

锂离子电池正极材料 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的电子结构与输运特性

马昊 刘磊 路雪森 刘素平 师建英

Electronic structure and transport properties of cathode material $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ for lithium-ion battery

Ma Hao Liu Lei Lu Xue-Sen Liu Su-Ping Shi Jian-Ying

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 248201 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.248201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.248201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I24>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于单粒子模型与偏微分方程的锂离子电池建模与故障监测

Modeling and failure monitor of Li-ion battery based on single particle model and partial difference equations

物理学报.2015, 64(10): 108202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.108202>

Co_2SnO_4 /Graphene 复合材料的制备与电化学性能研究

Preparation and electrochemical properties of Co_2SnO_4 /graphene composites

物理学报.2014, 63(19): 198201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.198201>

锂离子电池 SnSb/C 复合负极材料的热碳还原法制备及电化学性能研究

Lithium intercalation properties of SnSb/C composite in carbonthermal reduction as the anode material for lithium ion battery

物理学报.2014, 63(16): 168201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.168201>

LiCoO_2 电池正极微结构模拟退火重构及传输物性预测

Simulated annealing reconstruction of LiCoO_2 cathode microstructure and prediction of its effective transport properties

物理学报.2014, 63(4): 048202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.048202>

锂离子电池 SnSb/MCMB 核壳结构负极材料嵌锂性能研究

The lithium intercalation properties of SnSb/MCMB core-shell composite as the anode material for lithium ion battery

物理学报.2013, 62(9): 098201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.098201>

锂离子电池正极材料 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的电子结构与 输运特性*

马昊 刘磊† 路雪森 刘素平 师建英

(河北大学电子信息工程学院, 保定 071002)

(2015年5月6日收到; 2015年9月1日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论第一性原理方法, 研究了对称性为 $Pmn2_1$ 的正交结构聚阴离子型硅酸盐 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 及其相关脱锂相 LiFeSiO_4 的电子结构, 并进一步采用玻尔兹曼理论对其输运性质进行计算. 电荷密度分析表明, 由于强 Si—O 共价键的存在使 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 晶体结构在嵌脱锂过程中始终保持稳定, 体积变化率只有 2.7%. 能带结构与态密度计算结果表明, 费米能级附近的电子结构主要受 Fe-d 轨道中电子的影响, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的带隙宽度明显小于 LiFeSiO_4 , 说明前者的电子输运能力优于后者. 输运性质计算表明, 电导率在 300—800 K 时对温度的变化并不敏感, 同时也证明了 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 晶体的电导率大于 LiFeSiO_4 晶体, 与能带和态密度分析结论一致.

关键词: 第一性原理, 锂离子电池, 正极材料, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$

PACS: 82.47.Aa, 71.15.Mb

DOI: 10.7498/aps.64.248201

1 引言

自 1990 年日本 Sony 公司成功开发出新一代商业化锂离子电池^[1]以来, 锂离子电池以其比容量大、循环寿命长、工作电压高、安全性能好和环境友好等优点而被广泛研究和应用^[2]. 在锂离子电池的组成成分中, 正极材料是锂离子的主要提供者, 是制约电池比容量的关键因素.

目前商业化的锂离子电池正极材料主要集中在层状材料 LiMO_2 ($M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) 以及尖晶石型材料 LiMn_2O_4 等, 但受限于能量密度小和安全稳定性差等问题, 虽然通过掺杂改性及优化合成方法等措施使这些材料的电化学性能得到一定改善, 但仍难以满足大型储能电源和电动汽车等的应用需求^[3–9]. 近年来, 橄榄石型正极材料 LiFePO_4 由于其较强的结构稳定性、突出的安全性、较高的理论容量以及较低的成本等优

点, 受到了广泛关注^[10]. 研究表明, 通过元素掺杂(替代)可以改善 LiFePO_4 的导电性能^[11]. Shi 等^[12]采用第一性原理计算证明了通过 Cr 掺杂可以提高 LiFePO_4 的电子电导率. Zhang 等^[13]发现在对 LiFePO_4 进行 Mg 掺杂时, Mg 优先在 Fe 位掺杂, 形成 $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mg}_y\text{PO}_4$, 使其离子电导率提高. 但是, Ouyang^[14]与 Shi 等^[15]均发现 LiFePO_4 中 Li^+ 只具有一维扩散特性, 限制了 Li^+ 的扩散速率, 成为其进一步发展的瓶颈. 聚阴离子型硅酸盐材料 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 作为锂离子电池正极材料, 与 LiFePO_4 相比 Si—O 键比 P—O 具有更强的作用力, 使得 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的结构稳定性更突出; 同时 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 中 Li 含量更高, 且理论上允许可逆嵌脱两个 Li^+ , 可能具有更高的理论容量^[16]; 此外, 包括 Araujo 等^[17], Liivat 和 Thomas^[18], Armstrong 等^[19], Nyttén 等^[20]均证明了 Li^+ 在 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料中具有二维扩散路径, 使 Li^+ 在充放电过程中

