

# 锂离子电池正极材料第一原理计算研究

陈志武 程璇 张颖 杨勇

(厦门大学 福建 厦门 361005)

摘要: 利用第一原理计算方法可分析和预测锂-金属氧化物电池正极材料在 Li 离子嵌入脱出过程中的电势和稳定性等性能。本文详细介绍了第一原理计算方法的理论背景以及目前 LiCoO<sub>2</sub> 正极材料计算研究的现状。利用此方法对 Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub> 及多组分材料掺杂进行研究是今后工作的重点。

关键词: 第一原理; 锂电池; 自由能

中图法分类号: O646.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2003)09-0693-06

## 1 引言

自从 1990 年 Sony 公司开发出锂离子电池, 有关锂离子电池的研究蓬勃发展。开发新型电池正极材料是锂离子电池研究的一项重要内容。目前的研究主要建立在实验的基础上, 而由于候选材料的多样性, 导致了实验时将消耗大量的人力、物力和财力。于是寻求一种理论计算的方法, 对实验结果进行解释, 并对材料的电势和稳定性等性能进行预测, 进而找出一些普遍性规律, 逐步确立材料的选择依据, 已经引起研究者的广泛重视。

第一原理计算法是指用量子力学的方法来分析材料的结构和性能<sup>[1]</sup>。当 Li-金属氧化物作为正极材料而使用时, 我们所关心的是 Li 嵌入脱出过程中电势是多大以及材料的稳定性如何。前者决定了电池的能量密度, 而后者决定了材料的使用寿命<sup>[2]</sup>。

假定材料 Li<sub>x</sub>MO<sub>2</sub> 经历嵌入脱出过程后, Li 成分由 x<sub>1</sub> 变成 x<sub>2</sub>, 那么平均电势可以从下列反应的能量变换求得<sup>[2]</sup>:



第一原理计算方法的优势在于不论 M 是何金属, Li<sub>x</sub>MO<sub>2</sub> 是何结构, 材料是否已经合成出来, 都能够算出方程 (1) 中各物质的能量, 进而算出平均电势<sup>[1, 2]</sup>。

在 Li 的嵌入脱出过程中如有相变出现, 对电极性能则有着重要的影响。深入了解相变的起源对设计新的电极材料有其重要价值。相的稳定性在温度-成分相图中可以很好地表现出来, 而建立相图最重要的

就是要知道各稳定相的自由能<sup>[3]</sup>。近 15 年来, 人们在利用第一原理计算方法去获得自由能数值这个问题上取得了重大进展<sup>[1-7]</sup>。

## 2 理论背景

### 2.1 基态总能量计算

利用密度泛函理论<sup>[8]</sup>, 并采用局域密度近似(LDA)<sup>[9]</sup>, 可导出系统在基态时的总能量为:

$$E_{\text{tot}} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{\text{xc}}[\rho(r)] - \int \rho(r) V_{\text{xc}}[\rho(r)] d^3r + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (2)$$

上式中各项分别是单电子能量本征值总和, 电子排斥能, 交换相关能和离子排斥能。

假定一系列原子的位置 {R<sub>α</sub>} (包括晶胞参数), 通过解薛定谔方程:

$$\hat{H}(\{\vec{R}_\alpha\})|\psi\rangle = \varepsilon_i(\{\vec{R}_\alpha\})|\psi\rangle \quad (3)$$

可得电子密度  $\rho(r) = \sum_i \psi_i^* \psi_i$  和本征值  $\varepsilon_i$ , 代入方程 (2), 便可求出 E<sub>tot</sub>。

### 2.2 自由能计算

各稳定相的自由能决定了各相的相对稳定性。根据统计力学可知, 材料在非热力学平衡状态下的构形自由能<sup>[10]</sup>定义为:

$$F\{\sigma\} = E\{\sigma\} - TS\{\sigma\} \quad (4)$$

其中, σ 指材料的构形。而热力学平衡状态下自由能为:

收到初稿日期: 2002-08-08; 收到修改稿日期: 2002-09-09

基金项目: 国家“973”项目资助(ZM200101B03)

