

# 锂离子电池正极材料 $\text{Li}_2\text{FeO}_2$ 的电子结构性质和 Li 扩散\*

林传金<sup>1)2)</sup> 郑锋<sup>2)</sup> 朱梓忠<sup>2)†</sup>

1) (闽南师范大学物理与信息工程学院, 漳州 363000)

2) (厦门大学物理科学与技术学院, 九江研究院, 厦门 361005)

(2019年2月19日收到; 2019年5月26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锂离子电池正极材料  $\text{Immm-Li}_2\text{FeO}_2$  的声子谱、电子结构性质和 Li 扩散系数并与  $\text{Li}_2\text{MO}_2$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) 材料进行对比. 计算结果显示,  $\text{Immm-Li}_2\text{FeO}_2$  材料具有结构稳定性, 计算结果呈铁磁性, 能带结构具有半金属的特征. Fe 离子外层 d 电子呈低自旋态, 自旋极化  $P = 8.01\%$ . 利用分波态密度分析了自旋向上和自旋向下的电子能带结构. 此外, 采用微弹性带方法计算了各个方向上 Li 扩散的势垒, 结果表明 Li 离子比较容易先进行  $c$  轴方向的迁移, 迁移势垒为 0.1 eV; 然后再沿  $ab$  轴方向迁移, 迁移势垒为 0.21 eV, 而沿  $a$  轴方向迁移的势垒为 0.39 eV. 这些势垒值比其他的  $\text{Li}_2\text{MO}_2$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) 材料中的势垒值小, 也比其他 Fe 基 Li 离子电池正极材料中的势垒值更低, 意味着  $\text{Li}_2\text{FeO}_2$  中的 Li 离子将有更高的扩散系数, 这对  $\text{Li}_2\text{FeO}_2$  作为正极材料具有重要的意义.

**关键词:**  $\text{Immm-Li}_2\text{FeO}_2$ , 电子结构, Li 扩散, 第一性原理

**PACS:** 72.80.Ga, 73.20.At, 71.15.Nc, 71.20.Be

**DOI:** 10.7498/aps.68.20190213

## 1 引言

目前, Li 离子电池已经在便携式电子设备上得到了广泛的应用<sup>[1]</sup>. 但是, 在把锂离子电池用到全电动汽车上时, 能量密度和安全性成为制约电动汽车电池发展的重要因素<sup>[2]</sup>. 全固态锂离子电池的发展是一个重要方向<sup>[3,4]</sup>. 为了开发全固态锂离子电池, 就要求电极材料具有较高的能量密度和锂离子导电性. 现阶段, 对锂离子导电性的研究具有重要的意义. 在过渡金属中, Fe 在自然界中非常丰富并且无毒, 所以 Fe 基锂离子电池一直是研究的热点, 主要涉及以下几个体系:  $\text{LiFeO}_2$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  等<sup>[5]</sup>. 相对而言,  $\text{LiFeO}_2$  具有更小的分子量, 理论上可以获得更高的比容量. 鉴于岩盐结

构的  $\text{LiCoO}_2$  具有优秀的电化学性能, 具有相似结构的  $\text{LiFeO}_2$  也受到广泛的关注<sup>[6]</sup>. 目前实验上能合成的  $\text{LiFeO}_2$  多达 10 种晶型, 但是电化学实验结果表明它们的实际容量都不是很高. 为了提高它们的电化学性能, 还必须采用掺杂或纳米化等手段<sup>[7]</sup>. 另外, 为了进一步提高  $\text{LiFeO}_2$  类材料的比容量, 基于  $\text{LiFeO}_2$  体系, 可以构造  $\text{Li}_2\text{FeO}_2$  分子式的材料. 由于  $\text{Li}_2\text{FeO}_2$  分子式比  $\text{LiFeO}_2$  多一个 Li, 可以增加每分子的含 Li 量, 因此就增加了每个分子可脱嵌 Li 的量, 理论上就可以大幅度地增加比容量. 在合成的  $\text{Immm}$  结构的  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ <sup>[8,9]</sup>,  $\text{Li}_2\text{NiO}_2$ <sup>[10-12]</sup> 和  $\text{Li}_2\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ <sup>[13]</sup> 材料中发现, 此类材料不仅具有较高的比容量, 而且有更低的 Li 离子扩散势垒. 目前关于  $\text{Immm}$  结构的  $\text{Li}_2\text{FeO}_2$  在实验上还没有相关的报道. 本文从理论上研究这

\* 国家重点研发计划 (批准号: 2016YFA0202601) 和福建省中青年教育科研项目 (科技类, 批准号: JT180302) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [zzhu@xmu.edu.cn](mailto:zzhu@xmu.edu.cn)

种材料不仅可以进一步丰富对此类材料性质的认识, 而且对这类材料的探索及材料性质的预测具有重要的意义.