* 国家自然科学基金(批准号: 61204079)、河北省自然科学基金(批准号: F2013201196)和河北省青年拔尖人才计划(2013)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: thesisliu@163.com

的嵌脱更加容易; 而且 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 还具有原料价格低, 环境友好等优点, 有望成为新一代锂离子电池正极材料^[21–24]. 但此类材料也存在材料放电后电子传导性下降以及嵌锂电位较低等问题, 电化学性能有待提升, 而且 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的电子结构与输运特性相关的理论研究工作也需要进一步深入开展.

本文从第一性原理出发, 计算并讨论了化学键性质、轨道电子及温度对 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料的结构稳定性、电子结构转变及其输运特性的影响, 揭示了其充放电过程中的晶体结构和电子结构的转变, 以及电子输运等微观机理, 为进一步改进锂离子电池的电化学性能提供了理论依据.

2 模型构建与计算方法

2.1 模型构建

$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 有两种可能晶型, Nytén 等^[25] 提出对称性为 $Pmn2_1$ 的正交晶系和 Nishimura 等^[26] 提出的对称性为 $P2_1$ 的单斜晶系. 本文以对称性为 $Pmn2_1$ 的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 为研究对象, 其晶格常数为: $a = 6.2661 \text{ \AA}$, $b = 5.3295 \text{ \AA}$, $c = 5.0148 \text{ \AA}$, 晶胞体积为 0.167 nm^3 ^[25], 并采用 $2a \times 2b \times c$ 的超晶胞进行第一性原理计算. 空间构型如图 1 所示, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 中所有原子都以四面体配位形式存在, Li^+ 位于 FeO_4 四面体和 SiO_4 四面体两层之间的四面体顶点位置, FeO_4 四面体和 SiO_4 四面体以规律的旋转方式依次排列, Li^+ 则以连续直线的方式排列, 这种结构为 Li^+ 的移动提供了一条四面体的通道.

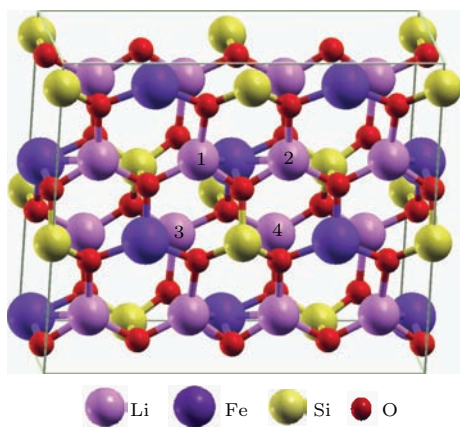


图 1 (网刊彩色) $Pmn2_1$ 空间群 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 晶体结构模型
Fig. 1. (color online) The crystal structure of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ with $Pmn2_1$ space group.

$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料中 Fe^{2+} 容易氧化为 Fe^{3+} , 生成 LiFeSiO_4 , 但 LiFeSiO_4 材料中 Fe^{3+} 很难氧化为 Fe^{4+} , 因此认为在整个充放电过程中通常只有一个 Li^+ 的嵌脱, 材料会在 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 与 LiFeSiO_4 之间转换, 即对应 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的相互转换. 对于 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的脱锂相 $\text{Li}_x\text{FeSiO}_4$, 计算中选取了具有代表性的 $x = 1, 1.5$ 两种晶体结构. 这两种结构是由已经优化后的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 晶体通过去掉 Li^+ 后再进行几何优化而得到的, 考虑到脱锂后的 LiFeSiO_4 中的 Li^+ 可能以三种对称形式存在于晶体中, 在图 1 中分别标为位置 1 与位置 2、位置 1 与位置 3 和位置 1 与位置 4, 在计算时这三种脱锂相结构分别被记为结构 I、结构 II 和结构 III.