作者简介: 陈志武, 男, 1975 年生, 博士生, 厦门大学材料科学与工程系, 福建 厦门 361005, 电话: 0592-2181752

$$F^{eq} = \min F\{\sigma\} \tag{5}$$

影响 Li 离子电池正极材料构形自由能的因素有 构形状态,原子振动状态和电子状态。在利用第一原理计算材料构形自由能从而对其在非基态下的稳定性进行研究时<sup>[10-14]</sup>,通常认为原子振动状态和电子状态只对物质的相变温度有影响<sup>[15]</sup>,而对相变的趋势影响很小,对构形自由能的贡献可以忽略不计。因此,在利用第一原理对锂电池进行研究时,一般仅考虑构形状态(即 Li 和空位的排列的不同)对构形自由能的贡献。

2.2.1 束集展开 (Cluster Expansion) 理论<sup>[14,15]</sup>

要获得构形自由能,我们必须先求出不同构形  $\sigma$  时的物质的总能量  $E\{\sigma\}$ 。这些能量可用束集展开方法求出。

束集展开理论采用了空间点阵模型。对于有  $N$  个空间格点的一个二元体系,如果每个格点都分别确定的用  $A$  或  $B$  原子占据,则形成一个构形。当描述此构形,可以定义一个旋转变量  $S_i$  ( $i = 1, 2, \dots, N$ )。旋转变量的性质如下:如果  $i$  格点被  $A$  原子占据,则  $S_i = 1$ 。如果  $i$  格点被  $B$  原子占据,则  $S_i = -1$ 。旋转变量  $S_i$  的集合  $\{S_i\}$  就可确定这个构形。对于构形  $\sigma$ , 将其能量展开:

$$E_{CE}(\sigma) = J_0 + \sum_i J_i S_i(\sigma) + \sum_{j \leq i} S_i(\sigma) S_j(\sigma) + \sum_{j \leq i \leq k} J_{ijk} S_i(\sigma) S_j(\sigma) S_k(\sigma) + K \tag{6}$$

式中,  $J_i, J_{ij}, J_{ijk} \dots$ , 称为相互作用能,第 2 项是对所有的空间格点对求和,第 3 项对所有三元格点组合求和,以此类推。

显然,如果已知  $J_i, J_{ij}, J_{ijk} \dots$ , 那么,构形的总能量  $E_{CE}(\sigma)$  可按照方程 (4) 对  $S_i$  简单求和得到。将束集展开理论应用于锂电池研究时,由于仅考虑 Li 离子和空位,因此,旋转变量  $S_i$  描述的是每一 Li 离子格点中的 Li 离子的占据情况,如该格点由 Li 离子占据,  $S_i = 1$ , 如该格点为空位,  $S_i = -1$ , 则 (6) 式可简化为:

$$\bar{\Pi}_F(\sigma) = \frac{1}{ND_F} \sum_f S_{i1}(\sigma) S_{i2}(\sigma) \dots S_{im}(\sigma) \tag{7}$$

$$E_{CE}(\sigma) = N \sum_f D_F J_F \bar{\Pi}_F(\sigma) \tag{8}$$

式中,  $f$  是总的格点连接图形的个数,  $D_F$  是通过每个格点的连接图图形数,  $J_F$  是相互作用能。选择  $N_\sigma$  种构形,  $N_F$  个格点连接图形(由于  $J_F$  当图形中包含的格点数目越多,格点间距越大,其将收敛为 0,因此可选择远远小于  $2^N$  的  $N_F$  值),利用第一原理总能量计算方法分别求出  $N_\sigma$  种构形的  $E_{direct}(\sigma)$ , 并将其分别代入方程 (8), 结果将得到一个方程组。下面,分两种

情况进行讨论:

(1)  $N_\sigma = N_F$ , 那么将有  $N = N_\sigma = N_F$  个方程,同时有  $N = N_\sigma = N_F$  个未知数  $J_F$ , 也就是说,方程数等于未知数,解方程组可得下式:

$$D_F J_F = \sum_{\sigma'} |\bar{\Pi}_F(\sigma')|^{-1} E_{direct}(\sigma') \tag{9}$$

将 (9) 式代入 (8) 式,进而推出:

$$E_{CE}(\sigma) = N \sum_{\sigma'} A(\sigma, \sigma') E(\sigma') \tag{10}$$

$$A(\sigma, \sigma') = \sum_F \bar{X}_F(\sigma) [\bar{\Pi}_F(\sigma')]^{-1} \tag{11}$$

