



稀土掺杂对 LiFePO_4 性能影响的第一性原理研究

钟淑琳 仇家豪 罗文崑 吴木生

First-principles study of properties of rare-earth-doped LiFePO_4

Zhong Shu-Lin Qiu Jia-Hao Luo Wen-Wei Wu Mu-Sheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 158203 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210227

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210227>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

锂离子电池正极材料 Li_2MnO_3 稀土掺杂的第一性原理研究

First-principles study of rare-earth-doped cathode materials Li_2MnO_3 in Li-ion batteries

物理学报. 2019, 68(13): 138201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190509>

Ga, Ge, As掺杂对锂离子电池正极材料 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 的电化学特性和电子结构影响的第一性原理研究

First-principles study of effects of Ga, Ge and As doping on electrochemical properties and electronic structure of $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ serving as cathode material for Li-ion batteries

物理学报. 2019, 68(18): 187101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190503>

基于电化学-热耦合模型研究隔膜孔隙结构对锂离子电池性能的影响机制

Mechanism of influence of separator microstructure on performance of lithium-ion battery based on electrochemical-thermal coupling model

物理学报. 2019, 68(1): 018201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181726>

三元Nb系和Ta系硼碳化物稳定性和物理性能的第一性原理研究

First-principles calculations of stabilities and physical properties of ternary niobium borocarbides and tantalum borocarbides

物理学报. 2020, 69(11): 116201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200234>

W-In体系溶质晶界偏聚行为的第一性原理计算

First-principles calculations of solute-segregation of W-In alloys at grain boundaries

物理学报. 2019, 68(7): 077101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190056>

W20058(010)表面氢吸附机理的第一性原理研究

First-principles study of absorption mechanism of hydrogen on W20058 (010) surface

物理学报. 2017, 66(24): 246801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.246801>

稀土掺杂对 LiFePO_4 性能影响的 第一性原理研究*

钟淑琳 仇家豪 罗文崑 吴木生[†]

(江西师范大学物理与通信电子学院, 南昌 330022)

(2021年1月30日收到; 2021年3月6日收到修改稿)

掺杂是提高 LiFePO_4 体相电子电导率, 优化其电化学性能的重要方法之一. 稀土元素因具有高的电子电荷、大的离子半径以及强的自极化能力, 成为掺杂改性的重要选择. 本文利用基于密度泛函理论的第一性原理方法研究了稀土元素 (La, Ce, Pr) 掺杂的锂离子电池正极材料 LiFePO_4 的性质. 计算结果表明, 稀土元素掺杂均不同程度地增加了 LiFePO_4 的晶格常数和晶胞体积. 在脱锂过程中, 稀土掺杂后材料体积变化率明显减小, 材料的循环性能提升, 但电池能量密度下降. 稀土掺杂使 LiFePO_4 由原来的半导体特性转变为金属特性, 增加了材料的电子电导率. 力学特性的计算表明稀土显著增加了 LiFePO_4 材料的延展性. 另外, La 和 Ce 掺杂后的 LiFePO_4 在 Li 离子迁移过程中表现出复杂的能垒变化, 在远离稀土离子处迁移势垒呈现出不同程度的减小, 而在靠近稀土离子处迁移势垒起伏较大. 与 Ce 掺杂相比, La 掺杂造成的离子迁移势垒的变化程度更大, 表明稀土离子掺杂对体系局域结构产生较大的影响.

关键词: 第一性原理计算, 稀土掺杂, 锂离子电池, LiFePO_4 **PACS:** 82.47.Aa, 71.15.Mb, 76.30.Kg**DOI:** 10.7498/aps.70.20210227

1 引言

锂离子电池由于具有高能量密度、高功率密度、高寿命、无污染等优点而广泛应用于便携式电子产品^[1]. 近年来随着电动汽车和清洁能源储能需求的发展, 开发具有高能量密度、高功率密度、长循环寿命的锂离子电池十分必要. 锂离子电池的性能在很大程度上取决于相关材料的性能, 特别是正极材料的综合性能. 在商用的正极材料中, LiFePO_4 因具有理论容量高、成本低、环境友好等优点, 已被大规模应用于电动汽车、储能、备用电源等领域^[2,3]. 然而, 受到固有的低电子电导率和离子电导率的影响, 随着充放电电流密度的增加, LiFePO_4

的实际容量会有明显的损失, 从而限制了其在锂离子电池上的进一步应用^[4]. 为了提高 LiFePO_4 的电导率, 人们不断地改善合成和加工策略. 比如, 为了获得更好的导电性, Takahashi 等^[5] 和 Yamada 等^[6] 把 LiFePO_4 材料纳米化, 缩短扩散路径. Huang 等^[7] 通过在 LiFePO_4 的纳米复合材料中加入导电碳来提高其导电性能. 然而, 这种方法并不能内在增强 LiFePO_4 的体相电子电导率, 并且通过添加炭黑降低了其储能密度.

通过进一步探索, 研究人员发现, 掺杂是提高 LiFePO_4 体相电子电导率, 优化其电化学性能的重要方法之一. Chung 等^[8,9] 和 Shi 等^[10] 通过对 Li 位进行 Mg, Zr, Nb 和 Cr 等高价金属阳离子掺杂, 使 LiFePO_4 的电子电导率提高了 8 个数量级, 并

* 国家自然科学基金 (批准号: 12064014, 12064015)、江西省自然科学基金 (批准号: 20192BAB202004) 和中国福建能源器件科学技术创新实验室开放基金 (批准号: 21C-OP-202005) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: smwu@jxnu.edu.cn

且 Shi 等^[10]通过 Li 位的 Cr 掺杂还极大地降低了 Li 离子的活化能. 除了 Li 位掺杂, Wang 等^[11]通过第一性原理的计算和实验, 证实了 Fe 位上的 Mo 掺杂也可以提高材料的电子电导率. 以上研究表明, 掺杂可以有效地提高 LiFePO₄ 材料的导电性能. 然而, 关于高价阳离子掺杂的物理机理一直存在争议, 比如 Thackeray^[12]认为 LiFePO₄ 电子电导率的提高不是掺杂高价金属阳离子的作用, 而是合成过程中残留碳的重大贡献.