2.2 计算方法

为了获得 $Pmn2_1$ 晶型 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 与 LiFeSiO_4 的物理化学性质, 在基于密度泛函理论的第一性原理计算框架下, 采用计算软件 WIEN2k^[27] 程序中的一般势线性缀加平面波的方法求得 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 与 LiFeSiO_4 两种晶体材料的电子结构(能带、态密度以及电荷密度), 并进一步利用基于玻尔兹曼理论的 BoltzTraP^[28] 代码对材料的电子输运性质进行计算, 获得材料的电导率弛豫时间比曲线. 在计算时我们取 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 中 Li 原子、Fe 原子、Si 原子以及 O 原子的 MT 球半径分别为 1.80, 1.81, 1.63 和 1.48 Bohrs (1 Bohr = $0.52917706 \text{ \AA}$), 取 LiFeSiO_4 中 Li 原子、Fe 原子、Si 原子以及 O 原子的 MT 球半径分别为 1.80, 1.80, 1.65 和 1.45 Bohrs. 电子与电子之间的交换关联势采用广义梯度近似(GGA). 布里渊区的 K 点个数设置均为 5000, 即 $18 \times 17 \times 16$.

3 结果与讨论

3.1 结构稳定性

由表 1 可见, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 原子分数坐标的计算值与实验值相差较小, 说明采用全电子法计算的 WIEN2k 软件可以比较准确地预测晶体的结构变化. 表 2, 比较了 $\text{Li}_x\text{FeSiO}_4$ ($x = 1, 1.5, 2$) 结构在相同条件下晶格优化后的晶格常数、晶胞体积以及体积变化率. 对于三种脱锂相 LiFeSiO_4 结构, 在相同的晶格优化条件下结构 III 具有最低的能量 (-5831.49 eV). 因此, 在随后的结构和电子性质分析时, 选取结构 III 作为 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的最终脱锂相.

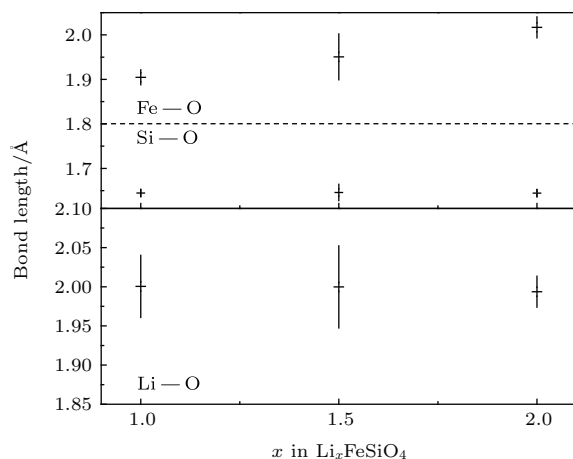
表1 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 原子分数坐标计算值与实验值Table 1. The calculated value and experimental value of atomic fractional coordinates for $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$.

	计算值			实验值		
	X	Y	Z	X	Y	Z
Li	0.252	0.331	0.945	0.237	0.325	0.842
Fe	0.5	0.827	0.939	0.5	0.831	0.923
Si	0	0.835	0.950	0	0.841	0
O1	0.215	0.688	0.844	0.217	0.687	0.884
O2	0	0.125	0.843	0	0.137	0.850
O3	0.5	0.167	0.776	0.5	0.167	0.860

表2 优化 $\text{Li}_x\text{FeSiO}_4$ ($x = 1, 1.5, 2$) 各项参数Table 2. The optimized cell parameters for $\text{Li}_x\text{FeSiO}_4$ ($x = 1, 1.5, 2$).

	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\alpha/(\text{^\circ})$	$\beta/(\text{^\circ})$	$\gamma/(\text{^\circ})$	$V/\text{\AA}^3$	$\Delta V/V/\%$
$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$	6.2635	5.3781	5.0145	90	90	90	168.91	
$\text{Li}_{1.5}\text{FeSiO}_4$	6.1456	5.5215	5.0341	88.8	90.2	90.6	170.78	1.1%
$\text{LiFeSiO}_4(\text{III})$	6.0605	5.6560	5.0637	88.9	90	88.9	173.56	2.7%

从表2中数据可知 $\text{Li}_x\text{FeSiO}_4$ ($x = 1, 1.5, 2$) 晶格常数只有轻微的改变, 随着 x 的减小, 晶格常数 a 逐渐减小, 而晶格常数 b, c 有稍许增大. 脱锂相 $\text{Li}_{1.5}\text{FeSiO}_4$ 和 LiFeSiO_4 的体积较锂化相 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 分别只有 1.1% 和 2.7% 的增加, $\text{Li}_x\text{FeSiO}_4$ ($x = 1, 1.5, 2$) 始终保持正交结构. 稳定的晶体结构可以使材料的循环性和安全性得以保障.

