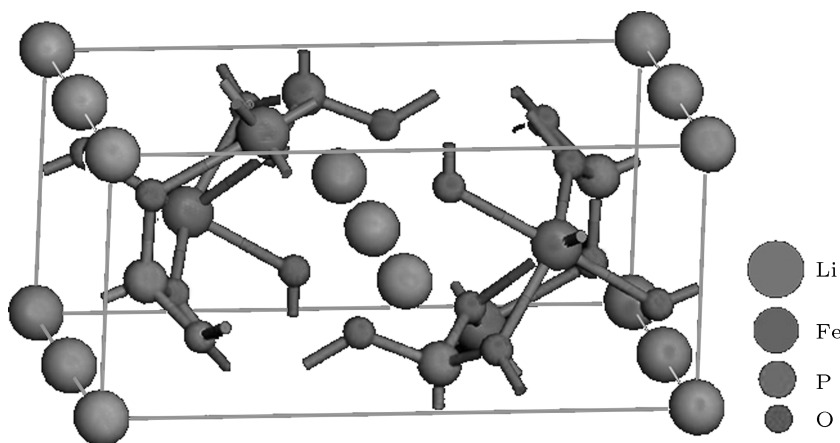


图 1 LiFePO_4 的计算模型

本文所有计算均选用 Materials studio 程序中的 CASTEP 模块进行. 在整个掺杂过程中, 将图 1 所示的晶胞中一个 Fe 原子用一个 Mn 原子进行替位取代, 从而构成一个新的体系. 然后对掺杂的 LiFePO_4 晶格进行几何优化, 得到能量最低时的晶格结构, 再对优化后的结构进行能带、态密度 (DOS) 及分态密度 (PDOS) 的计算. 计算中, 电子交换关联能函数的处理采用 Peder 和 Wang 提出的 PW91 广义梯度近似 (GGA), GGA 理论已被广

泛地应用于固体电子结构的计算中. 原子赝势函数采用超软赝势. 平面波截断能取为 340 eV, 使每个原子能量收敛至 $1 \times 10^{-5} \text{ eV}$ 以内. 计算采用周期性边界条件以及基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理赝势法, 对 Kohn-Sham 方程和能量泛函进行了自洽求解, 自洽迭代过程在简约布里渊区中使用了 $3 \times 4 \times 5$ 个 k 点. 计算中的原子轨道分别为 Li 的 s 轨道、O 的 s 和 p 轨道、P 的 s 和 p 轨道、Mn 的 s, p 和 d 轨道以及 Fe 的 s, p 和 d 轨道.

2.2 材料的制备与测试

实验采用流变相结合高温固相碳热还原法制备了不同 Mn 掺杂浓度的 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$) 材料. 首先按化学计量比将 Fe_2O_3 , LiH_2PO_4 , MnO_2 , 蔗糖, 草酸于研钵中充分研磨. 随后加入少量去离子水与无水乙醇的混合溶液, 并继续研磨直至得到一种流变相状态混合物. 将该流变相状态混合物在烘箱中温度 $T = 80^\circ\text{C}$ 下干燥, 并在 N_2 保护气氛 $T = 350^\circ\text{C}$ 下预烧 5 h, $T = 700^\circ\text{C}$ 下煅烧 10 h 得到灰黑色粉末. 将上述制备的材料与乙炔黑、聚四氟乙烯粘合剂按 80:15:5 的比例混合调浆, 涂覆于铝箔集流体上, 并于 $T = 120^\circ\text{C}$ 下真空干燥 12 h 作为电池的正极, 而负极采用金属锂箔, 电解液采用天津金牛公

司生产的 $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{DEC}$ (体积比为 1:1:1) 电解液. 将上述材料在充满氩气的手套箱中组装成 CR2025 型扣式实验电池, 采用新威 BTS-51 型电池测试系统以及辰华 CHI650 型电化学工作站进行充放电性能测试和交流阻抗谱 (EIS) 测试.

3 结果及讨论

3.1 Mn 掺杂对 LiFePO_4 电子结构以及电导率的影响

图 2 为 Mn 掺杂量 x 不同时材料的能带图以及带隙宽度 E_g 与掺杂量 x 之间的关系. 从图 2 及表 1 可以得出, LiFePO_4 材料具有约 0.725 eV 的带隙宽度.