通过 (10), (11) 式解出任何构形的  $E_{CE}(\sigma)$ 。

(2)  $N_\sigma > N_F$ , 则得到的方程组有  $N = N_\sigma$  个方程,同时却只有  $N_F$  个未知数  $J_F$ , 方程数大于未知数。此时,可通过最小二乘法方法选择未知参数  $J_F$  使下式成立:

$$\sum_{\sigma} \bar{\omega}_{\sigma} \left| E_{direct}(\sigma) - N \sum_F D_F J_F \bar{\Pi}_F(\sigma) \right|^2 = \text{Minimum} \tag{12}$$

再通过公式 (7), (8) 求出任何结构的  $E_{CE}(\sigma)$ 。

2.2.2 蒙特卡罗 (Monte Carlo) 方法求非基态自由能

我们所要强调的是前面计算的仅仅是基态下的总能量  $E\{\sigma\}$ , 而我们希望得到的是材料在非基态时的自由能  $F^{eq}$ 。对于一个热力学系统,如其是随机过程,马尔可夫过程 (Markov Process) 及各态历过程 (Ergodicity Process)<sup>[16]</sup>, 那么假设初始时刻  $t_0$  系统的状态为  $\sigma_0$ , 则系统在任何  $t$  ( $t > t_0$ ) 时刻的状态  $\sigma$  与系统在  $t'$ , ( $t' < t_0$ ) 的状态无关,且经过足够的时间后系统达到的最终状态为热力学平衡状态。根据统计力学可知,系统在热力学平衡状态下服从波尔兹曼分配,分配函数是:

$$P^{eq}(\sigma) = \frac{1}{Z} \exp[-E(\sigma)/K_B T] \tag{13}$$

其中,  $E(\sigma)$  为系统的总能量,  $Z$  为划分函数 (Partition Function), 其定义为:

$$Z = \sum_{\sigma} \exp[-E(\sigma)/K_B T] \tag{14}$$

对于一个热力学平衡状态,在给定环境下有着最小自由能。根据统计力学可知,如果划分函数已知,物质在热力学平衡状态下的自由能为:

$$F(\sigma) = -K_B T \ln Z \tag{15}$$

采用 Metropolis Monte Carlo 算法<sup>[16]</sup> 进行构形计算的步骤为:

- (1) 假设  $Li_xMO_2$  处于某一构形  $\sigma$  (Li 和空位的某一种排列方式) 下,计算其能量  $E_{\sigma-CE}$ 。
- (2) 通过使用随机数字,产生一个新的构形  $\sigma'$ 。
- (3) 计算两个构形的能量之差  $\Delta E$  (代入束集展

开方法计算出的各种构形的能量)。

(4) 如果  $\Delta E \leq 0$ , 那么构形  $\sigma$  将会过渡到新的构形  $\sigma'$ , 如果  $\Delta E > 0$ , 又产生一个新的随机数字  $\eta \in [0, 1]$ , 如果  $\exp(-\Delta E / K_B T) > \eta$  (引入了温度因子), 那么构形  $\sigma$  将会过渡到新的构形  $\sigma'$ , 否则, 材料将固定于构形  $\sigma$ 。

(5) 不停的重复上述步骤, 直到构形不再发生变化为止。

最后, 物质将处于热平衡状态, 这时我们知道其分配函数  $P^{eq}(\sigma)$ , 则可通过 (13) 式求出  $Z$ , 再通过 (15) 式求出非基态自由能  $F^{eq}$ , 并可进一步计算出相图。

综上所述, 第一原理计算方法归纳为 3 个步骤:

(1) 计算物质处于基态时一系列构形 (不同的 Li 成分, 不同的 Li - 空位排列) 的总能量。

(2) 将一系列构形总能量代入能量束集展开公式, 计算出相互作用能  $\{J_i\}$ , 进而可计算出任意构形的  $E_{CE}(\sigma)$ 。

(3) 利用蒙特卡罗方法, 计算出非基态自由能及相图。

计算采用 VASP 软件包计算基态能<sup>[17-19]</sup>, 其方法主要是将 Ultrasoft Pseudopotentials 或 Full Potential<sup>[5, 20]</sup> 或 Mixed-basis Pseudopotential<sup>[18, 9, 21]</sup> 与 Cluster Expansion 及 Metropolis Monte Carlo Simulation 结合起来。