图2 (网刊彩色) $\text{Li}_x\text{FeSiO}_4$ ($x = 1, 1.5, 2$) 中 Fe—O, Si—O 以及 Li—O 的键长比较Fig. 2. (color online) The bond lengths comparison of Fe—O, Si—O and Li—O for $\text{Li}_x\text{FeSiO}_4$ ($x = 1, 1.5, 2$).

$\text{Li}_x\text{FeSiO}_4$ ($x = 1, 1.5, 2$) 结构中 Si—O 键、Fe—O 键以及 Li—O 键的长度变化情况如图2所示. 横棒表示平均键长值, 竖棒表示键长由最小值到最大值的变化范围. 通过键长分析, Li—O 键

和 Fe—O 键的长度明显大于 Si—O 键, 说明 Li—O 键和 Fe—O 键与 Si—O 键性质可能有所不同. 随着 Li^+ 的脱出造成了体系化学键的变化, Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} , Fe—O 键长度显著减小, 当 $x = 1.5$ 时, Fe—O 键长度变化最明显 (1.89—2.00 Å). 相反, Si—O 键长度在整个嵌脱锂过程中基本保持不变, 表明 Si 原子和 O 原子之间的价键性质不变. Si—O 间作用力最强, 表现出十分稳定的共价键性质, 可能对 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 晶体在电池充放电循环过程中结构始终保持稳定起到重要作用, 此结论将在下节电荷密度分析中进一步证明.

3.2 电荷密度分析

从图3(a)和图3(b)中可以看出, Si 原子和 O 原子之间始终保持一定的电荷积累, 表明 Si—O 键为共价键. 随着 Li^+ 的脱出, Si—O 键的长度、Si 原子和 O 原子处的电荷密度分布形状均基本保持不变, 在整个嵌脱锂过程中, 由于强 Si—O 共价键的存在, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 晶体结构始终保持稳定, 使该材料在实际应用中的安全性能得到保障. 如图3(c)和图3(d)所示, Fe 到 O 之间有较明显的电荷转移, 表明 Fe—O 键为离子键. 在脱锂过程中, Fe—O 键的长度减小, Fe 原子和 O 原子处的电荷密度分布形状发生变化. 这也可能是由于 Li^+ 的脱出对 O 离子的作用力减小, 使脱锂位附近的氧离子靠近 Fe 离子, 导致 Fe—O 键键长缩短.