除了高价金属阳离子掺杂外, 稀土元素由于具有电荷高、离子半径大、自极化能力强等特点^[13], 稀土掺杂被认为是改善锂离子电池正极材料性能的另一种有效方法. 近年来, 有关锂离子电池正极材料稀土掺杂的研究越来越多, 比如, Ghosh 等^[14]通过在正极材料 LiCoO₂ 中掺杂稀土元素 La, 提高了电极材料的电化学循环稳定性. Sun 等^[15]通过对稀土元素 La, Ce, Nd 和 Sm 掺杂后的 LiMn₂O₄ 正极材料性能的研究, 证明了稀土掺杂能够稳定 LiMn₂O₄ 的骨架结构, 并有效改善了 LiMn₂O₄ 材料的电化学性能. Ding 等^[16]在三元材料 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 中掺杂稀土元素 La, Ce 和 Pr 得到 Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]_{1-x}RE_xO₂ (RE = La, Ce, Pr) 体系, 掺杂后材料的放电容量和循环性能都得到很大程度的提高, 同时电荷转移阻抗也得到了很好的压制. 郑路敏等^[17]利用第一性原理计算系统研究了 La, Ce, Pr, Sm 等稀土元素通过 Mn 位掺杂对 Li₂MnO₃ 正极材料导电性的影响, 研究发现, 稀土元素掺杂对 Li₂MnO₃ 的电子电导率均有不同程度的改善, 其中 La 元素最为显著.

就 LiFePO₄ 而言, 据我们所知, 稀土掺杂的研究报道不多, 且主要集中在 Li 位掺杂^[18]. 比如, Luo 等^[19]通过在 LiFePO₄ 中的 Li 位掺杂 La, 使得材料的可逆比容量和稳定性有了较大提高. 进一步的研究发现, La 在这里起到了减小颗粒尺寸、增加电导和 Li 离子迁移率的作用. 关于 LiFePO₄ 的 Fe 位稀土掺杂, 尤其物理机理的研究, 目前仍鲜有报道. Fe 位稀土掺杂是否像其他高价阳离子掺杂一样, 对 LiFePO₄ 材料的电导率会有所改善? 能否像 LiCoO₂ 中的 Co 位掺杂一样, 能有效地保护 LiCoO₂ 的结构稳定性, 抑制相变, 提高材料的循环性能^[20]? 对这些问题的探讨能为 LiFePO₄ 导电性能的改善提供一种思路和方法. 由于采用理论模拟的方法能够方便地预测材料的性能^[21], 因此,

本文采用第一性原理计算的方法研究稀土元素 (La, Ce, Pr) 在 Fe 位掺杂后 LiFePO₄ 的原子结构、脱锂电位和体积变化率、电子结构、力学性质以及离子迁移动力学性质, 从理论上预测稀土掺杂对 LiFePO₄ 的改性效果, 研究结果将为以后正极材料的设计、制备和优化提供必要的信息.

2 计算细节和方法

本文的所有计算都在基于密度泛函理论的 VASP (Vienna *ab initio* simulation package) 软件包中进行^[22]. 原子实和价电子之间的相互作用通过缀加投影平面波方法来描述^[23], 展开平面波的截断能设定为 520 eV, 并采用了广义梯度近似 (GGA) 的 Perdew-Wang (PW91) 作为交换关联泛函^[24]. 为了补偿计算中 GGA 方法对过渡金属元素 Fe 和稀土元素 La 强局域化的 d 轨道, Ce 和 Pr 强局域化的 f 轨道所低估的关联效应, 我们施加了 Anisimov 等^[25]提出的 Hubbard 修正 (GGA + *U*) 的方法来弛豫离子和晶胞. 其中, Fe 的有效 *U* 值取为 3.7 eV^[26], 对于稀土元素 La, Ce 和 Pr, 有效 *U* 值分别取 7.50 eV^[27], 5.30 eV^[28] 和 7.05 eV^[29]. 掺杂结构采用 1 × 2 × 1 的 LiFePO₄ 超胞; 弛豫时布里渊区的数值积分采用 Monkhorst-Pack 方法^[30], *k* 点网格数为 3 × 2 × 8; 计算电子结构时, 网格数为 6 × 6 × 12. 因为体系具有磁性, 所以所有的计算都考虑自旋极化. 对费米能级采用高斯展宽, 展开宽度取为 0.2 eV. 晶胞内所有原子进行了完全弛豫, 弛豫收敛精度为 1 × 10⁻⁵ eV/atom, 原子间的相互作用力不超过 0.03 eV/Å. 此外, 采用弹性能带 (NEB) 法^[31]搜索 Li 离子的迁移路径, 并计算迁移势垒. 电子结构和力学性质的分析以及第一性原理轻推弹性带 (FP-NEB) 脚本的产生通过能源材料计算平台来完成^[32].

3 稀土掺杂的 LiFePO₄ 的原子结构

首先, 根据实验结果^[33], 构建空间群为 *Pnma* 的正交橄榄石结构的 LiFePO₄ 原胞, 每个原胞包含 28 个原子, 其中 4 个 Li, 4 个 Fe, 4 个 P 和 16 个 O. Li 和 Fe 位于八面体中心, P 位于四面体中心, O 原子以扭曲的六方密堆积方式构成晶胞的基本骨架. 每个 FeO₆ 八面体由共同的顶点连接, 同时

一个 FeO_6 八面体与两个 LiO_6 八面体和一个 PO_4 四面体共边. 另外, 根据 Shi 等^[10] 的第一性原理计算结果, 对反铁磁构型的 LiFePO_4 进行优化, 优化后的晶格参数列于表 1 中, 其中 $a = 10.423 \text{ \AA}$, $2b = 12.139 \text{ \AA}$, $c = 4.753 \text{ \AA}$. 由表 1 可见, 本文的计算结果与实验值^[33] 和 Shi 等^[10] 的理论计算结果一致, 表明本文的计算方法是可靠的.

表 1 未掺杂与稀土掺杂的 LiFePO_4 的晶格常数和超胞体积

Table 1. Optimized lattice constants and cell volume of LiFePO_4 without doping and with rare-earth doping.

体系	$a/\text{\AA}$	$2b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
LiFePO_4 (本工作)	10.422	12.137	4.753	601.42
LiFePO_4 (Exp.) ^[33]	10.332	12.022	4.692	616.34
LiFePO_4 (Cal.) ^[10]	10.487	11.830	4.748	589.04
$\text{LiFe}_{0.875}\text{La}_{0.125}\text{PO}_4$	10.594	12.399	4.796	630.05
$\text{LiFe}_{0.875}\text{Ce}_{0.125}\text{PO}_4$	10.585	12.370	4.789	627.11
$\text{LiFe}_{0.875}\text{Pr}_{0.125}\text{PO}_4$	10.581	12.362	4.786	626.03

在获得了 LiFePO_4 原胞的基态结构后, 利用 $1 \times 2 \times 1$ 的 LiFePO_4 超胞来构建掺杂结构, 将超胞中的 1 个 Fe 原子替换为稀土原子 (La, Ce, Pr), 如图 1(a) 所示. 然后, 将掺杂后的结构进行优化, 优化后的晶格参数也列于表 1 中. 由表 1 可知, 掺杂没有破坏原有的晶体结构, 但晶格常数明显增大, 同时晶胞的体积也增加, 显然这是因为稀土元素的离子半径比 Fe 离子大所导致的, 并且掺杂后晶格体积的变化与掺杂元素离子半径变化一致.

