

## بررسی نظری خواص و رفتار $\text{LiFePO}_4$ به عنوان کاتد باتری لیتیم-یون با استفاده از نظریه تابعی چگالی

محمد مهدی کلانتریان\*

پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، ایران، کرج.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۶/۳/۲۹، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۶/۱۱/۱۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۶/۱۲/۱۵

**چکیده** کاتد در باتری‌های لیتیم-یون تعیین‌کننده کارایی و رفتار این نوع وسایل ذخیره انرژی می‌باشد. ماده کاتدی  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) با ساختار اولیون و گروه فضایی Pnma (اورتورمبیک) مورد بررسی نظریه تابعی چگالی (DFT) با کد Wien2k قرار گرفت. محاسبات با استفاده از روش‌های LSDA، PBE-GGA، LSDA+U، GGA+U، و پتانسیل Becke-Johnson بهبود یافته (mBJ) و PBE-Fock- $\alpha$  انجام شدند. محاسبات ساختاری نشان داد ساختار این کاتد پس از خروج لیتیم پایداری خود را حفظ می‌نماید. حجم ساختار محاسبه شده با روش GGA بزرگتر و با روش LSDA کوچکتر از حجم ساختار آزمایشگاهی تخمین زده شد. پس از خروج لیتیم بیشترین انقباض در صفحه ab رخ می‌دهد که این پدیده می‌تواند موجب خروج یکنواخت لیتیم به صورت آبشاری/دومینویی در جهت محور c گردد. این پدیده می‌تواند مسئول ایجاد ولتاژ یکنواخت برای این کاتد در هنگام شارژ/تخلیه باشد. محاسبات ولتاژ نظری نشان داد نزدیک‌ترین مقادیر محاسبه شده ولتاژ به مقدار آزمایشگاهی (۳/۲۷) متعلق به روش‌های GGA+U، GGA، و mBJ است. بر طبق چگالی حالات محاسبه شده، ساختار قبل از خروج لیتیم ( $\text{LiFePO}_4$ ) نیمه‌هادی نوع N و ساختار پس از خروج لیتیم ( $\text{FePO}_4$ ) نیمه‌هادی نوع P می‌باشد. ترکیب دیود بایاس معکوس اتصال P-N موجب نرخ‌پذیری کمتر این کاتد نسبت به کاتدهای اکسیدی، شده است. هرچند به دلیل موقعیت تراز فرمی و باندهای پذیرنده و گیرنده، این کاتد نسبت به بسیاری از پلی‌آنیون‌ها نرخ‌پذیری بهتری دارد. از دست دادن لیتیم و انتقال حالت یونی Fe از II به III موجب افزایش رسانش می‌گردد. مسئول این پدیده اوربیتال‌های خالی 3d-Fe می‌باشند.

**کلمات کلیدی:** باتری، لیتیم-یون،  $\text{LiFePO}_4$ ، نظریه تابعی چگالی، DFT.

## Theoretical Evaluation of Behaviours and Properties of $\text{LiFePO}_4$ as Li-ion Battery Cathode Material: a DFT Study

Mohammad Mahdi Kalantarian\*

Ceramic Research Center, Materials and Energy research Center, Karaj, Iran.

**Abstract** Cathode material of Li-ion batteries is responsible for performances and behaviours of these high energy storage devices. In this study, olivine,  $\text{LiFePO}_4$  (LFP), with Pnma space group (orthorhombic) is evaluated by density functional theory (DFT) using Wien2k program. Calculations were performed by different methods, i. e. LSDA, PBE-GGA, LSDA+U, GGA+U, modified Becke-Johnson (mBJ) and PBE-Fock- $\alpha$  (a Hybrid Functionals method, named HF). Assessments showed structural stability after extraction of one Li per formula. The relaxed structure using LSDA (GGA) calculations was underestimated (overestimated) regarding experimental structure data. According to the calculations, the most shrinkage after Li extraction is occurred in ab plane, which could cause uniform domino-cascade Li extraction in c direction. This phenomenon would lead to constant voltage in charging/discharging. Considering experimental reaction voltage value is 3.2 V, the closest theoretical calculated voltage values belonged to GGA+U, GGA and mBJ methods. According to calculated density of states (DOS) diagrams, lithiated structure ( $\text{LiFePO}_4$ ) is N-type semiconductor and delithiated structure ( $\text{FePO}_4$ ) is P-type semiconductor. Inversely-biased-diode phenomenon turns this material as low rate capable in comparison by the oxide cathode materials. However, based on the DOS configurations, its rate capability is better than many of polyanion cathodes. Extraction of Li (turning Fe ionic state from II to III) leads to conductivity enhancement. The empty 3d-Fe orbitals are responsible for this phenomenon.