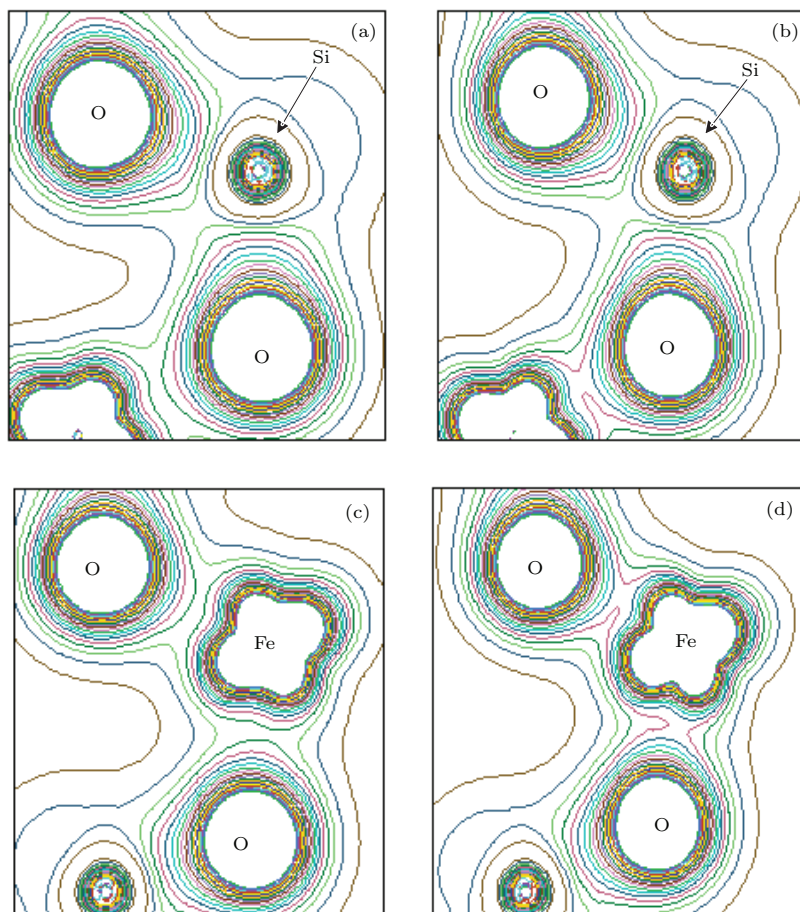


图3 (网刊彩色) 电荷密度图 (a) $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的 O-Si-O 面; (b) LiFeSiO_4 的 O-Si-O 面; (c) $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的 O-Fe-O 面; (d) LiFeSiO_4 的 O-Fe-O 面

Fig. 3. (color online) Charge density contour plots: (a) The O-Si-O plane for $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$; (b) the O-Si-O plane for LiFeSiO_4 ; (c) the O-Co-O plane for $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$; (d) the O-Co-O plane for LiFeSiO_4 .

3.3 能带结构和态密度分析

图4(a)为 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的能带结构图。 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 禁带宽度约为0.161 eV, 具有半导体性质, 而且费米能级附近的能带有起伏, 说明处于这些能带中的电子有效质量较小, 非局域的程度较大, 组成这条能带的原子轨道扩展性较强, 有利于载流子迁移, 使 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 晶体具有良好的导电性能。

同时计算了 LiFeSiO_4 的电子结构, 如图4(b)所示。从其能带结构中发现, 禁带宽度增至2.164 eV, 向绝缘体性质方向转变, 导带底与价带顶远离费米能级, 不利于电子传导, 说明放电后 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料的导电性能较差。

图5(a)和图5(b)分别为计算得到的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 与 LiFeSiO_4 的态密度(total, partial)图谱。如图5(a)所示, 在费米能级附近, 可以明显看

出对态密度的贡献占主导地位的是Fe原子的d态轨道, 其他原子的贡献微弱。导带部分中Li原子、Fe原子、Si原子与O原子对态密度的贡献基本保持一致, 没有明显的差异。而价带中各原子的贡献出现了明显差异, $-8.8 \sim -8$ eV范围内, O原子的p态轨道对态密度的贡献最多, 其次为Si原子的s态, Li原子和Fe原子的贡献较少。在 $-7.5 \sim -3.44$ eV范围内, 同样主要以O原子的p态轨道对态密度的贡献为主。

如图5(b)所示, 脱锂相 LiFeSiO_4 的态密度整体略向高能端方向移动, 导带部分形状基本不变, 但价带峰值有所减小, 这可能是由于 Li^+ 的脱出, 材料中可利用的态密度总量减少而造成的。 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 费米能级附近的态密度曲线相对于 LiFeSiO_4 更为密集, 说明 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 在费米能级附近可利用的态密度更多, 导电性能更好, 这与能带分析中所得结论相一致。

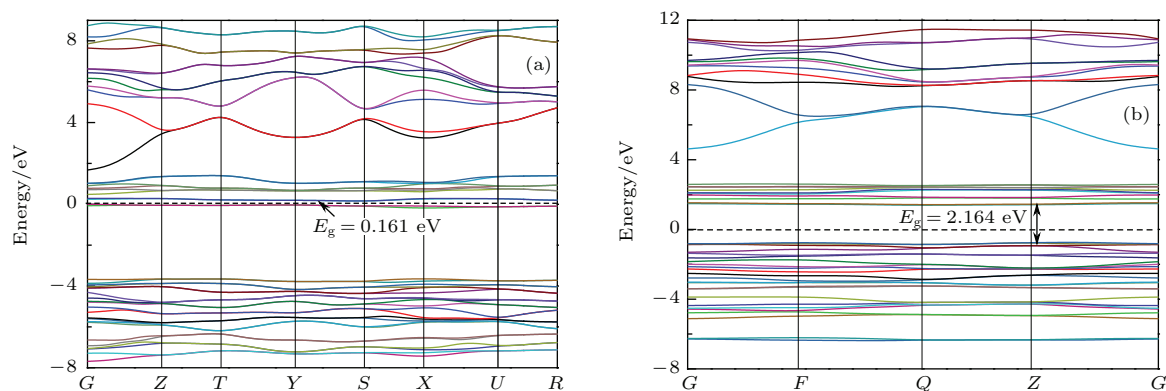


图4 (网刊彩色)(a) $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 能带结构图; (b) LiFeSiO_4 能带结构; 费米能级设置为能量零点, 并用水平虚线表示
Fig. 4. (color online) (a) Band structure for $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$; (b) band structure for LiFeSiO_4 ; the Fermi level is set at zero energy and marked by a horizontal dotted line.