### 3 计算实例

#### 3.1 高温 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 研究

自从 Mizuchina 等人发现锂离子在  $\text{LiCoO}_2$  中能够嵌入和脱出时,  $\text{LiCoO}_2$  便作为典型的可充电电池正极材料被广泛的研究<sup>[6]</sup>。

目前认为高温 (800°C) 合成的  $\text{LiCoO}_2$  结构为菱方层状结构, 也称 O3 结构, 属于  $R\bar{3}m$  空间群, 其中 O 离子呈立方最紧密堆积, 以 ABCABC 顺序排列, 而 Li 和 Co 离子分别交替占据八面体间隙, 在 [111] 晶面方向上呈层状排列, 围绕着 Co 的氧八面体与围绕着 Li 的氧八面体共边。Li 离子在  $\text{LiCoO}_2$  中能够嵌入和脱出, 导致结构发生变化, 针对上述实验观察<sup>[22-24]</sup>, 提出了 3 种晶体结构模型, 如图 1 所示, 除 O3 结构外, O1 结构其 O 呈 ABAB 堆积, 围绕着 Co 的氧八面体与围绕着 Li 的氧八面体共面。H1-3 结构是将 O1 和 O3 2 种结构混合在一起, 具有 2 种结构的特征<sup>[3]</sup>。

利用第一原理计算了如下性能<sup>[3]</sup>:

(i) 形成能

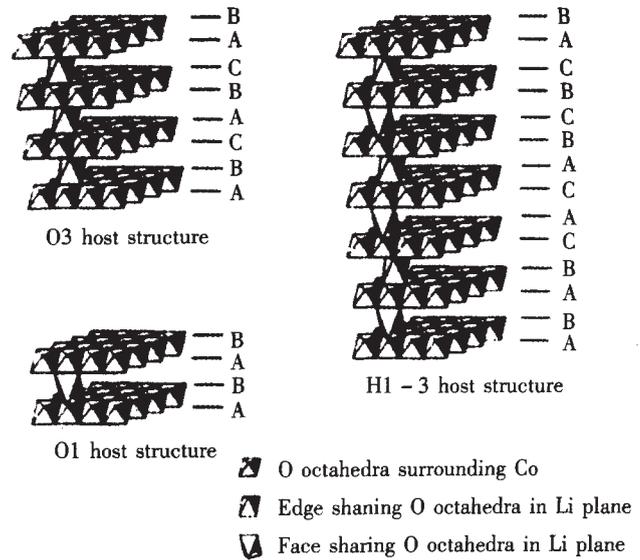


图 1 3 种  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  晶体结构模型<sup>[3]</sup>

Fig. 1 Schematic illustration of the three host structures of  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ <sup>[3]</sup>.

图 2 所示为计算的各种构形 (Li 和 O 呈不同的排列) 的  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  的形成能。共计算了 34 种 O3 结构 (圆形), 5 种 H1-3 结构 (金刚石形) 和 1 种 O1 结构的  $\text{CoO}_2$  (三角形)<sup>[3]</sup>。从图中可以看出, 所有形成能均为负值, 说明各种结构稳定, 不会产生分相, 在  $x=0$  处, O1 能量比 O3 结构的能量小 40 meV, 这说明 O1 结构的  $\text{CoO}_2$  比 O3 结构更稳定。在  $x=0.166$  附近, H1-3 结构能量处于能量曲线的峰底, 说明其最稳定,  $x \geq 0.5$  时, O3 结构能量最低。

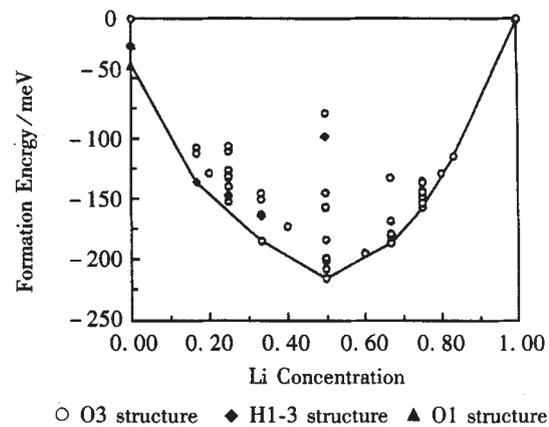


图 2 各种构形的  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  的形成能<sup>[3]</sup>

Fig. 2 The formation energies of various structures of  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ <sup>[3]</sup>.