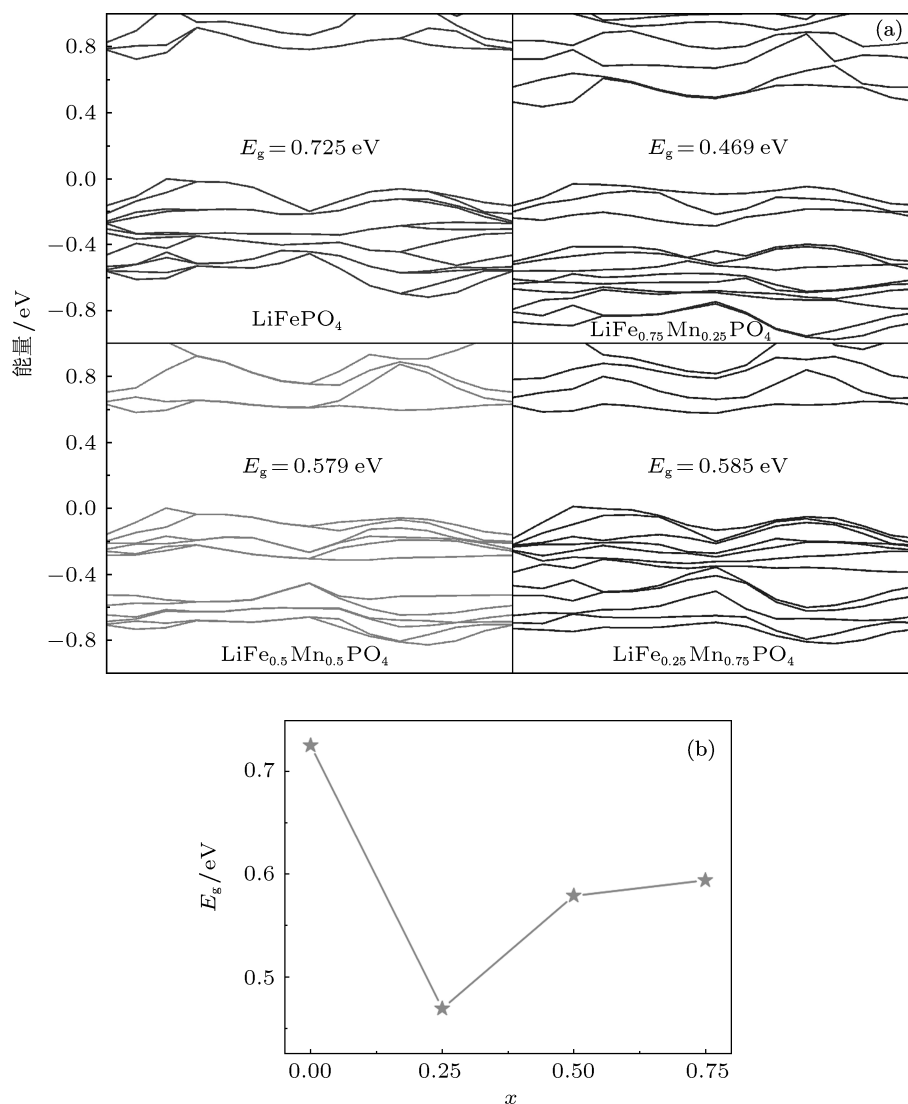


图 2 Mn 掺杂量 x 不同时材料的能带图及带隙宽度与掺杂量之间的关系 (a) 能带图; (b) 带隙宽度 E_g 与掺杂量 x 之间的关系

表 1 费米面附近模式数及不同掺杂量材料带隙宽度

x	0.00	0.25	0.50	0.75
模式数	39.5	41.2	40.6	40.1
E_g/eV	0.725	0.469	0.579	0.585

实际上,关于 LiFePO_4 的带隙宽度,很多研究组采用不同的计算方法得到了不同的结果,但大多数基于第一性原理计算得出的带隙值集中在 1.0 eV 以下^[10,12,16,17]. 本文计算得出的带隙宽度 $E_g = 0.725 \text{ eV}$,与文献^[10,12,16,17]得到的结果较为一致. 但该值与实验值 (3.75 eV)^[18]相差较大,主要是由于局域态密度近似与 GGA 都存在使带隙宽度计算值偏低的缺陷. 这是因为计算中所采用的理论是基态理论,而带隙属于激发态性质,因此得到的结果往往偏小. 但这并不会影响对 LiFePO_4 电子结构,特别是元素掺杂对 LiFePO_4 材料带隙宽度影响的理论定性分析.