为了进一步分析稀土掺杂对 LiFePO_4 结构的影响, 计算了稀土掺杂后的 LiFePO_4 结构中稀土离子与最近邻 O 离子之间的键长, 如表 2 所列. 为

了更好地进行比较, 表 2 还列出了未掺杂 LiFePO_4 中 Fe—O 键长. 由表 2 可知, 在未掺杂时, Fe—O 键长分别为 2.225, 2.080, 2.132 和 2.268 \AA . 当 Fe 位被稀土离子 (RE) 替代后, RE—O 之间的键长都明显要大于掺杂前的 Fe—O 键长, 并且 La—O, Ce—O 和 Pr—O 的键长各不相同, 三者的平均键长分别为 2.467, 2.401, 2.387 \AA , 这种差异主要是由三种稀土离子的半径不一致引起的. 在六配位的结构中, La 离子的半径 (1.03 \AA) 最大, Pr 离子的半径 (0.99 \AA) 最小, Ce 离子半径 (1.01 \AA) 介于二者之间, 所以导致 La—O 的平均键长最大, 而 Pr—O 的相对最小. 相应地, 稀土离子掺杂对邻近 Fe—O 键长也有一定的影响, 与掺杂前相比, 稀土离子附近的 Fe—O 平均键长都略有增加. 由此可见, 当 LiFePO_4 中掺入稀土元素后, 在稀土离子的作用下, 掺杂结构的晶格常数都有所增加, 从而导致晶体体积也有所扩大.

表 2 未掺杂 LiFePO_4 中的 Fe—O 键长和稀土掺杂结构中 RE—O 键长

Table 2. Bond lengths between Fe atoms and O atoms, rare-earth atoms and O atoms in LiFePO_4 without doping and with rare-earth doping structure, respectively.

键型	$d_{M-O} (M = \text{Fe, La, Ce})/\text{\AA}$			
Fe—O	2.225	2.080	2.132	2.268
La—O	2.524	2.401	2.419	2.523
Ce—O	2.455	2.334	2.343	2.471
Pr—O	2.442	2.319	2.331	2.454

4 体积变化率与脱锂电位

电极材料脱嵌锂过程中体积变化率是一个影响电池循环性能的重要因素. 分别计算了稀土掺杂

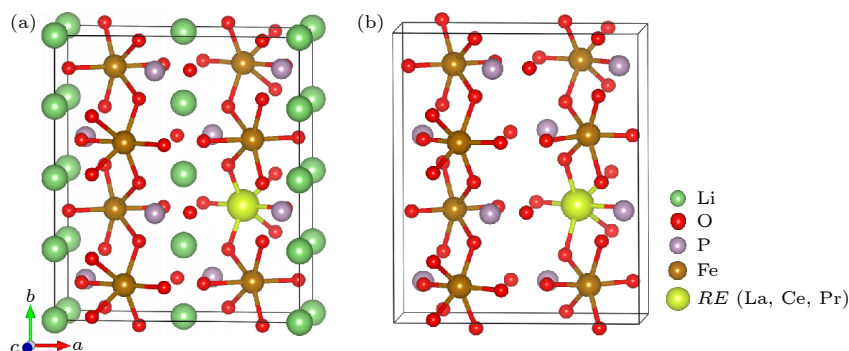


图 1 (a) LiFePO_4 和 (b) FePO_4 中稀土掺杂位置示意图

Fig. 1. Crystal structure of (a) LiFePO_4 and (b) FePO_4 with rare-earth doping sites.

后脱锂过程中的体积变化率 $\Delta V/V_0$, 其中 V_0 代表未脱锂的 LiFePO_4 或 $\text{LiFe}_{0.875}\text{RE}_{0.125}\text{PO}_4$ ($\text{RE} = \text{La, Ce, Pr}$) 晶胞的体积, ΔV 表示 V_0 与完全脱锂后晶胞的体积之差. 为了计算完全脱锂后材料的晶胞体积, 优化了完全脱锂态对应的 FePO_4 的晶胞参数, 其晶格常数分别为 $a = 9.924 \text{ \AA}$, $2b = 11.767 \text{ \AA}$, $c = 4.867 \text{ \AA}$, 与理论^[34]和实验值^[35]都符合得较好. 在此基础上, 与 $\text{LiFe}_{0.875}\text{RE}_{0.125}\text{PO}_4$ ($\text{RE} = \text{La, Ce, Pr}$) 类似, 构建稀土掺杂后的 $\text{Fe}_{0.875}\text{RE}_{0.125}\text{PO}_4$ ($\text{RE} = \text{La, Ce, Pr}$) 结构, 如图 1(b) 所示. 接下来分别优化各结构参数, 并计算各体系的体积变化率, 计算结果如图 2(a) 所示. 由图 2(a) 可看出, 稀土掺杂后体积变化率都明显小于未掺杂体系, 由此可见, 稀土掺杂均在不同程度上抑制了材料在脱锂过程中的体积变化, 预示有利于材料循环性能的提升. 此外, 从图 2(a) 可以进一步发现, 分别通过 La, Ce 和 Pr 掺杂后的 LiFePO_4 的体积变化率依次下降, 这种变化的产生可能是由 La, Ce 和 Pr 的离子半径和 RE-O 键长的不同引起的. 由表 2 可知, RE-O 键长的关系是 $\text{La-O} > \text{Ce-O} > \text{Pr-O}$, 表明三种稀土离子掺杂中, Pr-O 键最强, 而 La-O 键最弱. 因此, 在 REO_6 八面体中, 三者的稳定性关系为 $\text{LaO}_6 < \text{CeO}_6 < \text{PrO}_6$, 由此可能造成脱 Li 前后 La 掺杂的 LiFePO_4 体积变化最大, Pr 相对最小, 而 Ce 介于二者之间.

为了进一步解释稀土掺杂前后体系体积变化率下降的原因, 分析了 Fe 与配体氧之间的键长以及稀土元素与配体氧之间的键长在体系脱锂过程中的变化. 未掺杂时, 在脱锂过程中, Fe-O 键长有一个明显的变短过程, 其差值为 0.118 \AA ; 而对于掺杂后的体系, 在脱锂过程中, RE-O ($\text{RE} = \text{La, Ce, Pr}$) 键的键长变化并不大, 差值在 0.049 —

0.068 \AA 范围内. 由此表明, 掺杂前 FeO_6 八面体的结构变化较大, 这种结构变化并不利于抑制材料在脱锂过程中的体积变化, 而掺杂后, 由于 RE-O 键比较稳定, 所以能一定程度地抑制材料体积的变化, 从而稳定材料的主体结构, 这将有利于材料循环性能的提高.