(j) 自由能曲线

常温下 H1-3 结构和 O3 结构的自由能 - 成分曲线如图 3 所示<sup>[3]</sup>。利用此曲线, 可考察 H1-3 结构和

O3 结构的相对稳定性。从图 3 曲线可以看出,在  $x$  低于 0.2 时, H1-3 结构比 O3 结构更稳定,当 Li 成分增加时,由于 H1-3 结构其 Li 层比 O3 结构更容易达到饱和,所以 H1-3 结构对 Li 离子相互作用更加敏感,这时两者自由能曲线不再平行,当  $x = 0.26$  左右 H1-3 曲线通过 O3 曲线时, O3 能量比 H1-3 能量更小, O3 结构更稳定。

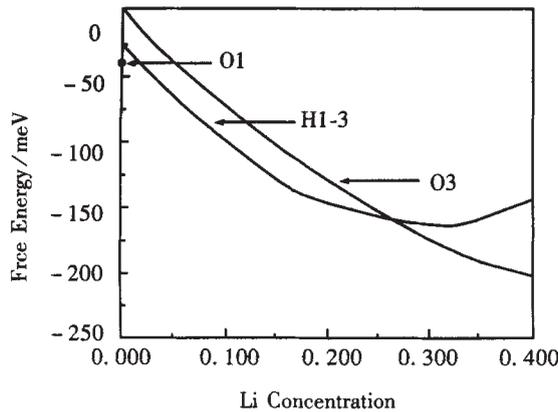


图 3 常温下 H1-3 和 O3 结构的自由能 - 成分曲线  
Fig. 3 The free energies of O3 and H1-3 at 30°C as function of Li concentration

6) 相图

计算的相图如图 4 所示<sup>[3]</sup>,从图中可以看出,  $x = 0$  时, O1 结构的 CoO<sub>2</sub> 最稳定,  $x = 0.15$  附近, H1-3 结构最稳定,  $x$  大于 0.3 时,材料呈 O3 结构,在  $x = 0.5$  处, O3 结构的 Li-空位排列如图 4 所示,这与实验相符<sup>[22-24]</sup>。  $x = 0.5$  时,相的有序无序相转变温度为 160°C,比实验值大 100°C,这主要是采用局域密度近似及忽略某些能量的结果。因此,采用上述第一原理计算方法只能预测相图的形貌,而不能准确地预测相变温度。

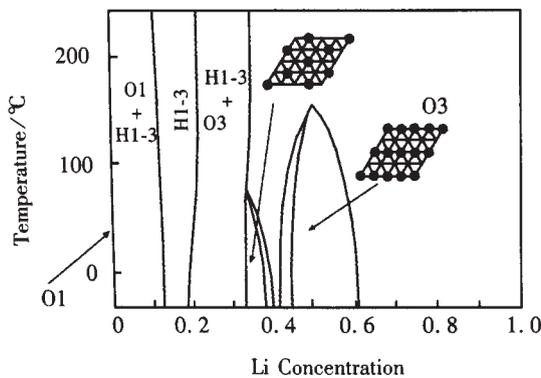


图 4 计算的层状结构 Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> 相图<sup>[3]</sup>  
Fig. 4 The phase diagram<sup>[3]</sup> of calculated layered Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>

3.2 低温合成 Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> 与高温合成 Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> 的比较

目前认为,采取不同的合成工艺, LiCoO<sub>2</sub> 通常呈现两种晶体结构,高温合成的即菱方层状 O3 结构,也称 CuPt 结构<sup>[22-27]</sup>,而在 400°C 较低温度下,合成的 LiCoO<sub>2</sub> 呈立方结构,称这种结构为 D4 结构<sup>[28-31]</sup>。