图 3 给出了 LiFePO_4 和 Mn 掺杂量 $x = 0.25, 0.50, 0.75$ 的 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ 的 DOS 图以及 LiFePO_4 和 $\text{LiFe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 的 PDOS 图. 从图 3 可以看出,随着 Mn 掺杂量的提高,在费米面附近的 DOS 均有所提高(具体表现为该处能带下所围面积即总的模式数增大,如表 1 所列),并在掺杂量 $x = 0.25$ 时达到最大.

通过 PDOS 图可以看出,对于 LiFePO_4 而言,费米面附近 DOS 主要由 Fe 3d 电子贡献,而 $\text{LiFe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 则主要由 Mn 3d 电子提供,并且 Fe 3d 电子亦有部分贡献,最终使得 $\text{LiFe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 在费米面附近的 DOS 高于 LiFePO_4 的 DOS. 而根据半导体导电机理可知,费米面附近 DOS 的提高将会有助于材料电导率的提高. 另外,从图 2 还可以看出,当 Mn 掺杂量 $x = 0.25$ (即 $\text{LiFe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{PO}_4$) 时,材料具有最小的带隙宽度 ($E_g = 0.469 \text{ eV}$),而较窄的带隙宽度可以有效减小电子跃迁势垒. 因此,该材料必然具有较其他掺杂量及纯相材料更高的电导率.

另一方面,从图 3 可以看出, Li s 电子的 DOS 主要分布在约 -46 eV 附近,具有很高的局域性,其对费米面附近的 DOS 贡献很小. 另外, Li s 电子的 DOS 与 Fe, P, O, Mn 等其他元素的 DOS 几乎无重叠,表明它们之间的键合作用很弱, Li 在结构中基本完全离子化而以离子状态存在. Li s 电子的高度局域性使得其对主体结构的电子结构影响

很小,也正是这种结构使得在充放电过程中, Li^+ 几乎可以全部脱嵌而不会对主体的电子结构产生明显的影响. 图 4 所示为 Mn 掺杂 ($x = 0.25$) 前后的 Fe—O 键以及 Li—O 键键长,表 2 列出了具体数据. 从图 4 及表 2 可以知道,由于 Mn 离子的引入,使得 Fe—O 键键长变长,也就是 Fe 与 O 之间的键能减弱,而 Fe—O 键键能的减弱将会在一定程度上拓宽锂离子的迁移通道,从而有利于锂离子的扩散迁移^[19].

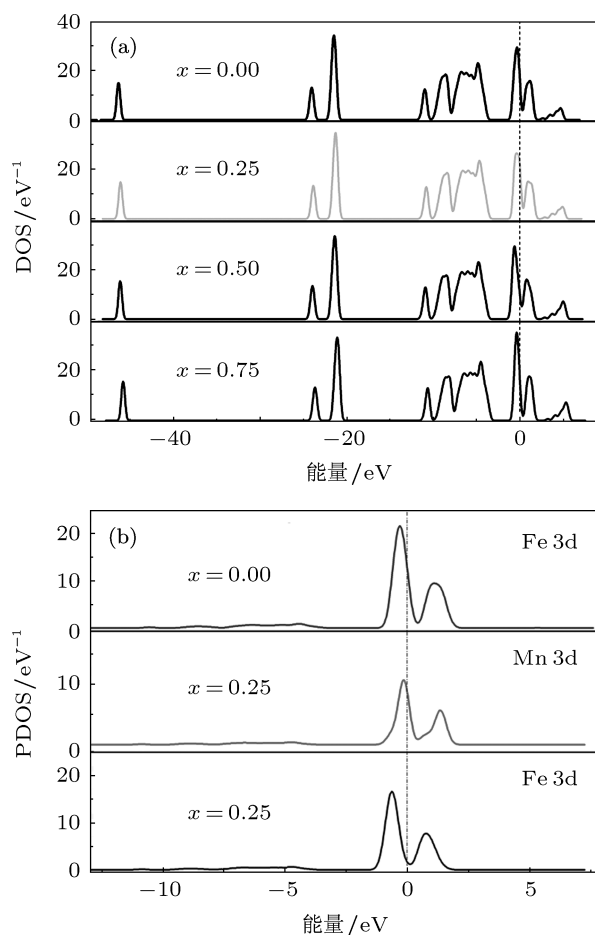

 图 3 Mn 掺杂前后 LiFePO_4 的 DOS 以及 PDOS 图 (a) LiFePO_4 及不同 Mn 掺杂量的 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ 的 DOS 图; (b) LiFePO_4 和 $\text{LiFe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 的 PDOS 图