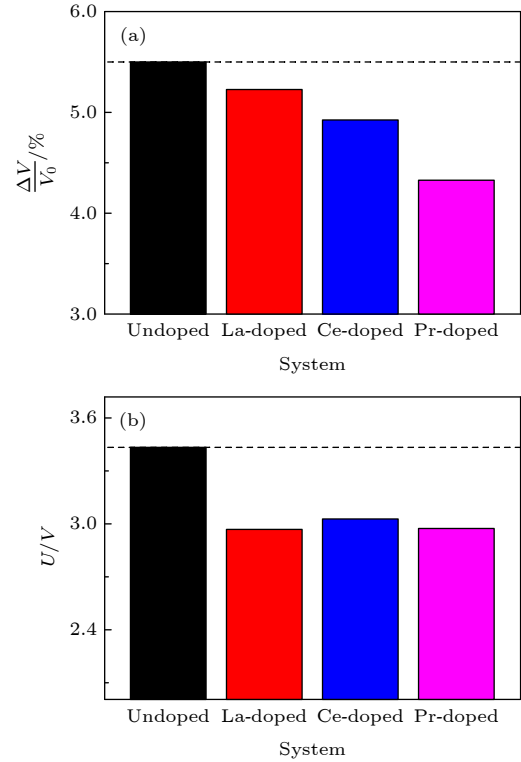


图 2 LiFePO_4 (a) 完全脱锂后的体积变化率与 (b) 平均脱锂电位

Fig. 2. (a) Volume variations and (b) intercalation potentials of LiFePO_4 .

接下来研究稀土掺杂对 LiFePO_4 材料平均脱锂电压的影响. 对于未掺杂的 LiFePO_4 , 平均脱锂电位的计算公式为

$$\bar{V} = \frac{E(\text{Li}_{x_1}\text{FePO}_4) - E(\text{Li}_{x_2}\text{FePO}_4) + (x_2 - x_1)E(\text{Li})}{x_2 - x_1}, \quad (1)$$

而对于稀土掺杂后的 LiFePO_4 , (1) 式可改为

$$\bar{V} = \frac{E(\text{Li}_{x_1}\text{Fe}_{0.875}\text{RE}_{0.125}\text{PO}_4) - E(\text{Li}_{x_2}\text{Fe}_{0.875}\text{RE}_{0.125}\text{PO}_4) + (x_2 - x_1)E(\text{Li})}{x_2 - x_1}, \quad (2)$$

其中, $E(\text{Li}_{x_1}\text{FePO}_4)$ 和 $E(\text{Li}_{x_1}\text{Fe}_{0.875}\text{RE}_{0.125}\text{PO}_4)$ 为体系脱锂态的能量, $E(\text{Li}_{x_2}\text{FePO}_4)$ 和 $E(\text{Li}_{x_2}\text{Fe}_{0.875}\text{RE}_{0.125}\text{PO}_4)$ 对应体系非脱锂态的能量, $E(\text{Li})$ 为一个 bcc (体心立方) 金属锂的能量, $(x_2 - x_1)$ 为脱锂

个数. 此处计算 $x_1 = 0, x_2 = 1$ 的平均电位, 计算结果如图 2(b) 所示. LiFePO_4 的平均脱锂电位为 3.44 V , 与实验值一致^[36]. 不过, 令人遗憾的是, 稀土掺杂后的脱锂电位大约为 3 V , 比未掺杂的电位

下降了近 0.44 V 左右, 意味着掺杂后正极的能量密度将有一定程度的下降. 综上所述, 稀土掺杂使得 LiFePO_4 正极材料在充放电过程中的体积变化率得到改善, 但不利于电池能量密度的提升.

5 稀土掺杂的 LiFePO_4 的电子结构性质

图 3(a) 给出了未掺杂 LiFePO_4 的自旋电子态密度图. 可以看出, LiFePO_4 具有半导体属性, 带隙约为 2.58 eV, 与文献值接近^[37]. 另外, 计算发现在 LiFePO_4 体系中, 所有的 Fe 均呈现+2 价, 并都为高自旋构型, 磁矩为 $4\mu_B$. 据晶体场理论, Fe^{2+} 离子中的 6 个电子占据 Fe-3d 轨道中的所有 t_{2g} 和 e_g 自旋向上轨道, 以及 t_{2g} 的 1 个自旋向下轨道, e_g 自旋向下轨道为全空的状态. 然而, 由于 Fe 在基态 LiFePO_4 结构中以反铁磁的磁序排列, 所以体系中总的 Fe^{2+} 自旋向上和自旋向下 d 轨道的态密度完全对称, 如图 3(a) 所示, 导致体系的总磁矩为 0. La, Ce 和 Pr 掺杂后, LiFePO_4 均呈现出金属性, 如图 3(b)—(d) 所示. 掺杂前后 LiFePO_4 电子结构的变化主要是由非等价离子替换造成的.

为了进一步证实, 以 La 和 Ce 掺杂为例, 分析了掺杂后 La 和 Ce 的磁矩, 分别为 $0\mu_B$ 和 $1\mu_B$. La 和 Ce 原子的最外层价电子排布分别为 $5d^16s^2$ 和 $4f^15d^16s^2$, 价电子数目分别为 3 和 4, 由此可知, 当 La 形成+3 价离子时, 其最外层的 3 个价电子完全失去, 导致磁矩为 0; 相似地, 当 Ce 形成+3 价离子后还剩余一个 f 电子, 总磁矩为 1. 因此, 稀土离子在体系中多贡献 1 个电子, 使 $\text{LiFe}_{0.875}\text{RE}_{0.125}\text{PO}_4$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}$) 形成金属性的电子结构. 通过进一步计算发现, 稀土掺杂后 $\text{LiFe}_{0.875}\text{RE}_{0.125}\text{PO}_4$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}$) 中每个 Fe 原子的磁矩仍然保持为 $4\mu_B$, 表明 La 和 Ce 原子上多失去的 1 个电子并没有转移到近邻的 Fe^{2+} 上, 使 Fe^{2+} 降价. 因此, 在完美的体系中, 稀土离子多转移的电子并没有局域化. 由此可见, 掺入稀土离子后, LiFePO_4 均由半导体属性转变为金属性, 从而改善了 LiFePO_4 的电子电导率.