实验测量发现<sup>[22, 24, 26, 28]</sup>,当  $0.5 \leq x \leq 1$  时, D4 结构的 Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> 其平均电势为 3.6V,而 O3 结构的 Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> 其平均电势却为 4V。但从表 1 中的计算结果可知<sup>[4]</sup>,如果脱 Li 后,材料仍然保持其原来的 O3 和 D4 结构,那么 O3 结构的 Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> 其平均电势在 3 种成分范围内均小于 D4 结构的 Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> 的平均电势。但计算与试验结果不符,由此提出假设, Li 脱出后, O3 结构或 D4 结构发生了变化。脱 Li 后, D4 结构变成尖晶石 (Normal Spinel) 结构,对于 LiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (2Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub>) 而言,当一个 Li 脱出后,剩下一个将从原来的八面体空隙位置移至四面体空隙位置,而 Co 与 O 离子位置不变。而 O3 结构的 Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub> 要变成尖晶石结构,剩下的 Li 将从原来的八面体空隙位置移至四面体空隙位置,而 Co 离子要从八面体空隙位置移至原来 Li 所占据的八面体空隙位置,能垒很大,不可能实现。

表 1 各种结构 Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> 的平均电势  $\bar{V}(\sigma, x_2, x_3)$ <sup>[4]</sup>  
Table 1 Calculated average potential  $\bar{V}(\sigma, x_2, x_3)$  for various structures of Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub><sup>[4]</sup> (V)

$(\sigma, x_2, x_3)$	Layered O3	Cubic D4	Spinel
$(\sigma, 1, 0)$	3.78	3.91	3.91
$(\sigma, 1, 1/2)$	3.37	3.50	3.04
$(\sigma, 1/2, 0)$	4.19	4.32	4.78

由图 5 和表 2 可知<sup>[4]</sup>,尖晶石结构比其他结构的能量都低,由此,我们得到如下结果:(1)尖晶石结构最稳定;(2)形成尖晶石结构后,降低了 Li 成分在  $0.5 \leq x \leq 1$  范围内的电势,如表 1 所示,这与实验结果相符。(3)尖晶石结构与 D4 结构相比,其 Li 的位置不同,则当  $0.5 \leq x \leq 1$ ,预测将形成尖晶石结构与 D4 结构的相混合物。两相混合时,电势将为常数,即出现电势平台,这与实验观测到的结果相符。(4)当 Li 成分处于  $0 \leq x \leq 0.5$  时, Li 若继续脱出,则要将 Li 从四面体位置移走,这将消耗大量的能量,造成平均电势升高,如表 1 所示,这与实验观测到的结果相符。

此外,利用第一原理计算了 Li 从原来的八面体空隙位置 (D4 结构)移至四面体空隙位置 (尖晶石结构)的能量路径,如图 6 所示<sup>[4]</sup>。由图 6 可知, Li 移动时存在着能垒,但不大,容易克服,且 Li 在四面体空

表 2 计算的各种结构  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  的形成能<sup>[4]</sup>  
 Table 2 Calculated formation energies of various structures of  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ <sup>[4]</sup>.

$x$ in $\text{Li}_x\text{CoO}_2$	Stoichiometry	Structure $\sigma$	$\Delta E(\sigma)$
1	$\text{LiCoO}_2$	CuPt	0.00
1	$\text{LiCoO}_2$	D4	0.01
1/2	$\text{LiCo}_2\text{O}_4$	CuPt	-0.20
1/2	$\text{LiCo}_2\text{O}_4$	D4	-0.13
1/2	$\text{LiCo}_2\text{O}_4$	Spinel	-0.36
0	$\text{CoO}_2$	CuPt	0.00
0	$\text{CoO}_2$	D4	0.14

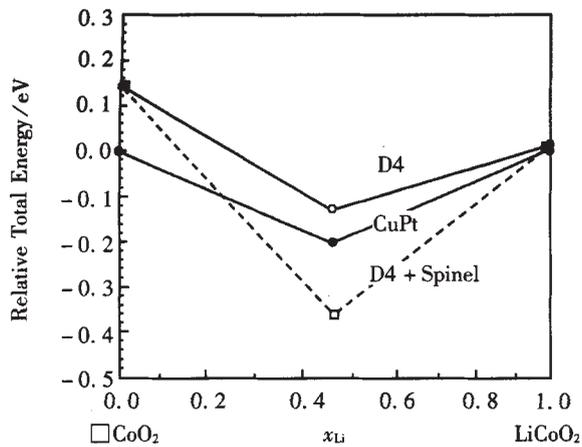


图 5 CuPt, D4 和尖晶石结构  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  的形成能<sup>[4]</sup>  
 Fig. 5 Calculated formation energies of  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  in the CuPt, D4 and spinel structures as function of Li concentration<sup>[4]</sup>