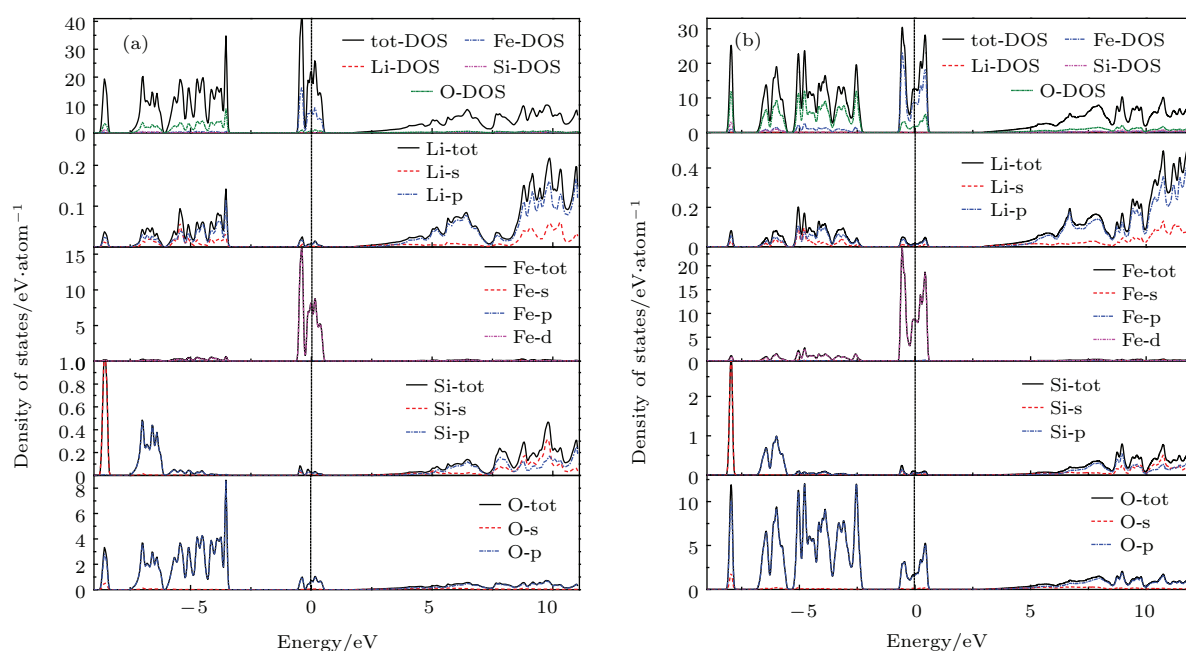


图5 (网刊彩色)(a) $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 态密度图谱; (b) LiFeSiO_4 态密度图谱; 费米能级设置为能量零点, 并用垂直虚线表示
Fig. 5. (color online) (a) Total density of states and partial density of states for $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$; (b) total density of states and partial density of states for LiFeSiO_4 ; the Fermi level is set at zero energy and marked by a vertical dotted line.

3.4 电导率弛豫时间比

在第一性原理计算的基础上, 采用基于玻尔兹曼运输的 BoltzTraP 软件计算了 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 和 LiFeSiO_4 在不同温度下的电导率弛豫时间比. 图6给出了 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 与 LiFeSiO_4 两种结构的电导率弛豫时间比随温度的变化曲线. 由图可知, 电导率弛豫时间比与温度成近似线性关系, 在弛豫时间不变的条件下, 300—800 K 温度范围内, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 电导率随温度的升高微弱减小, 相反, LiFeSiO_4 电导率随温度的升高微弱增加, 两种材料的电导率对

温度的变化均不敏感. 同时可以看出, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 晶体的电导率大于 LiFeSiO_4 晶体, 这与电子结构分析结论一致. $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 在高温条件下仍保持接近初始状态时的电导率, 说明 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 可以作为耐高温锂离子电池的正极材料.

由以上分析可知, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料的电子结构和输运性质受 Fe-d 轨道电子的影响显著. 在对 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 进行改性研究过程中, 可以通过掺杂原子的引入, 使 Fe-d 轨道的电子发生变化, 从而对其微观结构产生影响, 进而有效改善 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料的电化学性能.