6 稀土掺杂的 LiFePO_4 的力学性质

电池正极材料的机械稳定性在很大程度上影响其电化学性能. 稳定性差会导致正极材料的相变

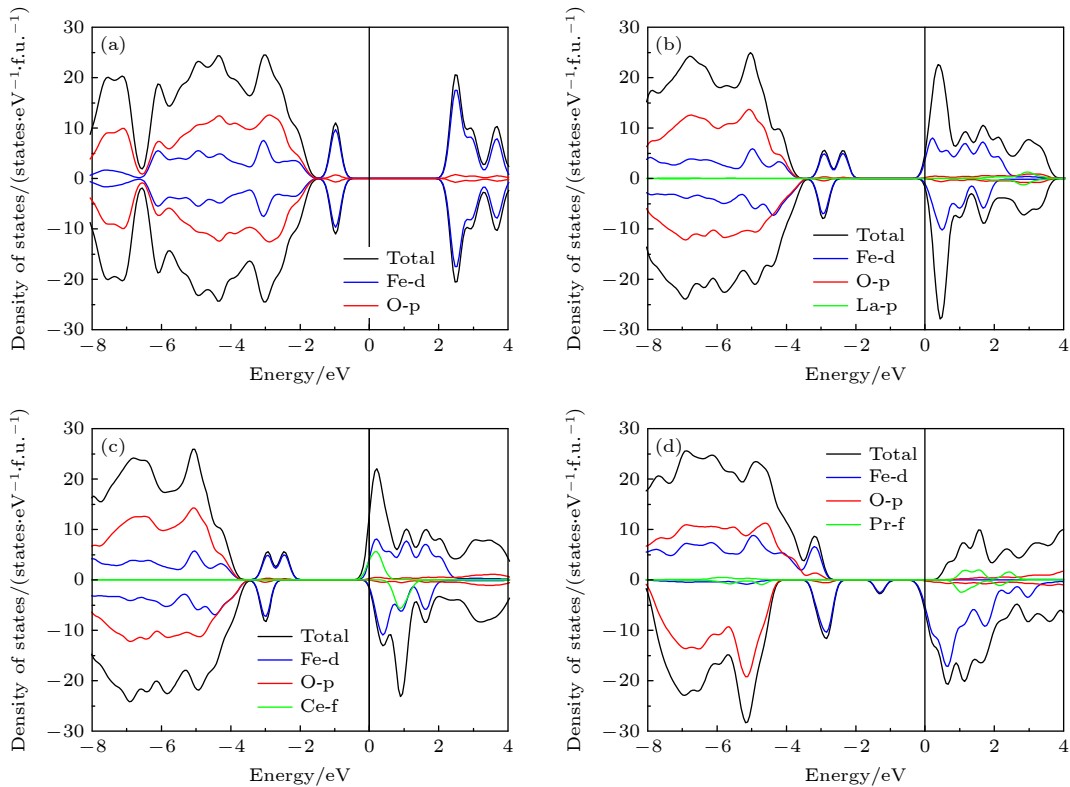


图 3 LiFePO_4 的电子态密度图 (a) 未掺杂; (b) La 掺杂; (c) Ce 掺杂; (d) Pr 掺杂

Fig. 3. Density of states of LiFePO_4 : (a) Without doping; (b) La doping; (c) Ce doping; (d) Pr doping.

表 3 LiFePO₄ 未掺杂及稀土掺杂 ($RE = \text{La, Ce, Pr}$) 的弹性常数 (单位: GPa)
Table 3. Elastic constants (in GPa) of LiFePO₄ without doping and with rare earth ($RE = \text{La, Ce, Pr}$) doping.

	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{12}	C_{23}	C_{13}
LiFePO ₄	138	182	174	41	49	43	67	46	54
Ref. [38]	139	198	173	37	51	48	73	46	53
LiFe _{0.875} La _{0.125} PO ₄	113	153	142	27	35	35	84	61	65
LiFe _{0.875} Ce _{0.125} PO ₄	106	169	158	31	33	35	76	19	47
LiFe _{0.875} Pr _{0.125} PO ₄	119	108	172	35	31	28	66	95	40

和降解, 从而影响电池的充放电性能. 因此可以预见, 充放电过程中机械稳定性与循环性能之间存在着重要的关系. 表 3 列出了未掺杂的 LiFePO₄ 与 La, Ce, Pr 掺杂后的 LiFePO₄ 的弹性常数 (C_{ij}).

由表 3 可知, 本文计算的 LiFePO₄ 弹性常数与文献中的值一致 [38].

根据 Born 准则, 正交晶系的机械稳定性判据为 [39]

$$\begin{aligned} C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0, \\ [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] > 0, \\ (C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) > 0, (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0, (C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0. \end{aligned} \quad (3)$$

根据表 3 列出的弹性常数可以计算, La, Ce, Pr 掺杂前后 LiFePO₄ 均满足机械稳定性条件, 这表明稀土掺杂并未破坏材料的机械稳定性, 确保了掺杂的机械可行性.

在获得了各弹性常数后, 接下来计算掺杂前后 LiFePO₄ 材料的弹性模量. 根据 Voigt 近似和 Reuss 近似, 对于正交晶系, 体模和剪切模量与弹性常数的关系可分别表示如下:

$$B_V = (1/9)[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})], \quad (4)$$

$$G_V = (1/15)[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}) - (C_{12} + C_{13} + C_{23})], \quad (5)$$

$$\begin{aligned} B_R = \Delta[C_{11}(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) + C_{22}(C_{33} - 2C_{12}) - 2C_{33}C_{12} + C_{12}(2C_{23} - C_{12}) \\ + C_{13}(2C_{12} - C_{13}) + C_{23}(2C_{13} - C_{23})]^{-1}, \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} G_R = 15\{4[C_{11}(C_{22} + C_{33} + C_{23}) + C_{22}(C_{33} + C_{13}) + C_{33}C_{12} - C_{12}(C_{23} + C_{12}) \\ - C_{13}(C_{12} + C_{13}) - C_{23}(C_{13} + C_{23})]/\Delta + 3[(1/C_{44}) + (1/C_{55}) + (1/C_{66})]\}^{-1}, \end{aligned} \quad (7)$$

$$\Delta = C_{13}(C_{12}C_{23} - C_{13}C_{22}) + C_{23}(C_{12}C_{13} - C_{23}C_{11}) + C_{33}(C_{11}C_{22} - C_{12}^2), \quad (8)$$

式中 B_V , B_R 和 G_V , G_R 分别表示 Voigt 和 Reuss 近似下的体积模量和剪切模量. Voigt 和 Reuss 近似下分别获得的是材料弹性模量的上限和下限 [40]. 对于多晶材料, 通过用 Voigt-Reuss-Hill (VRH) 方法按如下公式去估算材料的平均体积模量 (B) 和平均剪切模量 (G):

$$G = \frac{G_V + G_R}{2}, \quad (9)$$

$$B = \frac{B_V + B_R}{2}. \quad (10)$$

然后, 利用下面的关系式可以进一步确定杨氏模量 (E) 和泊松比 (ν) [41]:

$$E = \frac{9BG}{(3B + G)}, \quad (11)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)}. \quad (12)$$

利用上述一系列关系, 分别计算了未掺杂的 LiFePO₄ 和 La, Ce, Pr 掺杂后的 LiFePO₄ 的体模量 (B)、剪切模量 (G)、 B/G 、杨氏模量 (E)、泊松比 (ν), 计算结果列于表 4 中. 对于 LiFePO₄, 本文的计算结果与其他的计算结果高度一致. 体模 B 反映材料在弹性体系下对外界均一性压缩的抵抗能力; 剪切模量 G 是切应力与切应变的比值, 用来表征材料抵抗剪切应变的能力, G 越大, 表示材料的刚性越强; 杨氏模量 E 是描述固体材料抵抗