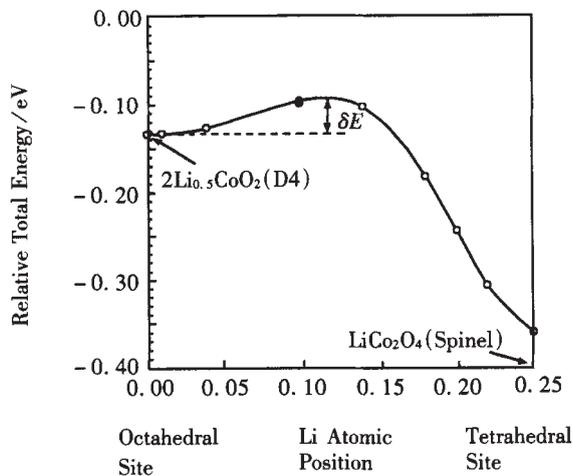


图 6 Li 从八面体空隙位置 (D4 结构) 移至四面体空隙位置 (尖晶石结构) 的能量路径<sup>[4]</sup>  
 Fig. 6 The energy path as the Li atoms are continuously distorted from the octahedral site (D4) to the tetrahedral site (spinel)<sup>[4]</sup>.

隙位置的能量明显低于前者, 这表明存在形成尖晶石结构的趋势。

## 4 研究展望

### 4.1 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 研究

$\text{LiNiO}_2$  具有容量高、功率大、价格适中等优点, 是高容量、大功率、长寿命、经济安全的大工业电池的首选材料。因此,  $\text{LiNiO}_2$  正成为目前研究的热点。实验结果表明<sup>[32, 33]</sup>,  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  与  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  结构相似, 我们可以利用第一原理计算方法对  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  电极材料进行研究, 计算出: (1) 形成能曲线; (2) 电压 - 成分曲线; (3) 相图; (4) 自由能 - 成分曲线。从计算结果对材料的某些性能进行预测, 还可以从理论上对某些实验结果加以解释。

### 4.2 掺杂改性研究

研究发现, 在  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  中加入掺杂元素后, 会使材料的性能得到较大的改善。但是加入不同的掺杂元素以及加入量的不同, 都会具有不同的掺杂效应。显然, 掺杂研究的实验工作量非常大, 而通过第一原理计算方法我们可做如下工作:

(1) 算出  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  在加入掺杂元素后的形成能, 如其大于零, 则表明材料不稳定, 不能合成。如其小于零, 说明材料在加入掺杂元素后, 结构稳定, 不会产生分相。

(2)  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  中加入掺杂元素后电压 - 成分曲线。

(3) 计算  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  中加入掺杂元素后自由能 - 成分 (掺杂元素) 曲线, 并进一步计算出相图。

总之, 通过第一原理计算方法, 可对材料的某些性能进行预测, 并可找出一些普遍性的规律, 初步确立掺杂改性的选择依据。

### 参考文献 References

- [1] Ceder G, Van der Ven A. *Electrochimica Acta* [J], 1999, A5: 131 ~ 150
- [2] Ceder G, Chiang Y M, Sadoway D R *et al.* *Nature* [J], 1998, 392: 694 ~ 695
- [3] Van der Ven A, Aydional M K, Ceder G. *Phys Rev* [J], 1998, B58: 2 975 ~ 2 987
- [4] Wolverton C, Zunger A. *J Electrochem Soc* [J], 1998, 145: 2 424 ~ 2 431
- [5] Wolverton C, Zunger A. *Phys Rev* [J], 1998, B57: 2 242 ~ 2 252
- [6] Van der Ven A, Aydional M K, Ceder G. *J Electrochem Soc* [J], 1998, 145: 2 149 ~ 2 155