## 2 计算方法

本文的计算基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 的第一性原理方法, 采用 VASP 程序包, 交换关联能采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA)<sup>[14]</sup>, 采用了 Perdew-Burke-Ernzerhof 表达式<sup>[15]</sup>. 电子与离子间的相互作用使用投影缀加波 (projected augmented wave, PAW) 方法来描述<sup>[16]</sup>. 电子波函数用平面波基组展开, 平面波截断动能为 500 eV. 系统总能量的收敛标准为  $1 \times 10^{-5}$  eV/atom. 结构优化和电子结构计算时的布里渊区积分采用了 Monkhorst-Pack 方法<sup>[17]</sup>, 使用了  $8 \times 8 \times 8$  以  $\Gamma$  为中心的特殊  $k$  网格点. 用 DFT +  $U$ <sup>[18]</sup> 的方法处理电子有局域化特征的铁离子的 d 电子, 等效势  $U_{\text{eff}}$  的值取 4.3 eV<sup>[19]</sup>. 计算 Li 离子的迁移路径和迁移势垒时, 运用 CI-NEB (climbing image nudged elastic band method) 方法<sup>[20]</sup> 进行计算. 为了避免由于采取了周期性条件使得迁移的锂离子之间存在相互作用, NEB 计算采用了  $3 \times 3 \times 1$  的超原胞 (包含 18 个  $\text{Li}_2\text{FeO}_2$  分子式单元), 采用这样的超晶胞可以使相邻原胞的迁移锂离子间的距离保持在 8 Å 以上, 并且在所有的迁移势垒计算时都可以采用单个锂空位的条件, 即保持 35 个 Li 和一个空位的比例浓度, 因此能保证计算的准确性. 对于超晶胞的计算, 布里渊区积分采用了 Monkhorst-Pack 方法产生的  $2 \times 2 \times 2$  以  $\Gamma$  为中心的特殊  $k$  网格点. 关于体系中含有过渡金属 d 电子时扩散势垒的计算, Morgan 等<sup>[21]</sup> 对 Li 扩散势垒的计算认为, GGA +  $U$  方法在计算锂离子迁移势垒时会高估离子的迁移势垒 (掺入了电子迁移的势垒). 如果只采用 GGA 的方式, 电子将会是更加非定域的<sup>[22]</sup>, 从而减少电子-空穴相互作用对跃迁势垒计算的影响, 本文的计算结果也符合他们的分析. 关于 d 电子的计算是否加  $U$  应根据具体的情况来定, 如 Zhao 等<sup>[23-25]</sup> 在处理 Pb 基钙钛矿时只用了 GGA 处理 d 电子就可以得到比较好的结果. 本文也采用 GGA 近似计算  $\text{Li}_2\text{MO}_2$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) 的不同路径的扩散势垒. 但是为了对比

GGA 和 GGA +  $U$  对迁移势垒的影响, 我们在同样精度条件下分别计算了  $\text{Li}_2\text{NiO}_2$  在不同迁移路径下的扩散势垒, 如表 1 所列. 从表 1 可以看出, 采用 GGA +  $U$  计算的扩散势垒比 GGA 结果大一些.

表 1 GGA 和 GGA +  $U$  下  $\text{Li}_2\text{NiO}_2$  的扩散势垒  
Table 1.  $\text{Li}_2\text{NiO}_2$  diffusion barriers under GGA and GGA +  $U$ .

	跃迁路径			
	Path A	Path AB	Path C	
$\text{Li}_2\text{NiO}_2$ 迁移势垒/eV	GGA	0.40	0.41	0.69
	GGA + $U$	0.46	0.41	0.89

## 3 结果与讨论

本文讨论的  $\text{Li}_2\text{FeO}_2$  材料属于斜方晶系, 空间群为  $Immm$ , 标记为  $Immm\text{-Li}_2\text{FeO}_2$ . 电子结构和电荷密度计算时采用了  $\text{Li}_2\text{FeO}_2$  原胞, 但是在计算 Li 离子的迁移路径和迁移势垒时, 采用了  $3 \times 3 \times 1$  的  $\text{Li}_2\text{FeO}_2$  超原胞 (包含了 18 个  $\text{Li}_2\text{FeO}_2$  的分子式单元), 如图 1 所示, 采用这样的超原胞可以使相邻周期内的迁移的锂离子间距离保持在 8 Å 以上. 图 1 的结构和对称性显示, 沿  $c$  轴方向, O 原子呈 4 边形非紧密排列, 排列形成的 O 原子面沿  $c$  轴方向呈 AABBB... 堆积. Fe 原子位于 O 原子构成的 AA 或 BB 面之间, 而且 Fe 周围 2 个氧在上另 2 个氧在下面组成 O 原子的正方形, Fe 就在其中心处, 也在相邻的 AB 或 BA 之间. Li 占据 O 四面体的中心, 形成  $\text{FeO}_4$  正方形与  $\text{LiO}_4$  四面体沿  $c$  轴方向层状交替排列.

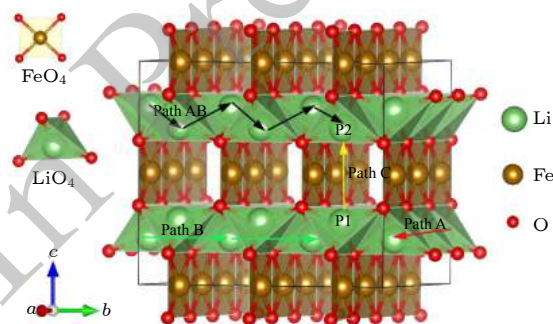


图 1  $Immm\text{-Li}_2\text{FeO}_2$  的  $3 \times 3 \times 1$  超原胞及 Li 迁移路径示意图

Fig. 1. The  $3 \times 3 \times 1$  supercell and the Li migration paths of  $Immm\text{-Li}_2\text{FeO}_2$ .

由于目前还没有实验合成  $Immm\text{-Li}_2\text{FeO}_2$  材料的报道, 可以先通过理论计算预测此种材料的结构稳定性. 计算了  $Immm\text{-Li}_2\text{FeO}_2$  的声子谱, 如图 2 所示. 可以看出, 声子谱没有存在虚频, 由此可预测  $Immm\text{-Li}_2\text{FeO}_2$  结构是稳定的, 在未来的实验中有可能合成.

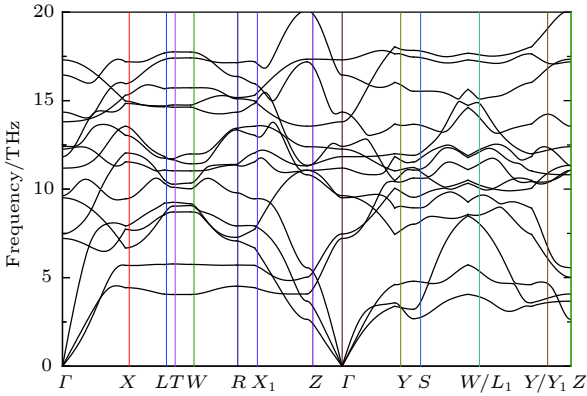


图 2  $Immm\text{-Li}_2\text{FeO}_2$  的声子谱  
Fig. 2. Phonon-dispersions of  $Immm\text{-Li}_2\text{FeO}_2$ .