变形能力的物理量. 由表 4 可知, La, Ce, Pr 掺杂后, LiFePO_4 的 B , G 和 E 都明显变小, 表明稀土离子掺杂后, LiFePO_4 材料的强度和硬度都有不同程度的下降, 形变能力有所提高. 泊松比 (ν) 是反映材料抵抗剪切形变的能力. 泊松比越小, 材料在剪切形变的条件下就越容易保持稳定. La, Ce, Pr 掺杂后的 LiFePO_4 的泊松比有所增加, 表明相比于未掺杂的 LiFePO_4 更容易发生剪切变形, 这与前面的结果一致. 特别要提及的是, 作为锂离子电池材料, 材料的延展性对电池的循环性能和倍率性能有较大的影响. 根据 Pugh 准则^[42], 材料的延展性和脆性可通过 B/G 的大小来判断, 当 $B/G > 1.75$ 时, 认为材料具有较好的延展性, 否则材料是具有脆性的. 从表 4 不难发现, 掺杂前, LiFePO_4 材料的 B/G 为 1.92, 大于 1.75, 说明 LiFePO_4 材料具有较好的机械延展性; 当 La, Ce, Pr 掺杂后, LiFePO_4 的 B/G 值都有所增大, 分别为 2.872, 2.15 和 3.00. 由此可见, 相比于未掺杂的 LiFePO_4 , La, Ce, Pr 掺杂后, LiFePO_4 材料的延展性得到了进一步的提高.

表 4 未掺杂与稀土掺杂 ($RE = \text{La, Ce, Pr}$) 的 LiFePO_4 的体模量 (B)、剪切模量 (G)、 B/G 、杨氏模量 (E)、泊松比 (ν)

Table 4. Bulk modulus (B), shear modulus (G), B/G , Young's modulus (E), Poisson's ratio (ν) for LiFePO_4 without doping and with rare earth ($RE = \text{La, Ce, Pr}$) doping.

	B/GPa	G/GPa	B/G	E/GPa	ν
LiFePO_4	92	48	1.92	122	0.2782
Ref. [38]	94	48	1.92	124	0.2800
$\text{LiFe}_{0.875}\text{La}_{0.125}\text{PO}_4$	91	32	2.87	85	0.3440
$\text{LiFe}_{0.875}\text{Ce}_{0.125}\text{PO}_4$	79	37	2.15	95	0.2987
$\text{LiFe}_{0.875}\text{Pr}_{0.125}\text{PO}_4$	87	29	3.00	78	0.3502

7 稀土掺杂的 LiFePO_4 中的 Li 离子迁移动力学

从所周知, Li 离子在电极材料中的迁移能垒对锂离子电池倍率性能的影响至关重要^[43]. 根据表 1 和表 2, 由于 Ce 和 Pr 掺杂后的 LiFePO_4 的晶格常数以及 Ce—O 和 Pr—O 键长都非常接近, 说明 Ce 和 Pr 掺杂对 LiFePO_4 结构产生的影响非常相似. 因此, 为了简化分析过程和降低计算量, 选取具有代表性的 La 和 Ce 元素掺杂的 LiFePO_4

体系, 研究其中的 Li 离子迁移动力学. 为了更全面地研究稀土离子掺杂对 LiFePO_4 中 Li 离子迁移的影响, 选择在 $1 \times 3 \times 1$ 的 LiFePO_4 超胞中把其中 1 个 Fe 分别替换成稀土原子 La 或 Ce (如图 4 所示), 此时掺杂浓度为 1/12. 考虑到实验和理论上已证实在 LiFePO_4 化合物中, Li 离子被约束在沿 b 方向的一维通道内迁移^[44,45], 为简化起见, 本文只研究掺杂体系中 Li 离子在 b 方向的迁移通道. 根据超胞中 b 轴迁移通道上 Li 离子与稀土离子的距离, 以及超胞中的周期性边界条件, 发现 Li 离子存在 4 条不同的迁移路径, 分别是 $1 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 3$, $3 \rightarrow 4$, $4 \rightarrow 5$, 而 $5 \rightarrow 6$ 与 $3 \rightarrow 4$ 是等价路径, 如图 4 所示.

为了比较稀土掺杂对 LiFePO_4 中 Li 离子迁移的影响, 首先计算了 Li 离子在未掺杂的 $1 \times 3 \times 1$ 的 LiFePO_4 超胞中的迁移能垒. 很明显, 在未掺杂的 LiFePO_4 超胞中 $1 \rightarrow 5$ 包括的 4 条路径是完全等价的, 因此, 只计算了 $1 \rightarrow 2$ 路径上 Li 离子的迁移能垒, 为 0.493 eV, 如图 5 所示, 比 Ouyang 等^[45] 的第一性原理计算结果小了 0.1 eV 左右.

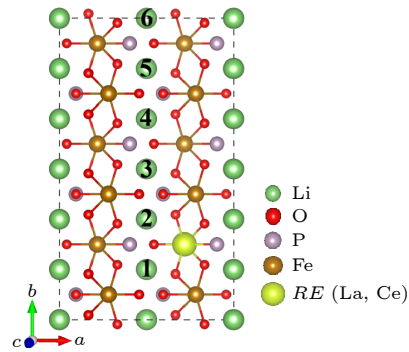


图 4 稀土元素 (La, Ce) 掺杂后的 LiFePO_4 中不同的 Li 离子迁移路径

Fig. 4. Different Li ion migration paths of LiFePO_4 with rare-earth (La, Ce) doping.

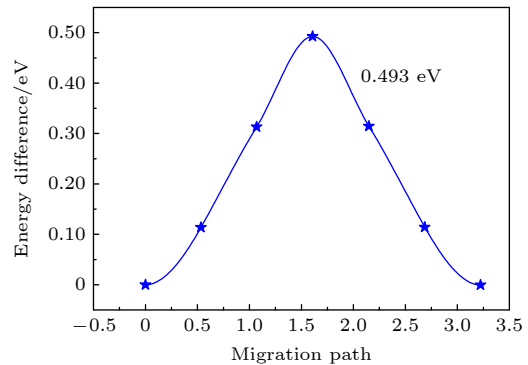


图 5 未稀土掺杂的 LiFePO_4 中 Li 离子迁移的能量分布

Fig. 5. Energy profile of the Li ion migration in LiFePO_4 without rare-earth doping.