**Keywords:** Battery, Lithium-ion,  $\text{LiFePO}_4$ , Density Functional Theory, DFT.

## ۱- مقدمه

مسئله انرژی بدون شک یکی از مهم‌ترین چالش‌های پیش روی بشر در قرن بیست و یکم است. به سبب آسیب‌پذیری سوخت‌های فسیلی، نوسانات اخیر قیمت نفت خام، افزایش نگرانی‌های ناشی از گرم شدن زمین و ملاحظات زیست محیطی، توسعه منابع انرژی تجدیدپذیر به‌طور گسترده‌ای مطلوبیت جهانی پیدا کرده است [۱]. بدین ترتیب، پژوهش‌ها و تلاش‌ها برای جایگزینی سوخت‌های تجدیدناپذیر فسیلی با سایر منابع انرژی سبز از قبیل انرژی خورشیدی و بادی در تمام زمینه‌های مربوط به آن شدت یافته است [۲]. برخلاف سوخت‌های فسیلی، بیشتر این منابع انرژی، ماهیتی نوسانی و غیر قابل کنترل دارند. بنابراین، دشوار بودن ذخیره انرژی و تنظیم نیرو موجب هزینه بیشتری نسبت به سوخت‌های فسیلی گشته و در حال حاضر انرژی‌های سبز را در انزوا قرار داده است [۳]. این امر موجب انجام مقادیر بی‌شماری پژوهش برای توسعه مواد جهت ذخیره انرژی شده است [۴]. جهت این توسعه، سیستم‌های ذخیره انرژی با چگالی انرژی بالا، عمر طولانی، ایمنی بالا و هزینه کم مورد تقاضا می‌باشند [۵]. باتری‌های لیتیم-یونی (LIB) به‌عنوان یکی از امیدبخش‌ترین فناوری‌های ذخیره انرژی برای به‌ثمر نشستن این تقاضا هستند [۶و۷]. باتری‌های لیتیم-یونی با توجه به چگالی انرژی بالا و نیز طول عمر نظر به شان جایگاه خود را برای کاربرد در وسایل الکتریکی قابل حمل و نقل از جمله رایانه‌ها و گوشی‌های همراه به‌طور کامل تثبیت نموده‌اند [۸و۹]. قله قابل فتح بعدی برای این باتری‌ها، کاربرد در سیستم‌های مقیاس بالا از جمله ذخیره انرژی‌های سبز است [۲و۳و۹].

مهم‌ترین چالش‌های پیش رو در پژوهش بر روی کاتدها چگالی انرژی، هزینه و ایمنی می‌باشد [۲و۳و۹و۱۰]. هم‌اکنون باتری‌های لیتیم-یونی با استفاده از کاتدهای اکسیدی [۱۱و۱۲] (و در رأس آنها  $\text{LiCoO}_2$ ) و نیز پلی‌آنیونی (و در رأس آنها  $\text{LiFePO}_4$ ) تجاری شده‌اند. با این وجود، استفاده از مواد کاتدی اکسیدی موضوع ایمنی را مختل نموده است؛ زیرا خروج اکسیژن در دمای کارکرد بالا موجب ایجاد خطر احتراق می‌گردد