 表 2 Mn 掺杂 ($x = 0.25$) 前后的 Fe—O 键以及 Li—O 键键长 (单位为 nm)

	掺杂前	掺杂后	掺杂前	掺杂后
Fe—O(1)	0.2020	0.2036	Li—O(1)	0.2109 0.2130
Fe—O(2)	0.2060	0.2075	Li—O(2)	0.2086 0.2079
Fe—O(3)	0.2035	0.2034	Li—O(3)	0.2133 0.2146
Fe—O(4)	0.2033	0.2038	Li—O(4)	0.2109 0.2132
Fe—O(5)	0.2035	0.2034	Li—O(5)	0.2086 0.2099
Fe—O(6)	0.2060	0.2075	Li—O(6)	0.2133 0.2140

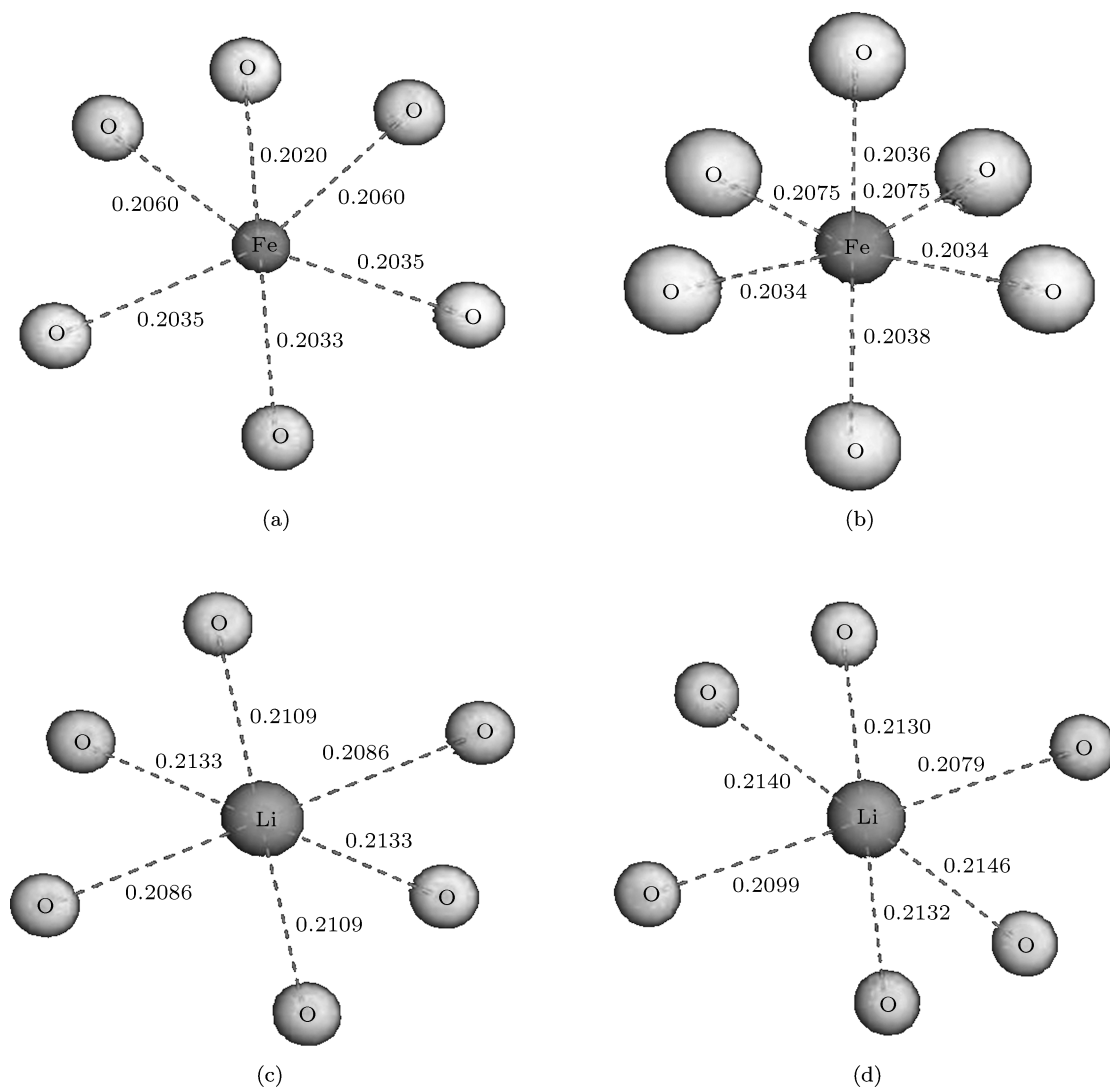


图4 Mn掺杂($x = 0.25$)前后的Fe—O键以及Li—O键键长示意图 键长单位为nm. (a) 掺杂前, Fe—O键; (b) 掺杂后, Fe—O键; (c) 掺杂前, Li—O键; (d) 掺杂后, Li—O键

另一方面, 由于Mn与Li之间的库仑排斥作用, 使得Li—O键键长在一定程度上亦有所增加, 减小了Li与O之间的键合能量, 进而降低了O对Li⁺迁移的阻碍作用. 因此, Mn掺杂可以有效地提高材料的离子迁移率.

3.2 Mn掺杂对LiFePO₄电化学性能影响的实验研究