对于 Li 离子在 La 和 Ce 掺杂 LiFePO_4 中的迁移, 分别计算了 Li 离子在上述 4 条路径中的迁移能垒, 如图 6 所示. 根据图 6 所示的能垒, 发现 Ce 和 La 掺杂对 LiFePO_4 中 Li 离子的迁移具有极为相似的影响. 与未掺杂相比, 在 La 和 Ce 掺杂体系中, Li 离子在靠近稀土离子时 (1→2) 的迁移能垒都非常大, 分别为 1.429 和 1.255 eV, 是未掺杂的 2 倍多. 我们推断如此大的能垒变化与稀土掺杂之后的局域结构变化大有关. 以 La 掺杂为例, 正如表 2 所列, La 离子掺杂后, LaO_6 八面体中 La—O 平均键长为 2.467 Å, 比未掺杂时的 Fe—O 键长 (2.176 Å) 增加了 13% 左右, 显然会导致 La 离子周围的迁移通道受到压缩, 从而增加 Li 离子在其中的迁移难度. 对于 Ce 掺杂而言, Ce—O 平均键长为 2.401 Å, 要小于 La—O 键长, 表明 Ce 离子周围的迁移通道会略大于 La 离子周围, 所以导致 Ce 掺杂体系中 1→2 路径的能垒要小于 La 掺杂体系. 与 La 和 Ce 近邻的 Li 离子迁移不同, 对于远离 La 和 Ce 离子处 Li 离子的迁移情况, 计算表明, 其迁移能垒范围分别为 0.041—0.276 eV 和 0.061—0.454 eV, 如图 6(a) 和图 6(b) 所示, 与未掺杂体系中 Li 离子的迁移能垒相比, 有了明显的降低. 这仍然是受到 Li 离子迁移通道大小的影响. 根据表 1 所列, 与未掺杂相比, La 和 Ce 掺杂后除了整个晶胞的体积都有所增大外, a 方向的晶格常数也明显增加, 从而拉大了 Li 离子沿 b 方向的迁移空间, 减少了迁移能垒, 使得 Li 离子的迁移更容易发生. 另外, 由于稀土离子掺杂对体系局域结构产生较大的影响, 使局域结构产生畸变, 由此引起势能面的较大波动, 从而导致 Li 离子的迁移能垒变化范围非常大.

从上面的计算结果可知: 一方面, 稀土掺杂整体上可以降低 Li 离子的迁移势垒, 提高迁移速率; 另一方面, 稀土离子的掺入改变了局域结构, 使得周围的势能面起伏更大, 不利于 Li 离子的迁移. 此外, 由图 6 的能垒数据可知, Li 离子在 1—5 的完整迁移路径中, 对应的能量势垒呈现出明显的方向性, 即由靠近稀土离子的 Li 位 (1 或 2 号位) 向远离稀土离子的 Li 位 (3, 4 和 5 号位) 迁移时, 能垒较低, 而远端的 Li 向靠近离稀土离子的方向迁移时, 能垒极大. 由此表明, 稀土掺杂后体系中 Li 离子倾向于向远离稀土离子的方向迁移, 在考虑实际迁移中, Li 离子将会绕过稀土掺杂位而进行迁移.

综上所述, 稀土离子的掺杂对 Li 离子的迁移有着重要的影响, 对于 LiFePO_4 而言, 由于 Li 离子只有沿 b 方向的一维扩散通道, 如果 Li 离子通过稀土离子附近迁移的话, 将会严重影响材料的倍率性能, 因此, 在实际稀土掺杂时, 稀土离子的浓度需要控制在合理范围, 使 Li 离子尽可能向远离稀土离子的方向迁移.

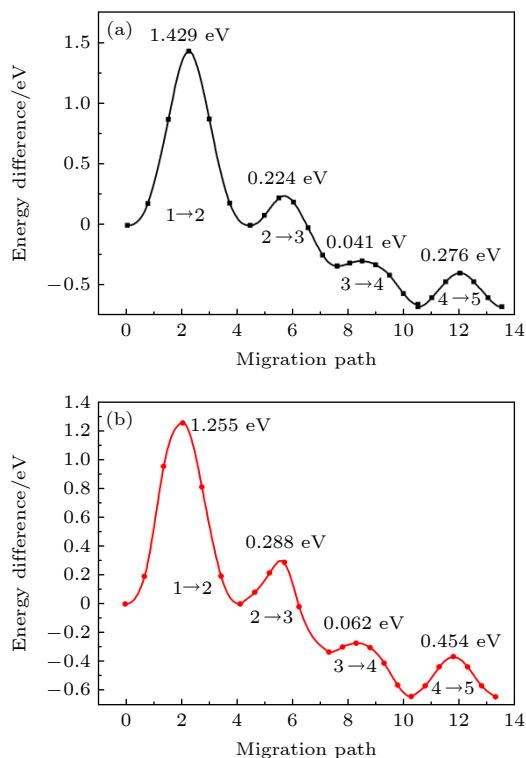


图 6 Li 离子在 La 和 Ce 掺杂 LiFePO_4 中的迁移路径和势垒 (a) La 掺杂; (b) Ce 掺杂

Fig. 6. Diffusion paths and energy barriers of Li ions in La- and Ce-doped LiFePO_4 : (a) La-doped; (b) Ce-doped.

8 结 论

本文采用第一性原理的方法研究了稀土 (La, Ce, Pr) 掺杂的锂离子电池正极材料 LiFePO_4 的结构、脱锂电位和体积变化率、电子结构、力学性质以及离子迁移动力学性质. 结果表明, 我们所考虑的稀土元素掺杂均增加了 LiFePO_4 的晶格常数和晶胞体积, 掺杂后晶格体积的变化与掺杂元素离子半径变化一致. 在脱锂过程中, 稀土掺杂后材料体积变化率明显减小, 材料的循环性能将得到提升, 但能量密度下降. La, Ce, Pr 掺杂使 LiFePO_4 由原来的半导体特性转变为金属特性, 稀土掺杂提高了材料的电子电导率. 稀土掺杂增加了 LiFePO_4

材料的延展性. 从 La 和 Ce 掺杂的 LiFePO_4 中 Li 离子迁移的情况来看, 在远离稀土离子处迁移势垒呈现出不同程度的减小, 而在靠近稀土离子处迁移势垒起伏较大, 特别是在稀土离子最近邻处的 Li 离子迁移势垒明显增大. 与 Ce 掺杂相比, La 掺杂造成的离子迁移势垒的变化程度更大.