不仅对晶胞结构参数进行了优化, 而且对晶胞内的原子位置也进行了充分的弛豫. 计算得到的结构参数如表 2 所列, 与计算得到的同样结构的  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ <sup>[9]</sup> 和  $\text{Li}_2\text{NiO}_2$ <sup>[11]</sup> 对比,  $\text{Li}_2\text{FeO}_2$  中的  $\text{Fe}^{2+}$  半径 (0.77 Å) 大于  $\text{Cu}^{2+}$  的半径 (0.71 Å) 而且大于  $\text{Ni}^{2+}$  的半径 (0.69 Å)<sup>[26]</sup>. 三种金属离子  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  均与 O 配位形成正方形结构. 同样的配位场与相同的离子价态下, 离子的半径越大, 所对应的晶胞体积越大. 从表 2 可以看出, 本文计算的结果符合这个规律. 通过计算的键长发现,  $\text{Fe-O}$  键长均为 2.010 Å ( $\text{Fe}$  与 O 组成  $\text{FeO}_4$  正方形), 而  $\text{Li-O}$  有两种键长, 与  $\text{Fe}$  原子正对的  $\text{Li}$  所对应的  $\text{Li-O}$  键长为 2.016 Å, 大于与  $\text{Fe}$  不正对的  $\text{Li}$  的  $\text{Li-O}$  键长 (1.954 Å). 这是因为  $\text{Li}$  与 O 组成  $\text{LiO}_4$  四面体结构, 沿  $c$  轴方向, 其中 2 个 O 在 A 面, 2 个 O 在 B 面, 所以形成了不等长的  $\text{Li-O}$  键.

为了了解  $Immm\text{-Li}_2\text{FeO}_2$  材料中电子排布以及电子成键的特征, 图 3 和图 4 给出了 (111) 面的总电荷密度以及差分电荷密度的分布情况. 差分电荷密度定义为:  $\Delta\rho(r) = \rho(r) - \sum \rho_{\text{atom}}(r - R_{\mu})$ , 其中  $\rho(r)$  是体系的总电荷密度,  $\sum \rho_{\text{atom}}(r - R_{\mu})$  是体系中所有独立原子电荷密度的叠加. 从图 3 可以看出,  $Immm\text{-Li}_2\text{FeO}_2$  材料的键合特征表现为离子性和共价性的混合, 而且离子性给出了成键的主要部分 (电荷的球形分布体现了离子性, 而偏离球形分布的部分体现了共价性). 从图 4 可以看出,  $\text{Fe-O}$  间的电荷转移比较明显 (O 明显得到电子), 而且  $\text{Fe}$  周围电荷密度重新分布的情形非常明显. 这也再次体现了该材料中电子键合的主要特点是离子性和共价性的混合. 图 4 也显示了  $\text{Li}$  上的电子完全消失, 这与我们的预期是一致的.

由于铁基材料经常呈现铁磁或反铁磁性, 因此首先计算了铁磁和反铁磁情况下  $Immm\text{-Li}_2\text{FeO}_2$  材料的总能. 计算结果显示, 铁磁情况下  $\text{Li}_2\text{FeO}_2$  的总能略低于反铁磁情况下的总能, 因此在余下的对  $\text{Li}_2\text{FeO}_2$  材料的计算中均只考虑铁磁的情况 (考虑了自旋极化效应). 根据晶体场理论, 平面正方形配位的  $\text{Fe}^{2+}$  离子的 d 电子能级将分裂为 (能量由高到低)  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_z^2$  和 2 度简并的  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  能级.  $Immm\text{-Li}_2\text{FeO}_2$  材料中为二价铁  $\text{Fe}^{2+}$ , 有 6 个未饱和的 3d 电子, 铁离子的核外电子排布有高自旋、低自旋和非自旋 3 种排布方式. 由洪德理论可知, 铁离子  $\text{Fe}^{2+}$  核外的 6 个 d 电子在高自旋的分布中有 5 个电子先分别排布 5 个分裂轨道的自旋向上的能级, 而另一个则填在  $d_{xz}$  或  $d_{yz}$  轨道的自旋向下的能级, 此时  $\text{Fe}^{2+}$  的磁矩为 +4 (单位为  $\mu_B$ , 下同); 在低自旋情况下, 4 个电子先填满  $d_{xz}$  和  $d_{yz}$  轨道, 另 2 个电子分别排布在  $d_z^2$  和  $d_{xy}$  的自旋向上的能级上, 此时  $\text{Fe}^{2+}$  的磁矩为 +2; 非自旋情况下, 6 个电子填满  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  和  $d_z^2$  的自旋向上和向下轨道, 此时  $\text{Fe}^{2+}$  的磁矩为 0. 关于晶体配位场作用下,

表 2  $Immm\text{-Li}_2\text{FeO}_2$  的结构参数与键长  
Table 2. Structural parameters and the bond lengths of  $Immm\text{-Li}_2\text{FeO}_2$ .

	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	Bond length/Å		
				$\text{Fe-O}$	$\text{Li-O}_A$	$\text{Li-O}_B$
$\text{Li}_2\text{FeO}_2$	2.923	3.713	9.514	2.010	2.016	1.954
$\text{Li}_2\text{NiO}_2$ <sup>[11]</sup>	2.808	3.803	8.936	—	—	—
$\text{Li}_2\text{CuO}_2$ <sup>[9]</sup>	2.789	3.662	9.573	—	—	—

过渡金属离子 d 电子不同自旋态的讨论与计算已经有一定的报道<sup>[27]</sup>, 本文采用同样的方法, 表 3 列出了这 3 种电子组态情况下的磁矩和总能, 计算得到的高自旋情况下 Fe<sup>2+</sup>的磁矩为 3.923, 低自旋情况下 Fe<sup>2+</sup>的磁矩为 2.014, 计算的结果与上面的

分析相符. 从计算的总结合能结果可以看出, 高自旋与低自旋情况下 Li<sub>2</sub>FeO<sub>2</sub> 材料的总能较低, 而且低自旋情况下的能量最低 (比高自旋的能量还低 0.063 eV). 鉴于低自旋组态具有最低的总能, 电子结构的计算将采用低自旋的电子排布.