图5为不同Mn掺杂浓度($x = 0.25, 0.50, 0.75$) LiFe_{1-x}Mn_xPO₄的首次放电曲线. 由图5可以看出, 所有Mn掺杂的样品均比未掺杂LiFePO₄样品具有更高的放电平台电压. 并且当Mn掺杂量 $x = 0.25$ 时, 材料具有最高的放电比

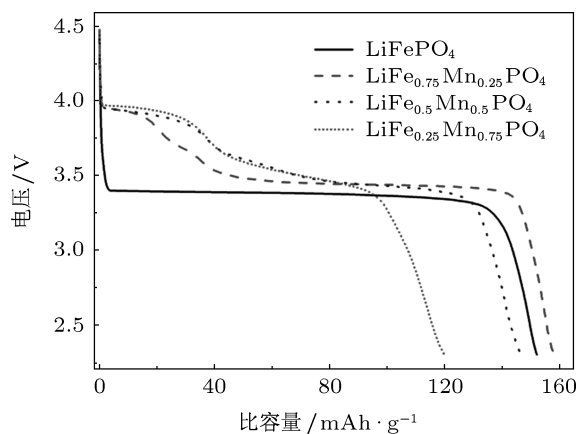


图5 不同Mn掺杂量时LiFe_{1-x}Mn_xPO₄的首次放电曲线

容量以及最高的能量密度, 0.1C (nC 为电池的倍

率, 其中 n 为 1 h 内完成充电或放电的次数, C 为电池的额定容量) 倍率下可以达到 $158 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 并且能量密度达到 $551 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$. 而相同条件下, LiFePO_4 , $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$, $\text{LiFe}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{PO}_4$ 的放电比容量及能量密度则分别为 152, 146, $120 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 及 506, 520, $422 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$.