[۱۳-۱۶]. این مشکل را می‌توان با استفاده از پیوندهای کووالانت قوی برای تمام اتم‌های اکسیژن در ساختار پلی‌آنیون حل نمود [۳و۱۴و۱۶]. هم‌چنین استفاده از Fe (که در کاتدهای پلی‌آنیون معمول است) به جای Co مشکل هزینه را نسبتاً حل نموده است [۱۶]. علاوه بر این، مهم‌ترین کاتد اکسیدی ( $\text{LiCoO}_2$ ) به سبب وجود یون کبالت سمی نیز هست. این عوامل موجب جلب توجه پژوهشگران به کاتدهای پلی‌آنیون شد [۲]. به‌طور کلی کاتدهای پلی‌آنیون، از جمله  $\text{LiFePO}_4$ ، در مقایسه با کاتدهای اکسیدی دارای پایداری شیمیایی و دمایی بالاتر، قیمت تمام شده پایین‌تر و پایداری ساختاری بالاتر هنگام سیکل‌های شارژ-تخلیه هستند [۱۷]. علاوه بر این، کاتد  $\text{LiFePO}_4$  در بین کاتدهای پلی‌آنیون دارای رفتار ولتاژ-ظرفیت ممتاز می‌باشد. ولتاژ این کاتد در هنگام شارژ/تخلیه تقریباً ثابت می‌ماند [۱۸].

نظریه تابعی چگالی<sup>۱</sup> (DFT) یک روش مدل نمودن مکانیک کوانتومی است که در فیزیک و شیمی استفاده می‌شود تا ساختار الکترونی (اساساً در حالت پایه) را برای سیستم‌های چند-جسمی<sup>۲</sup>، به‌ویژه اتم‌ها، مولکول‌ها و فازهای چگال، بررسی نماید. در این نظریه، خواص یک سیستم چند الکترونی با استفاده از تابعی‌ها<sup>۳</sup>، یعنی توابعی<sup>۴</sup> از توابع دیگر، می‌تواند تعیین شود. DFT یکی از فراگیرترین و رایج‌ترین روش‌های در دسترس در فیزیک و شیمی محاسباتی است. DFT از دهه ۱۹۷۰ برای محاسبات در فیزیک حالت جامد بسیار رایج شده است [۱۹و۲۰]. هم‌اکنون، یکی از کدهای رایانه‌ای در دسترس و بسیار مهم برای محاسبات DFT نرم‌افزار Wien2k می‌باشد.

با استفاده از محاسبات DFT می‌توان رفتار مواد کاتدی مورد استفاده در باتری را شبیه‌سازی کرد. امروزه پیشرفت زیادی در این زمینه صورت گرفته است. این محاسبات موجب درک بهتر سازوکارهای عامل در فرایند الکتروشیمیایی مربوط به باتری، فهمیدن خواص مواد کاتدی و حتی پیش‌بینی ساختارها و کاتدهای جدید می‌شود [۲۱و۲۲].

کاتد  $\text{LiFePO}_4$  با ساختار اولیون بی‌شک یکی از مهم‌ترین کاتدهای باتری لیتیم-یون است. اولیون از سال ۱۹۹۷ [۲۳] نظر بسیاری از محققان را به خود جلب کرد و بیشترین حجم مطالعات آزمایشگاهی در زمینه این نوع باتری‌ها را به خود

<sup>3</sup>Functionals<sup>4</sup>Functions<sup>1</sup>Density Functional Theory<sup>2</sup> many-body

شکاف انرژی، انرژی کل و غیره، قبل از هر چیز ساختارهای اولیه آسوده<sup>۶</sup> شدند. آسایش<sup>۷</sup> در سه حالت: کمینه کردن نیروی بین اتم‌ها با بهینه نمودن جایگاه آنها در شبکه، بهینه نمودن حجم سلول در نسبت ثابت a:b:c و بهینه نمودن نسبت‌های بین a, b و c در حجم ثابت انجام شد. برای آسایش از دو تقریب اصلی: تقریب چگالی اسپین موضعی<sup>۸</sup> [۲۵] و تقریب گرادیان تعمیم یافته<sup>۹</sup> Perdew-Burke-Ernzerh [۲۶]-از این پس PBE-GGA خوانده می‌شود- استفاده شد.