图 5(a) 和图 5(b) 分别给出了计算得到的 Li<sub>2</sub>FeO<sub>2</sub> 材料的自旋向上和自旋向下的能带结构图, 图 6 是计算得到的 Li<sub>2</sub>FeO<sub>2</sub> 材料的总态密度图以及 O<sub>2s</sub>, O<sub>2p</sub> 轨道和 Fe<sub>4s</sub>, Fe<sub>3d</sub> 轨道的自旋向上和自旋向下的分波态密度图. Li<sup>+</sup>处于离子状态, 电子态密度很小, 故没有给出. 通过能带结构图可以看出, *Immm*-Li<sub>2</sub>FeO<sub>2</sub> 材料具有“半金属”的特征 (half-metal, 下面进一步讨论). 从分波态密度图可以看出, 自旋向上能带的价带顶主要由 O<sub>2p</sub> 和 Fe<sub>3d</sub> 所贡献, 导带底则主要由 Fe<sub>3d</sub>, O<sub>2p</sub> 和 O<sub>2s</sub> 所贡献. 另一方面, 计算结果也显示, 自旋向下能带的费米面附近的态并非全部是 d-电子态, 而是 Fe-3d 电子和 O-2p 电子的杂化态. d<sub>z<sup>2</sup></sub>, d<sub>xy</sub> 的能带是

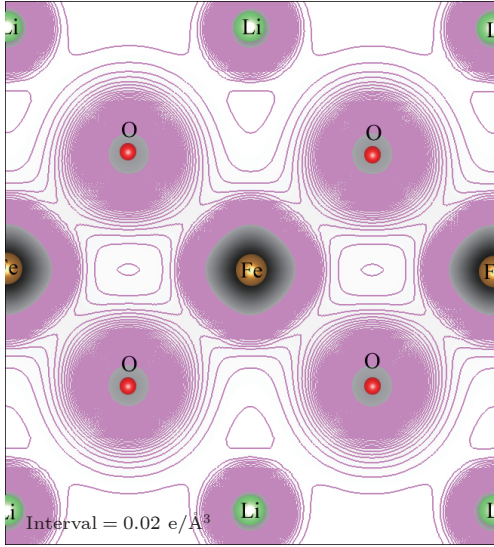


图 3 Li<sub>2</sub>FeO<sub>2</sub> (111) 面的总电荷密度图  
Fig. 3. Total charge densities of Li<sub>2</sub>FeO<sub>2</sub> (111).

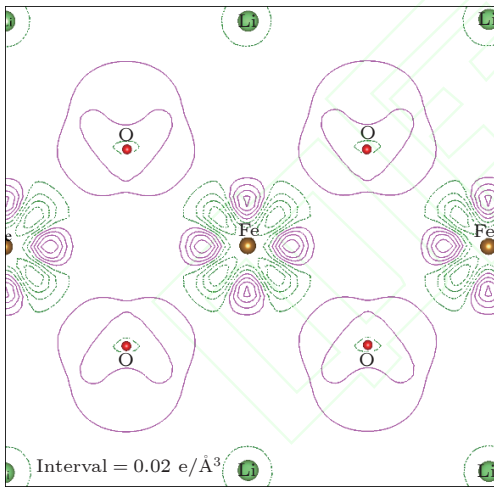
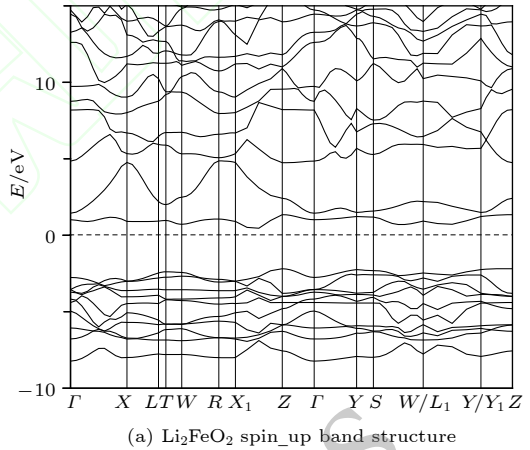


图 4 Li<sub>2</sub>FeO<sub>2</sub> (111) 面的差分电荷密度图  
Fig. 4. Deformation charge densities of Li<sub>2</sub>FeO<sub>2</sub> (111).

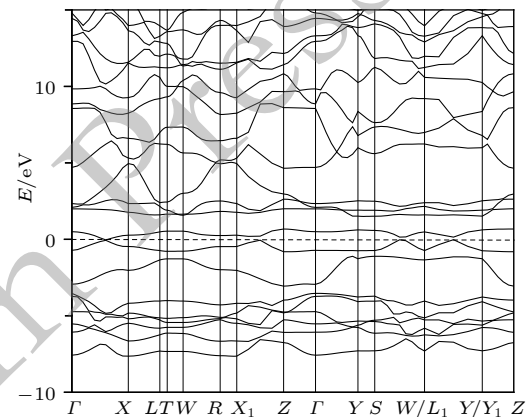
表 3 不同电子自旋组态的 Li<sub>2</sub>FeO<sub>2</sub> 的总结合能与 Fe<sup>2+</sup>磁矩

Table 3. Total cohesive energies and magnetic moments under different spin configurations of Li<sub>2</sub>FeO<sub>2</sub>.