- [7] Van der Ven A, Ceder G. *Phys Rev [J]*, 1999, B59: 742 ~ 749
- [8] Hohenberg P, Kohn W. *Phys Rev [J]*, 1964, B136: 864 ~ 871
- [9] Kohn W, Sham L J. *Phys Rev [J]*, 1965, A140: 1 133 ~ 1 138
- [10] De Fontaine D. *Solid State Physics [M]*. New York: Plenum Press, 1994: 33
- [11] Ceder G, Kohan A F, Aydinol M K *et al.* *J Am Ceram Soc [J]*, 1998, 81: 517
- [12] Ceder G, Asta M, Carter W C *et al.* *Phys Rev [J]*, 1990, B41: 8 698 ~ 8 701
- [13] Asta M, Cormack R M, De Fontaine D. *Phys Rev [J]*, 1993, B48: 748 ~ 766
- [14] De Fontaine D. *Solid State Physics [M]*. New York: Plenum Press, 1979: 73
- [15] Sanchez J M, Ducastelle F, Gratias D. *Physica [J]*, 1984, A128: 334 ~ 350
- [16] Binder K, Heermann D W. *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics [M]*. Berlin : Springer-verlag, 1988: 113 ~ 115
- [17] Kresse G, Furthmuller J *et al.* *Phys Rev [J]*, 1996, B54: 11 169 ~ 11 186
- [18] Vanderbilt D. *Phys Rev [J]*, 1990, B41: 7 892 ~ 7 895
- [19] Kresse G, Hanfer J. *J Phys: Condens Matter [J]*, 1994, 6: 8 245 ~ 8 257
- [20] Singh D J. *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method [M]*. Boston : Kluwer Press, 1994: 235 ~ 243
- [21] Louie S G, Ho K M, Cohen M L. *Phys Rev [J]*, 1979, B41: 1 774 ~ 1 782
- [22] Reimers J N, Dahn J R. *J Electrochem Soc [J]*, 1992, 139: 2 091 ~ 2 097
- [23] Ohzuku T, Ueda A *et al.* *J Electrochem Soc [J]*, 1994, 141: 2 972 ~ 2 977
- [24] Amatucci G G, Tarascon J M, Klein L C. *J Electrochem Soc [J]*, 1996, 143: 1 114 ~ 1 123
- [25] Reimers J N, Dahn J R, Sacken U V. *J Electrochem Soc [J]*, 1993, 140: 2 752 ~ 2 754
- [26] Ohzuku T, Ueda A, Nagayama M *et al.* *Electrochem Acta [J]*, 1993, 38: 1 159 ~ 1 167
- [27] Streibel K A, Deng C Z, Wen S J *et al.* *J Electrochem Soc [J]*, 1996, 143: 1 821 ~ 1 827
- [28] Gummow R J, Liles D C *et al.* *Mater Res Bull [J]*, 1993, 28: 1 177 ~ 1 184
- [29] Antaya M, Dahn J R, Preson J S *et al.* *J Electrochem Soc [J]*, 1993, 140: 575 ~ 578
- [30] Gummow R J, Liles D C. *Mater Res Bull [J]*, 1993, 28: 235 ~ 246
- [31] Antaya M, Preson J S, Rossen E *et al.* *J Appl Phys [J]*, 1994, 76: 2 799 ~ 2 806
- [32] Ohzuku T, Verda A, Nagayama M. *J Electrochem Soc [J]*, 1996, 140: 1 862 ~ 1 869
- [33] Delmas C, Menetrier M, Croguennec L. *International Journal of Inorganic Materials [J]*, 1999, 1: 11 ~ 19

## First Principle Investigation of Positive Electrode Material for Lithium Ion Batteries

Chen Zhiwu ,Cheng Xuan ,Zhang Ying ,Yang Yong  
(Xiamen University ,Xiamen 361005 ,China)

**Abstract:** In the implantation of lithium ions into and dissipation from lithium/metaloxide Positive material, the voltage and stability of the material can be analyzed and predicted using the first principle methods. This paper reviews the theoretical background of first principle methods and presents the results of a recent study of LiCoO<sub>2</sub> positive electrode. The investigation of Li<sub>1-x</sub>NiO<sub>2</sub> and multi-element substitution should be a focal point of future research.

**Key words:** first principle methods; lithium batteries; free energy

Biography: Chen Zhiwu, Candidate for Ph. D., Department of Materials Science and Engineering , Xiamen University , Xiamen 361005 , P. R. China, Tel: 0086-592-2181752