در محاسباتی که در آن تقریب‌های LDA<sup>۱۰</sup> و PBE-GGA به علاوه پتانسیل تصحیح خود-تراکنشی کلومب در جای، USIC<sup>۱۱</sup> به کار رفت -از این پس به ترتیب LDA+U و GGA+U نامیده می‌شوند- مقدار U برای اتم Fe برابر با ۵ eV در نظر گرفته شد. این مقدار بر پایه منابع [۲۷-۳۱] استفاده شد. شکل‌بندی<sup>۱۲</sup> الکترون‌ها و اسپین آنها بر طبق پیش فرض نرم‌افزار بوده و برای اتم‌های Fe, Li, O, P، به ترتیب عبارت بود از: Li: [He] 2s<sup>1</sup>, Fe<sub>up</sub>: [Ar] 3d<sup>6.5</sup>(4.5<sup>↑</sup>, 2<sup>↓</sup>) 4s<sup>1.5</sup>(1<sup>↑</sup>, 0.5<sup>↓</sup>), P: [Ne] 3s<sup>2</sup> 3p<sup>3</sup>, O: [He] 2s<sup>2</sup> 2p<sup>4</sup>, اسپین پایین، مشابه با اسپین بالا بوده و فقط جای اسپین‌ها عوض می‌شود.

محاسبات با استفاده از روش‌های LSDA, PBE-GGA, LDA+U, GGA+U، پتانسیل Becke-Johnson بهبود یافته (mBJ) و PBE-Fock- $\alpha$  انجام شدند. PBE-Fock- $\alpha$  یک نوع روش معاوضه-دقیق از روش‌های Hybrid Functionals (HF) است. سایر روش‌های HF نیز بررسی شدند ولی به سبب تشابه نتایج، از گزارش آنها صرف نظر شد. روش‌های HF برای از بین بردن اثر منفی اوربیتال‌های 3d بر دقت محاسبات، مفید هستند. انتگرال‌ها بر روی منطقه Brillouin با تعداد k-piont برابر با ۳×۵×۶ از شبکه Monkhorst-Pack (MP) [۳۲]، برابر با تعداد ۱۸ k-piont غیر قابل تقسیم در منطقه Brillouin، برای این ساختار محاسبه شدند.

ولتاژ نظری (V<sub>T</sub>) برای LiFePO<sub>4</sub> در پژوهش حاضر از

اختصاص داد. با این حال، تاکنون مطالعات DFT با استفاده از کد Wien2k بر روی این ماده انجام نشده است. هم‌چنین از کاربرد هم‌زمان روش‌های مختلف DFT برای این ماده گزارشی در دسترس نیست.

پژوهش حاضر بررسی نظری جامعی از کاتد LiFePO<sub>4</sub> با استفاده از کد Wien2k ارائه می‌دهد. این تحقیق می‌تواند کارآمدی روش‌های DFT در بررسی این گونه مواد را نشان داده و نیز به درک رفتار ساختاری، الکتروشیمیایی و الکتریکی این ماده کمک نماید.

## ۲- روش تحقیق

محاسبات انجام شده در این پژوهش با استفاده از روش موج صفحه‌ای الحاقی خطی پتانسیل-کامل<sup>۱</sup> (FP-LAPW)، که توسط کد WIEN2K (ویرایش ۹) در چارچوب نظریه تابعی چگالی<sup>۲</sup> (DFT) به کار برده شده، انجام شد.

در این پژوهش ماده کاتدی LiFePO<sub>4</sub> با ساختار اولیونین و گروه فضایی Pnma مورد بررسی DFT قرار گرفت. ساختار (مشخصات ساختاری و محل اتم‌ها) اولیه برای محاسبات از مرجع [۲۴] اخذ شد. RMT (شعاع اتمی) در نظر گرفته شده برای اتم‌های Fe, Li, P و O به ترتیب ۲٫۰۰، ۱٫۷۶، ۱٫۴۲ و ۱٫۴۲ a.u. در نظر گرفته شد.