参考文献

- [1] Tarascon J M, Armand M 2001 *Nature* **414** 359
- [2] Padhi A K, Nanjundawamy K S, Goodenough J B 1997 *J. Electrochem. Soc.* **144** 1188
- [3] Scrosati B, Garche J 2010 *J. Power Sources* **195** 2419
- [4] Yamada A, Chung S C 2001 *J. Electrochem. Soc.* **148** A960
- [5] Takahashi M, Tobishima S I, Takei K, Sakurai Y 2002 *Solid State Ionics* **148** 283
- [6] Yamada A, Chung S C, Hinokuma K 2001 *J. Electrochem. Soc.* **148** A224
- [7] Huang H, Yin S C, Nazar L F 2001 *Electrochem. Solid-State Lett.* **4** A170
- [8] Chung S Y, Bloking J T, Chiang Y M 2002 *Nat. Mater.* **1** 123
- [9] Chung S Y, Chiang Y M 2003 *Electrochem. Solid-State Lett.* **6** A278
- [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] Wang Z, Sun S, Xia D, Chu W, Zhang S, Wu Z 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 17450
- [12] Thackeray M 2002 *Nat. Mater.* **1** 81
- [13] Jiang B Q, Hu S F, Wang M W, Ouyang X P, Gong Z Y 2011 *Rare Metals* **30** 115
- [14] Ghosh P, Mahanty S, Basu R N 2009 *Electrochim. Acta* **54** 1654
- [15] Sun H B, Chen Y G, Xu C H, Zhu D, Huang L H 2012 *J. Solid State Electrochem.* **16** 1247
- [16] Ding Y H, Zhang P, Jiang Y, Gao D H 2007 *Solid State Ionics* **178** 967
- [17] Zheng L M, Zhong S Y, Xu B, Ouyang C Y 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 138201 (in Chinese) [郑路敏, 钟淑英, 徐波, 欧阳楚英 2019 物理学报 **68** 138201]
- [18] Tian Y W, Kang X X, Liu L Y, Xu C Q, Qu T 2008 *J. Rare Earths* **26** 279
- [19] Luo S H, Tian Y, Li H, Shi K J, Tang Z L, Zhang Z T 2010 *J. Rare Earths* **28** 439
- [20] Needham S A, Wang G X, Liu H K, Drozd V A, Liu R S 2007 *J. Power Sources* **174** 828
- [21] Shi S, Gao J, Liu Y, Zhao Y, Wu Q, Ju W, Ouyang C, Xiao R 2016 *Chin. Phys. B* **25** 018212
- [22] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [23] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [24] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J, Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [25] Anisimov V I, Zaanen J, Andersen O K 1991 *Phys. Rev. B* **44** 943
- [26] Zhou F, Kang K, Maxisch T, Ceder G, Morgan D 2004 *Solid State Commun.* **132** 181
- [27] Li B, Metiu H 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 12234
- [28] Shi S, Tang Y, Ouyang C, Cui L, Xin X, Li P, Zhou W, Zhang H, Lei M, Chen L 2010 *J. Phys. Chem. Solids* **71** 788
- [29] Ning F H, Xu B, Shi J, Wu M S, Hu Y Q, Ouyang C Y 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 18428
- [30] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [31] Henkelman G, Jónsson H 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9978
- [32] He B, Chi S T, Ye A J, Mi P H, Zhang L W, Pu B W, Zou Z Y, Ran Y B, Zhao Q, Wang D, Zhang W Q, Zhao J T, Adams S, Avdeev M, Shi S Q 2020 *Sci. Data* **7** 151
- [33] Streltsov V A, Belokoneva E L, Tsirelson V G, Hansen N K 1993 *Acta Crystallogr., Sect. B* **49** 147
- [34] Xie Y, Yu H T, Yi T F, Zhu Y R 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 4033
- [35] Andersson A S, Kalska B, Hggstrm L, Thomas J O 2000 *Solid State Ionics* **130** 41
- [36] Wang Y, Wang Y, Hosono, E, Wang K Zhou H 2008 *Angew. Chem.* **47** 7461
- [37] 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]
- [38] Maxisch T, Ceder G 2006 *Phys. Rev. B* **73** 174112
- [39] Wu Z, Hao X, Liu X, Meng J 2007 *Phys. Rev. B* **75** 054115
- [40] Hill R 1952 *Proc. Phys. Soc.* **65** 349
- [41] Caravaca M A, Mino J C, Perez V J, Casali R A, Ponce C A 2009 *J. Phys. Condens. Matter* **21** 015501
- [42] Pugh S F 2009 *Philos. Mag.* **45** 823
- [43] Zhuang Y, Zou Z Y, Lu B, Li Y J, Wang D, Avdeev M, Shi S Q 2020 *Chin. Phys. B* **29** 068202
- [44] Morgan D, Van der Ven A, Ceder G 2004 *Electrochem. Solid-State Lett.* **7** A30
- [45] Ouyang C Y, Shi S Q, Wang Z X, Huang X J, Chen L Q 2004 *Phys. Rev. B* **69** 104303

First-principles study of properties of rare-earth-doped LiFePO_4 *

Zhong Shu-Lin Qiu Jia-Hao Luo Wen-Wei Wu Mu-Sheng[†]*(College of Physics and Communication Electronics, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China)*

(Received 30 January 2021; revised manuscript received 6 March 2021)

Abstract

Doping is one of the most important methods to improve the electronic conductivity and modify its electrochemical performance of LiFePO_4 . Rare earth elements have become an effective selection for doping modification due to their high electronic charges, large ion radii and strong self-polarization ability. In this work, we study the structural, electronic and ionic diffusion properties of LiFePO_4 with rare earth (RE) doping (La, Ce, Pr) by using first-principles calculation based on density functional theory. The calculated results show that the lattice constant and cell volume of LiFePO_4 increase to a different degree after RE doping. In the delithiation process, the volume change rate of the material after RE doping is significantly reduced, indicating the cycle performance of the material is improved, on the other hand, the energy density is reduced. The calculated density of states suggests that RE-doped LiFePO_4 exhibits metallic characteristics, which is different from the undoped one with semiconductor characteristics. As a result, the RE-doping can increase the electronic conductivity of the material. The calculation of elastic modulus demonstrates the increase of ductility for RE-doped LiFePO_4 , and it can be predicted that the cycle performance and the rate performance of the RE-doped battery have great improvement. In addition, La and Ce doped LiFePO_4 materials exhibit that the complex energy barrier can change during the Li ion migration, and the migration barriers vary considerably, depending on different paths, which is related to the variation of potential energy surface caused by the doping of rare-earth elements. The Li-ions are far from the RE ions, the migration barriers are obviously lower than the undoped one, while the Li-ions are closest to RE ions, the migration barriers increase essentially. Compared with Ce doping, the change of the Li-ion migration barrier caused by La doping is great, indicating that RE ion doping has a greater influence on the local structure of the system.

Keywords: first-principles calculations, rare-earth doped, lithium-ion battery, LiFePO_4 **PACS:** 82.47.Aa, 71.15.Mb, 76.30.Kg**DOI:** 10.7498/aps.70.20210227

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12064014, 12064015), the Natural Science Foundation of Jiangxi Province, China (Grant No. 20192BAB202004), and the Open fund of Fujian Provincial Innovation Laboratory of Energy Devices, China (Grant No. 21C-OP-202005).

[†] Corresponding author. E-mail: smwu@jxnu.edu.cn