电子自旋组态	Li <sub>2</sub> FeO <sub>2</sub> 结合能(eV/分子式)	Fe <sup>2+</sup> 磁矩/ $\mu_B$
高自旋	-3.29	3.92
低自旋	-3.30	2.01
非自旋	-3.22	0



(a) Li<sub>2</sub>FeO<sub>2</sub> spin\_up band structure



(b) Li<sub>2</sub>FeO<sub>2</sub> spin\_down band structure

图 5 Li<sub>2</sub>FeO<sub>2</sub> 自旋向上 (a) 和自旋向下 (b) 的能带结构图  
Fig. 5. (a) Spin-up and (b) spin-down band structures of Li<sub>2</sub>FeO<sub>2</sub>.

小部分被占据的, 而  $2p_y, 2p_z$  的能带则是小部分非占据的, 从而使得自旋向下的能带是金属性的, 也最终导致低自旋态的  $\text{Li}_2\text{FeO}_2$  是半金属性的 (即 half-metal).

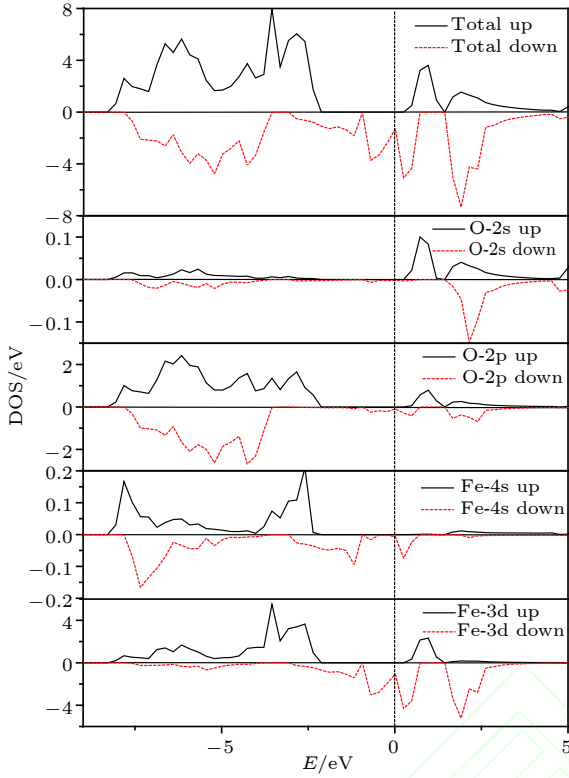


图 6  $\text{Li}_2\text{FeO}_2$  的总态密度和 O, Fe 的分波态密度图  
Fig. 6. Total density of states (DOS) of  $\text{Li}_2\text{FeO}_2$  and partial density of states of O and Fe.

对比自旋向上和自旋向下的能带结构图可以发现,  $\text{Immm-Li}_2\text{FeO}_2$  材料呈现半金属的特征. 这是因为自旋向上的能带存在带隙, 表明自旋向上的  $\text{Li}_2\text{FeO}_2$  呈现半导体属性, 而自旋向下的能带图中费米能级穿过能带, 表明此时的  $\text{Li}_2\text{FeO}_2$  呈现金属的性质, 从而使得  $\text{Immm-Li}_2\text{FeO}_2$  有 half-metal 的特质 (区别于 semi-metal 时的半金属特征). 从磁学的角度, 可以使用费米能级上自旋向上的状态密度 ( $N_\uparrow(E_F)$ ) 与自旋向下的状态密度 ( $N_\downarrow(E_F)$ ) 的差来表征材料的自旋极化程度, 即自旋极化率  $P = \frac{N_\uparrow(E_F) - N_\downarrow(E_F)}{N_\uparrow(E_F) + N_\downarrow(E_F)}$  [28]. 通过对  $\text{Li}_2\text{FeO}_2$  电子结构的计算,  $\text{Li}_2\text{FeO}_2$  自旋极化率  $P = 8.01\%$ , 说明  $\text{Li}_2\text{FeO}_2$  呈现出比较弱的自旋极化. 但是对比半导体性的正极材料,  $\text{Li}_2\text{FeO}_2$  材料还是有更好的电导率.

为了研究锂离子  $\text{Li}^+$  在  $\text{Immm-Li}_2\text{FeO}_2$  材料

中的扩散情况, 使用 CI-NEB 方法 [20] 对几条  $\text{Li}^+$  的迁移路径进行了计算. 图 1 中标出了  $\text{Li}^+$  分别沿  $a, b, c$  方向和  $ab$  对角方向的 4 条可能的扩散路径.  
1) Path A:  $\text{Li}^+$  沿图 1 中  $a$  轴方向迁移的路径.  
2) Path B:  $\text{Li}^+$  沿图 1 中  $b$  轴方向迁移的路径.  $\text{Li}^+$  离子沿此方向迁移时, 需要从一个 O 原子的四面体中心迁移到下一个四面体的中心. 沿这个方向扩散还要直接跨过  $\text{FeO}_4$  面, 所以  $\text{Li}^+$  的迁移将受到 Fe 离子较强的排斥作用. Kang 等 [11] 在研究  $\text{Li}_2\text{NiO}_2$  中  $\text{Li}^+$  离子沿此路径迁移时, 发现势垒高度是沿  $a$  轴迁移的势垒大小的 5 倍多, 因此他们认为  $\text{Li}^+$  离子沿这条路径迁移是不可能的. 对此, 本文没有计算沿此方向路径的迁移.  
3) Path C: 沿图 1 中  $c$  轴方向迁移的路径.  
4) Path AB: 沿  $ab$  轴对角方向迁移的路径. 此路径中,  $\text{Li}^+$  离子沿  $ab$  轴方向迁移,  $\text{Li}^+$  离子从一个四面体中心跳到相邻的锂空位四面体中心.

根据以上分析, 选择了 3 条 Li 离子可能扩散的路径 (path A, path AB, path C) 进行计算. 除了考虑  $\text{Immm-Li}_2\text{FeO}_2$  材料, 还对比研究了同样的  $\text{Immm}$  结构的其他过渡金属正极材料  $\text{Li}_2\text{MO}_2$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ), 对这 4 种材料进行的 Li 离子扩散势垒的计算结果如表 4 和图 7 所示. 可以看出,  $\text{Li}_2\text{FeO}_2$  在所有这些体系中, 在各扩散路径上都有最小的跃迁势垒.