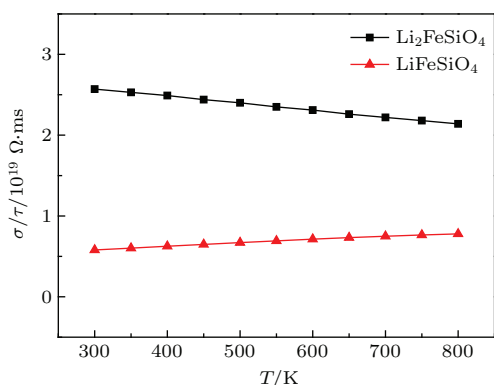


图6 (网刊彩色) $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 与 LiFeSiO_4 的电导率弛豫时间比随温度的变化

Fig. 6. (color online) The curves of conductivity relaxation time ratio varies with temperature for $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ and LiFeSiO_4 .

4 总 结

本文使用 WIEN2k 软件包对 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 及其相关脱锂相 LiFeSiO_4 的晶体结构进行自洽计算, 获得电荷密度、能带以及态密度, 并进一步利用基于玻尔兹曼输运的 BoltzTraP 软件计算了其在不同温度下的电导率弛豫时间比。结果表明: 1) 从锂化相 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 到脱锂相 LiFeSiO_4 , 材料的体积变化率仅为 2.7%。通过键长及电荷密度分析, Li—O 键长度最长, 锂离子与氧离子相互作用力弱, 使锂离子在晶体中能够自由移动; Si—O 键则表现出稳定的共价键性质, 使 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 主体结构在电池充放电过程中始终保持稳定; 2) 由电子结构分析可知, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 晶体中费米能级附近的电子结构主要受 Fe-d 轨道的影响, 随着 Li^+ 的脱出, 晶体带隙增大, 不利于电子传导, 说明放电后 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料的导电性能较差; 3) 从输运特性计算结果可以看出, 在弛豫时间不变的条件下, 电导率在 300—800 K 温度范围内变化不明显, 而且 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 晶体的电导率大于 LiFeSiO_4 晶体, 与能带和态密度分析结论相一致。

以上结果揭示了 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 晶体电子结构、电子输运等微观机理, 为进一步改进锂离子电池的电化学性能提供了理论依据。

研究工作得到了“河北大学高性能计算平台”的支持, 感谢河北大学网络中心刘振鹏、张斌等在软件调试与硬件支持等方面的帮助。

参考文献

- [1] Idota Y, Kubota T, Matsufuji A, Maekawa Y, Miyasaka T 1997 *Science* **276** 1395
- [2] Yue J L, Zhou Y N, Shi S Q, Shadike Z, Huang X Q, Luo J, Yang Z Z, Li H, Gu L, Yang X Q, Fu Z W 2015 *Sci. Rep.* **5** 8810
- [3] Huang X J 2015 *Physics* **44** 1 (in Chinese) [黄学杰 2015 物理 **44** 1]
- [4] Zhang S, Li W J, Ling S G, Li H, Zhou Z B, Chen L Q 2015 *Chin. Phys. B* **24** 078201
- [5] Wu W, Jiang F M, Zeng J B 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 048202 (in Chinese) [吴伟, 蒋方明, 曾建邦 2014 物理学报 **63** 048202]
- [6] Chen Y C, Xie K, Pan Y, Zheng C M, Wang H L 2011 *Chin. Phys. B* **20** 028201
- [7] Meng Y S, Arroyo-de Dompablo M E 2013 *Acc. Chem. Res.* **46** 1171
- [8] Xin X G, Shen J Q, Shi S Q 2012 *Chin. Phys. B* **21** 128202
- [9] Wang Z X, Chen L Q, Huang X J 2011 *Prog. Chem.* **23** 284 (in Chinese) [王兆翔, 陈立泉, 黄学杰 2011 化学进展 **23** 284]
- [10] Ru Q, Hu S J, Zhao L Z 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 036301 (in Chinese) [汝强, 胡社军, 赵灵智 2011 物理学报 **60** 036301]
- [11] Dou J Q, Kang X Y, Turtdi W, Hua N, Han Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 087101 (in Chinese) [窦俊青, 康雪雅, 吐尔迪·吾买尔, 华宁, 韩英 2012 物理学报 **61** 087101]
- [12] 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
- [13] Zhang H, Tang Y H, Shen J Q, Xin X G, Cui L X, Chen L J, Ouyang C Y, Shi S Q, Chen L Q 2011 *Appl. Phys. A* **104** 529
- [14] Ouyang C Y, Shi S Q, Wang Z X, Huang X J, Chen L Q 2004 *Phys. Rev. B* **69** 104303
- [15] Shi S Q, Zhang H, Ke X Z, Ouyang C Y, Lei M S, Chen L Q 2009 *Phys. Lett. A* **373** 4096
- [16] Arroyo-de Dompablo M E, Armand M, Tarascon J M, Amador U 2006 *Electrochem. Commun.* **8** 1292
- [17] Araujo R B, Scheicher R H, Almeida J S D, Silva A F D, Ahuja R 2013 *Solid State Ionics* **173** 9
- [18] Liivat A, Thomas J O 2011 *Solid State Ionics* **192** 58
- [19] Armstrong A R, Kuganathan N, Islam M S, Bruce P G 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 13031
- [20] Nyttén A, Kamali S, Häggström L, Gustafsson T, Thomas J O 2006 *J. Mater. Chem.* **16** 2266
- [21] Jugović D, Uskoković D 2009 *J. Power Source* **190** 538
- [22] Islam M S, Dominko R, Masquelier C, Sirisopananporn C, Armstrong A R, Bruce P G 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 9811
- [23] Lv D P, Bai J Y, Zhang P, Wu S Q, Li Y X, Wen W, Jiang Z, Mi J X, Zhu Z Z, Yang Y 2013 *Chem. Mater.* **25** 2014
- [24] Larsson P, Ahuja R, Nyttén A, Thomas J O 2006 *Electrochem. Commun.* **8** 797