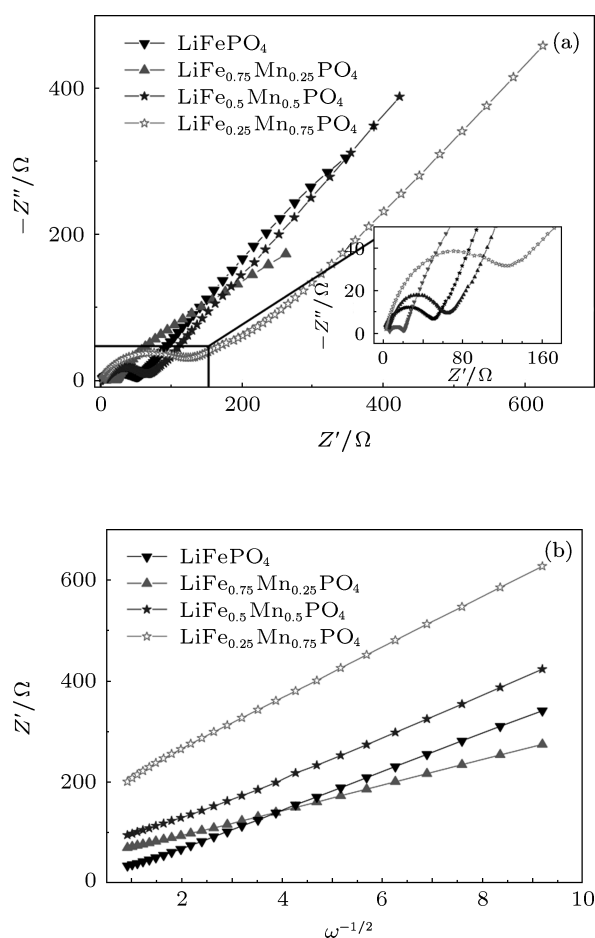


图 6 不同 Mn 掺杂量时 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ 的 EIS 和 Z' 与 ω 关系 (a) EIS; (b) Z' 与 ω 关系

图 6 为不同掺杂浓度时 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ 的 EIS 以及 Z' 与 $\omega^{-1/2}$ 的关系, 图中 Z' 为电极阻抗实部, Z'' 为电极阻抗虚部, ω 为正弦扰动信号的角频率. 同时, 锂离子扩散系数 D 可表示为^[20]

$$D = \frac{R^2 T^2}{2n^4 F^4 C_{\text{Li}^+}^2 \sigma^2}, \quad (1)$$

其中, R 为气体常数, T 为绝对温度, n 为单位反应

转移电子数, F 为法拉第常数, C_{Li^+} 为 Li^+ 浓度, σ 为 Warburg 系数, 其值可由下式^[20]求得:

$$\sigma = Z' \omega^{1/2}. \quad (2)$$

由图 6(b) 可以得出, $\sigma_{x=0.25}$ (Mn 掺杂量 $x = 0.25$ 时材料的 Warburg 系数) 最小. 因此, 根据 (1) 式必有 $D_{x=0.25}$ 最大 (约为 $1.2 \times 10^{-13} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$), 亦即 $\text{LiFe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{PO}_4$ 具有最高的锂离子扩散系数, 约为纯相 LiFePO_4 中锂离子扩散系数的 10 倍. 这表明 Mn 掺杂确实可以有效提高材料的锂离子扩散速率, 并且当掺杂量 $x = 0.25$ 时材料具有最高的锂离子扩散速率. 这与第一性原理计算结果相符合. 从 EIS 也可以看出, 当 $x = 0.25$ 时, 材料具有最小的电荷转移电阻 $R_{\text{ct},x=0.25}$ (约为 20Ω). 而一般情况下, 整个电池系统的总阻抗 R 主要由 R_{ct} 贡献^[21], 也就是 $x = 0.25$ 时电池系统的总阻抗 $R_{x=0.25}$ 最小. 因此, 材料的电子电导率以掺杂量 $x = 0.25$ 的材料最高. 综上所述可知, $\text{LiFe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{PO}_4$ 同时具有最大的锂离子扩散速率和电子电导率, 所以其表现出最好的电化学性能.

4 结论

本文分别通过基于 DFT 的第一性原理计算及实验研究了 Mn 掺杂对 LiFePO_4 正极材料电化学性能的影响. 理论计算及实验结果均表明, 通过掺杂适量的 Mn 元素, 可以有效提高材料的电子电导率及锂离子扩散速率, 进而提高材料的电化学性能. 另外, 通过 Mn 掺杂亦提高了材料的放电平台电压, 有效提高了材料的能量密度. 特别是当 Mn 掺杂量为 0.25 时, 材料可以达到 $158 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电比容量, 并且能量密度达到 $551 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$. 理论计算与实验结果非常符合. 这表明基于第一性原理的理论计算在锂离子电池材料研发领域也是一种非常有效的手段, 可以为解释一些实验现象以及实验设计与后续改进提供较为可靠的理论依据及指导, 以减少实验的盲目性.