表 4 不同跃迁路径的  $\text{Li}_2\text{MO}_2$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) 的跃迁势垒与跃迁步长  
Table 4. Energy barriers and distance for different  $\text{Li}^+$  migration paths in  $\text{Li}_2\text{FeO}_2$ .

		$\text{Li}_2\text{FeO}_2$	$\text{Li}_2\text{CoO}_2$	$\text{Li}_2\text{NiO}_2$	$\text{Li}_2\text{CuO}_2$
Path A	跃迁势垒/eV	0.39	0.45	0.40	0.61
	跃迁步长/Å	3.60	2.98	2.98	3.32
Path AB	跃迁势垒/eV	0.21	0.43	0.41	0.36
	跃迁步长/Å	3.04	2.76	2.70	2.84
Path C	跃迁势垒/eV	0.10	0.51	0.69	0.78

图 7(a) 是计算得到的迁移路径和相应的势垒图. 从图 7(a) 可知,  $\text{Li}_2\text{FeO}_2$  材料中  $\text{Li}^+$  离子沿 Path A 迁移到下一个 Li 空位时, 其迁移势垒为 0.39 eV, 迁移步长为 3.60 Å. 沿  $ab$  轴的对角方向迁移时, 计算的迁移路径和势垒的关系如图 7(b) 所示. 从图 7(b) 可以看出, 沿此方向 (Path

AB) 迁移时, 迁移势垒为 0.21 eV, 迁移步长为 3.04 Å. 当沿 *c* 轴方向迁移时 (Path C), 虽然 Li<sup>+</sup> 离子无法穿过 Fe<sup>2+</sup> 层并且一直沿 *c* 轴方向迁移, 但是 Li<sup>+</sup> 离子还是有可能先从初态 P1 位置迁移到对面的末态 P2 位置, 然后再沿其他方向迁移, 因此也有必要计算沿 *c* 轴方向 Li 层之间的 Li<sup>+</sup> 离子迁移, 图 7(c) 就是计算所得的迁移路径与势垒

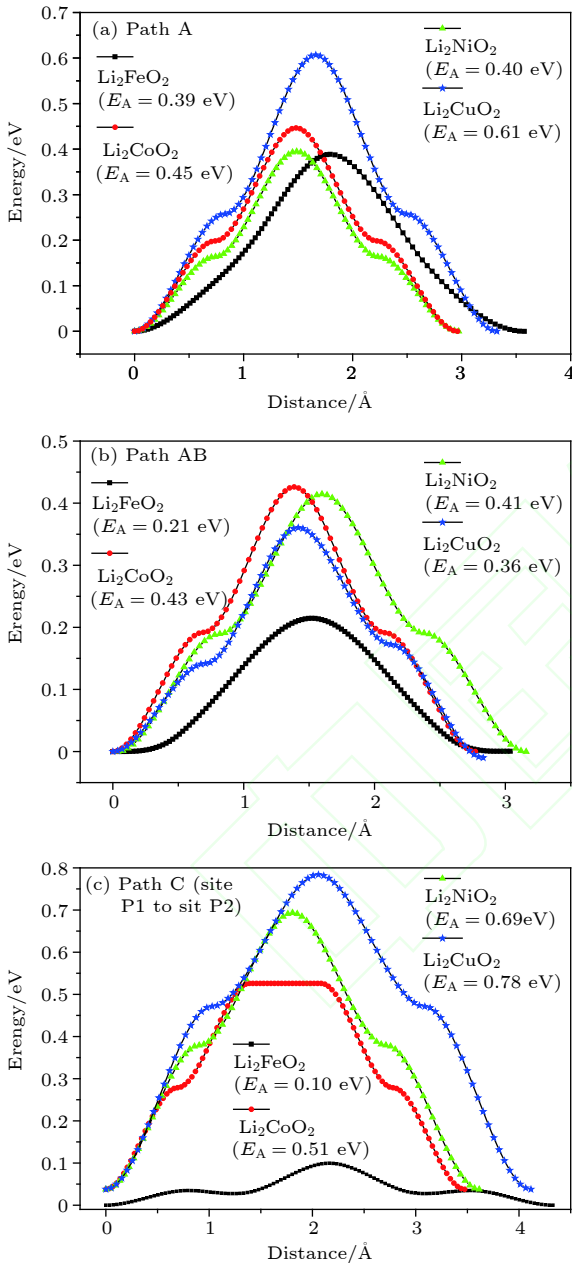


图 7  $\text{Li}_2\text{MO}_2$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) 中  $\text{Li}^+$  离子不同迁移路径的势垒 (a) Path A; (b) path AB; (c) path C (P1—P2)

Fig. 7. Energy barriers for different  $\text{Li}^+$  migration paths in  $\text{Li}_2\text{MO}_2$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ): (a) Path A; (b) path AB; (c) path C (P1—P2).