- [25] Nytén A, Abouimrane A, Armand M, Gustafsson T, Thomas J O 2005 *Electrochem. Commun.* **7** 156
- [26] Nishimura S, Hayase S, Kanno R, Yashima M, Nakayama N, Yamada A 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 13212
- [27] Blaha P, Schwarz K, Sorantin P, Trickey S B 1990 *Comput. Phys. Commun.* **59** 399
- [28] Madsen G K H, Singh D J 2006 *Comput. Phys. Commun.* **175** 67

Electronic structure and transport properties of cathode material $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ for lithium-ion battery*

Ma Hao Liu Lei[†] Lu Xue-Sen Liu Su-Ping Shi Jian-Ying

(College of Electronic and Information Engineering, Hebei University, Baoding 071002, China)

(Received 6 May 2015; revised manuscript received 1 September 2015)

Abstract

The electronic structure and properties of silicate polyanion $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ in the orthorhombic crystal structure with $Pmn2_1$ symmetry and the relevant delithiated system LiFeSiO_4 are investigated by the first principles method in the framework of the density functional theory with the generalized gradient approximation. The WIEN2k software is used for the self-consistent calculation of the crystal structure to obtain the energy band, density of states, and charge density. Boltzmann transport theory is further used to obtain the values of ratio σ/τ of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ and LiFeSiO_4 based on the results of the first-principles calculations. The structural stability of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ system is demonstrated by calculating and analyzing the lattice parameter and the bond length. The results indicate that $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ crystal has only 2.7% volume variation in the lithiation/delithiation process and the change of the Si—O bond length is very small, which suggests that the bonding nature between silicon and oxygen atoms remains unchanged. The results of charge density analysis show that the structural stability of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ crystal during lithium deintercalation is actually a consequence of a strong covalent interaction between silicon and oxygen atoms. An analysis of density of states shows that the density in the high-energy range near the Fermi level mainly comes from Fe-3d electron states. The Fermi level moves towards the lower energy end during the deintercalation of lithium ions and the electronic conductivity decreases with the decreasing of lithium ions, indicating that the conductive properties of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ are better than those of LiFeSiO_4 . It suggests that $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ could be modified by doping atoms to affect the electrons in orbital Fe-3d and enhance conductive properties in future research. The calculations of transport properties show that the electronic conductivity of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ is not sensitive to temperature in a range from 300 to 800 K, and $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ material is a potential candidate for heat-resisting cathode material. It also indicates that $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ owns a better electronic conductivity than LiFeSiO_4 , which is consistent with the analyses of band structure and density of states. This research reveals the microscopic mechanism such as electronic structure and electronic transport properties of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ crystal in theoretical calculations, and provides a theoretical basis for the further improvement of electrochemical properties of lithium-ion battery.

Keywords: first principle, lithium-ion battery, cathode material, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$

PACS: 82.47.Aa, 71.15.Mb

DOI: 10.7498/aps.64.248201

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61204079), the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant No. F2013201196), and the Youth Outstanding Talent Project of Hebei Province, China (2013).

[†] Corresponding author. E-mail: thesisliu@163.com