- [1] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B 1997 *J. Electrochem. Soc.* **14** 1188
- [2] Shin H C, Nam K W, Chang W Y 2011 *Electrochem. Acta* **56** 1182
- [3] Huang F, Liu Y, Lei Y, Fan L X 2010 *J. Wuhan Univ. Sci. Technol.* **33** 532 (in Chinese) [黄峰, 刘芸, 雷艳, 范丽霞 2010 武汉科技大学学报 **33** 532]
- [4] Liu H, Feng Y, Wang Z H, Wang K, Xie J Y 2008 *Powder Technol.* **184** 313
- [5] Jin S F, Han E S, Liu J Y, Zhang J P 2011 *Chin. J. Powder Sources* **35** 263 (in Chinese) [靳素芳, 韩恩山, 刘吉云, 张俊平 2011 电源技术 **35** 263]
- [6] Ren Z G, Qu M Z, Yu Z L 2010 *J. Inorg. Mater.* **25** 230 (in Chinese) [任兆刚, 瞿美臻, 于作龙 2010 无机材料学报 **25** 230]
- [7] Long Y F, Wang F, Lü X Y, Yang K D, Wen Y X 2011 *J. Inorg. Mater.* **26** 625 (in Chinese) [龙云飞, 王凡, 吕小艳, 杨克迪, 文衍宣 2011 无机材料学报 **26** 625]
- [8] Zhang W K, Hu Y L, Tao X Y, Huang H, Gan Y P, Wang C T 2010 *J. Phys. Chem. Solids* **71** 1196
- [9] Xin X G, Chen X, Zhou J J, Shi S Q 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 028201 (in Chinese) [忻晓桂, 陈香, 周晶晶, 施思齐 2011 物理学报 **60** 028201]
- [10] Hou X H, Hu S J 2010 *Chin. Sci. Bull.* **55** 3222
- [11] Liu Z J, Huang X J, Wang D S 2008 *Solid State Commun.* **147** 505
- [12] Xu F W, Xue W D, Su R, Wang M X 2008 *J. Sichuan Normal Univ. (Nat. Sci.)* **31** 224 [许芳伟, 薛卫东, 苏荣, 王明玺 2008 四川师范大学学报(自然科学版) **31** 224]
- [13] Liu H, Xie J Y 2009 *J. Mater. Process. Technol.* **209** 477
- [14] Oh S M, Oh S W, Yoon C S, Scrosati B, Amine K, Sun Y K 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 3260
- [15] Li G H, Azuma H, Tohda M 2002 *Electrochem. Solid-State Lett.* **A 5** 135
- [16] Xu J, Chen G 2010 *Physica B* **405** 803
- [17] 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
- [18] Yamada A, Chung S C, Hinokuma K 2001 *J. Electrochem. Soc.* **148** A224
- [19] Zhang H, Tang Y H, Zhou W W, Li P J, Shi S Q 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5135 (in Chinese) [张华, 唐元昊, 周薇薇, 李沛娟, 施思齐 2010 物理学报 **59** 5135]
- [20] Gao F, Tang Z Y 2008 *Electrochem. Acta* **53** 5071
- [21] Chen C H, Liu J, Amine K 2001 *J. Power Sources* **96** 321

The first principles and experimental study on Mn-doped LiFePO_4 *

Dou Jun-Qing¹⁾²⁾ Kang Xue-Ya^{1)†} Tuerdi Wumair¹⁾ Hua Ning¹⁾ Han Ying¹⁾

1) (Xinjiang Key Laboratory of Electronic Information Materials and Devices, Xinjiang Technical Institute of Physics and Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011, China)

2) (Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 16 August 2011; revised manuscript received 13 September 2011)

Abstract

The electronic structures of pure and Mn-doped LiFePO_4 are studied using density functional theory (DFT). The results demonstrate that the pure LiFePO_4 has a band gap of 0.725 eV, while the 25% Mn doped $\text{LiFe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{PO}_4$ has the smallest band gap (0.469 eV), and the weakest Fe—O and Li—O bond, which indicates that the electronic conductivity and the ionic conductivity of the doped LiFePO_4 are improved due to doping. On the other hand, the experimental results also show that the $\text{LiFe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{PO}_4$ has the best electrochemical performance and it delivers a very high capacity of $158 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ and a high energy density of $551 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Keywords: LiFePO_4 , Li-ion batteries, first principles, density functional theory

PACS: 71.20.-b, 31.15.E-, 82.47.Aa

* Project supported by the Science and Technology Program of Urumqi, China (Grant No. K111410005), the “West Light” Talents Cultivation Program of Chinese Academy of Sciences (Grant No. XBBS200919), and the Main Direction Program of the Knowledge Innovation of Chinese Academy of Sciences (Grant No. KGCX2-YW-359).

† E-mail: kangxy@ms.xjb.ac.cn