高度的关系, 即势垒为 0.1 eV, 跃迁步长为 4.32 Å. 综上所述, 对于 *Immm*- $\text{Li}_2\text{FeO}_2$  材料, 沿 *c* 轴方向相邻的  $\text{LiO}_4$  层之间的 Li 离子迁移具有最小的迁移势垒. 虽然  $\text{Li}^+$  离子很容易在此相邻的层间迁移, 但是继续沿 *c* 轴方向的迁移将遭遇  $\text{FeO}_4$  层,  $\text{Li}^+$  离子就无法继续沿 *c* 轴扩散. 由于沿 *ab* 轴对角方向的扩散势垒 (0.21 eV) 小于沿 *a* 轴方向的势垒 (0.39 eV), 所以沿 *ab* 轴对角方向的扩散是最容易发生的  $\text{Li}^+$  离子迁移. 这个结果与文献 [9, 11] 研究的  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  和  $\text{Li}_2\text{NiO}_2$  对应的  $\text{Li}^+$  离子迁移的情况相一致. 本文中, 即便是锂离子扩散路径上的最大  $\text{Li}^+$  离子迁移势垒 (0.39 eV), 也比已有的 Fe 基  $\text{Li}^+$  离子正极材料  $\text{Li}_2\text{FePO}_4$  [29,30] 和  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  [31] 具有更低的扩散势垒. 这意味着  $\text{Li}_2\text{FeO}_2$  中的  $\text{Li}^+$  离子将有更高的扩散系数, 这对于  $\text{Li}_2\text{FeO}_2$  材料作为正极材料具有重要的意义. 利用  $\text{Li}^+$  离子沿某一路径的迁移步长和所遇到的迁移势垒, 可以估算出  $\text{Li}^+$  离子沿该路径的扩散系数:  $D = d^2 v \cdot \exp(-E_A/k_B T)$  [32,33], 式中  $d$  为迁移的距离,  $v$  为尝试频率 (即晶格振动的频率, 一般可取为  $10^{13}$  Hz),  $E_A$  为势垒高度,  $k_B$  为玻尔兹曼常数,  $T$  为温度. 根据本文计算结果, 可以算出  $\text{Li}^+$  离子分别沿 *ab* 轴对角方向和沿 *a* 轴方向迁移时的扩散系数随温度的变化, 结果如图 8 所示. 从图 8 可以看出,  $\text{Li}^+$  离子沿 *ab* 轴对角方向的扩散系数远大于沿 *a* 轴方向

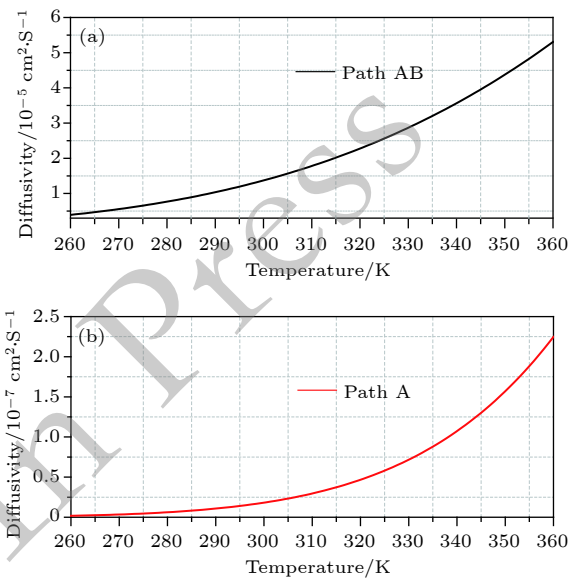


图 8  $\text{Li}_2\text{FeO}_2$  中 (a) path AB 和 (b) path A 方向  $\text{Li}^+$  离子扩散系数随温度的变化

Fig. 8. Temperature dependence of Li ion diffusion coefficients along (a) path AB and (b) path A in  $\text{Li}_2\text{FeO}_2$ .

的扩散系数 (因为沿  $a$  轴方向迁移的势垒大于沿  $ab$  轴对角方向的迁移势垒). 室温附近 (300 K), 沿  $ab$  轴对角方向的扩散系数约为  $1.34 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ , 而沿  $a$  轴方向的扩散系数则只有  $1.81 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ . 随着温度的增加, 扩散系数的增加有一定的“增速”, 但是增加的并不是很大.

## 4 结 论

本文采用基于 DFT 的第一性原理方法计算了锂离子电池正极材料  $\text{Li}_2\text{FeO}_2$  的声子谱、电子结构和  $\text{Li}^+$  离子的迁移路径及扩散系数, 并与其他同样结构的  $\text{Li}_2\text{CoO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{NiO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  进行了对比. 结果发现,  $\text{Immm-Li}_2\text{FeO}_2$  材料具有结构稳定性, 呈铁磁性,  $\text{Fe}^{2+}$  外层  $d$  电子更容易处于低自旋态, 自旋极化  $P = 8.01\%$ . 从能带结构可以看出,  $\text{Immm-Li}_2\text{FeO}_2$  具有“半金属”材料的特征, 计算的自旋向上的能带表现为间接带隙的半导体, 带隙为 2.61 eV, 自旋向下的能带表现出金属特性. 假设  $\text{Li}^+$  离子沿最近邻的空位进行扩散, 我们计算并分析了 4 条  $\text{Li}^+$  离子迁移路径的扩散势垒, 结果显示:  $\text{Li}^+$  离子在  $c$  轴方向  $\text{Li}$  层之间的迁移具有最小的势垒, 迁移势垒为 0.1 eV; 沿  $ab$  轴方向迁移的势垒为 0.21 eV; 而沿  $a$  轴方向迁移的势垒为 0.39 eV. 这些势垒比  $\text{Li}_2\text{CoO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{NiO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  材料中计算的势垒小, 也比已有报道的其他 Fe 基  $\text{Li}^+$  离子正极材料的  $\text{Li}$  迁移势垒更低, 意味着对  $\text{Immm-Li}_2\text{FeO}_2$  材料的研究具有重要的意义. 此外, 沿 Path AB 路径的扩散系数约为  $1.34 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ , 远远大于沿 Path A 路径的扩散系数, 约为  $1.81 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

## 参考文献

[1] Goodenough J B, Park K S 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 1167  
 [2] Goodenough J B, Kim Y 2010 *Chem. Mater.* **22** 587  
 [3] Xu L, Tang S, Cheng Y, Wang K, Liang J, Liu C, Cao Y C, Wei F, Mai L Q 2018 *Joule* **2** 1991

[4] Goodenough J B 2018 *Nature Electron.* **1** 204  
 [5] Yamada A 2014 *Mater. Res. Soc.* **39** 423  
 [6] Robert A, Daniel W T, Fabio L M, Novak P, Bruce P G 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 3554  
 [7] Guo S P, Ma Z, Li J C, Xue H G 2017 *J. Mater. Sci.* **52** 1469  
 [8] Ramos-Sanchez G, Romero-Ibarra I C, Vazquez-Arenas J, Tapia C, Aguilar-Esciza N, Gonzalez I 2017 *Solid State Ionics* **303** 89  
 [9] Kordatos A, Kuganathan N, Kelaidis N, Iyngaran P, Chreos A 2018 *Sci. Rep.* **8** 6754  
 [10] Back C K, Yin R Z, Shin S J, Lee Y S, Choi W, Kim Y S 2012 *J. Electrochem. Soc.* **159** A887  
 [11] Kang K, Morgan D, Ceder G 2009 *Phys. Rev. B* **79** 014305  
 [12] Lee H, Chang S K, Goh E Y, Jeong J Y, Lee J H, Kim H J, Cho J J, Hong S T 2008 *Chem. Mater.* **20** 5  
 [13] Rose E R, Pandian A S, Yan P F, Weker J N, Wang C M, Nanda J 2017 *Chem. Mater.* **29** 2997  
 [14] 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  
 [15] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865  
 [16] Kresse G, Jobert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758  
 [17] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188  
 [18] Anisimov V I, Zaanen J, Andersen O K 1991 *Phys. Rev. B* **44** 943  
 [19] Zhou F, Cococcioni M, Marianetti C A, Morgan D, Ceder G 2004 *Phys. Rev. B* **70** 235121  
 [20] Henkelman G, Uberuaga B P, Jónsson H 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9901  
 [21] Morgan D, van der Ven A, Ceder G 2004 *Electrochem. Solid-State Lett.* **7** A30  
 [22] Urban A, Seo D H, Ceder G 2016 *njp Computat. Mater.* **2** 16002  
 [23] Zhao Y Q, Ma Q R, Liu B, Yu Z L, Yang J L, Cai M Q 2018 *Nanoscale* **10** 8677  
 [24] Yu Z L, Ma Q R, Zhao Y Q, Liu B, Cai M Q 2018 *J. Phys. Chem. C* **112** 9275  
 [25] Zhao Y Q, Ma Q R, Liu Biao, Yu Z L, Cai M Q 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 14718  
 [26] Xu G X, Wang X Y 2010 *Material Structure* (Beijing: Science Press) pp725–727 (in Chinese) [徐光宪, 王祥云 2010 物质结构 (北京: 科学出版社) 第725—727页]  
 [27] Huang Z F, Meng X, Wang C Z, Sun Y, Chen G 2006 *J. Power Sources* **158** 1394  
 [28] Ramesha K, Seshadri R, Ederer C, He T, Subramanian M A 2004 *Phys. Rev. B* **70** 214409  
 [29] Krishna G, Dathar P, Sheppard D, Stevenson K J, Henkelman G 2011 *Chem. Mater.* **23** 4032  
 [30] Ouyang C, Shi S, Wang Z, Huang X, Chen L 2004 *Phys. Rev. B* **69** 104303  
 [31] Armstrong A R, Kuganathan N, Islam M S, Bruce P G 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 13031  
 [32] Kittner R 1981 *Phys. Lett. A* **81** 239  
 [33] Vineyard G H 1957 *J. Phys. Chem. Solids* **3** 121

# Electronic structures and Li diffusion in cathode material $\text{Li}_2\text{FeO}_2$ of Li-ion batteries\*

Lin Chuan-Jin<sup>1)2)</sup> Zheng Feng<sup>2)</sup> Zhu Zi-Zhong<sup>2)†</sup>

1) (*College of Physics and Information Engineering, Minnan Normal University, Zhangzhou 363000, China*)

2) (*College of Physical Science and Technology, Jiujiang Research Institute, Xiamen University, Xiamen 361005, China*)

( Received 19 February 2019; revised manuscript received 26 May 2019 )

## Abstract

The electronic structures and lithium diffusion in the cathode material  $Immm\text{-Li}_2\text{FeO}_2$  of lithium-ion batteries are calculated by the first-principles method based on the density functional theory. The calculated results show that  $Immm\text{-Li}_2\text{FeO}_2$  is ferromagnetic, and the band structure indicates a semi-metal character. The d-electrons of Fe ions are in the low spin state, with a spin polarization of 8.01%. The spin-up and spin-down band structure are also analyzed by using the  $l$ -decomposed electronic density of states. Furthermore, the energy barriers for the lithium ion diffusion in different directions are calculated by the nudged elastic band method. For comparison, the potential barriers for the  $\text{Li}_2\text{MO}_2$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) are also calculated. The results suggest that it is easier for Li ion to diffuse in the  $c$ -axis direction of  $\text{Li}_2\text{FeO}_2$ , with an energy barrier of only 0.1 eV. The energy barrier is 0.21 eV for Li to diffuse in the  $ab$ -axis direction, while the diffusion barrier is 0.39 eV along the  $a$ -axis direction of  $\text{Li}_2\text{FeO}_2$ . All these values of energy barriers are lower than those in other Fe-based cathodes mentioned, indicating that the Li diffusion coefficient in  $Immm\text{-Li}_2\text{FeO}_2$  should be larger than those of other materials, which also indicates that the  $\text{Li}_2\text{FeO}_2$  is of great importance as cathode material.

**Keywords:**  $Immm\text{-Li}_2\text{FeO}_2$ , electronic structures, Li diffusion, first-principles method

**PACS:** 72.80.Ga, 73.20.At, 71.15.Nc, 71.20.Be

**DOI:** [10.7498/aps.68.20190213](https://doi.org/10.7498/aps.68.20190213)

\* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2016YFA0202601) and the Education and Research Project of Young and Middle-aged Teachers of Fujian Province (Science and Technology Class), China (Grant No. JT180302).

† Corresponding author. E-mail: [zzhu@xmu.edu.cn](mailto:zzhu@xmu.edu.cn)