در محاسبات این پژوهش، جهت گسترش توابع موجی در ناحیه درون شبکه‌ای، موج صفحه‌ای در مقدار K<sub>max</sub> R<sub>mt</sub>=7.0 قطع گشت، که R<sub>mt</sub> کوچکترین شعاع کروی اتمی در ساختار و K<sub>max</sub> مقدار بزرگترین بردار K می‌باشد. بسط فوریه چگالی بار در (Ryd)<sup>1/2</sup> G<sub>max</sub>=۱۲ بریده شد. بیشینه مقدار اندازه حرکت زاویه‌ای (I<sub>max</sub>) درون تابع موج داخل کره‌های اتمی برابر با ۱۰ در نظر گرفته شد. هم‌گرایی برای از سرگیری‌های<sup>۳</sup> خود-سازگار<sup>۴</sup> با مقدار Ry ۰/۰۰۰۱ انجام گرفت.

برای به دست آوردن خواص ساختاری و الکتروشیمیایی از قبیل پارامترهای شبکه و مکان اتم‌ها، چگالی حالات (DOS)،

<sup>8</sup> local spin density approximation, LSDA

<sup>9</sup> Perdew-Burke-Ernzerh of generalized gradient approximation

<sup>10</sup> local density approximation

<sup>11</sup> on-site Coulomb Self-Interaction Correction potential

<sup>12</sup> Configuration

<sup>1</sup> full-potential linear augmented plane wave

<sup>2</sup> density functional theory

<sup>3</sup> Iterations

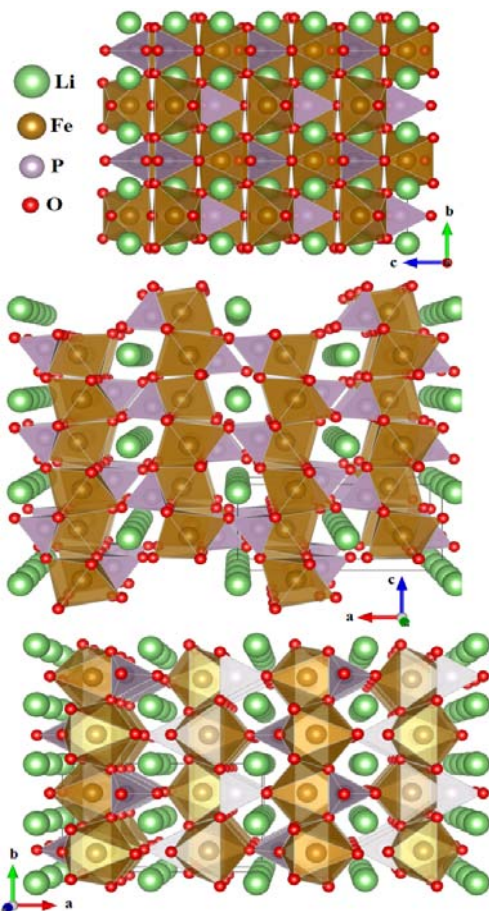
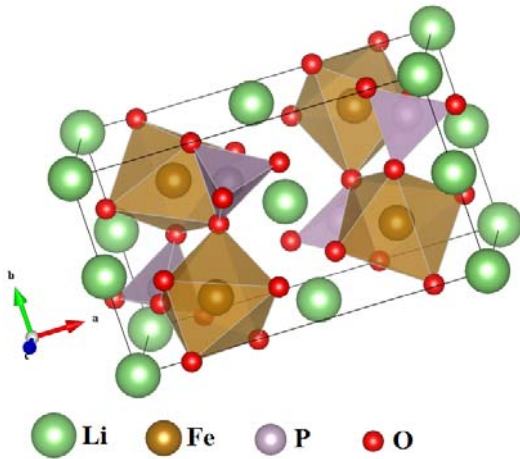
<sup>4</sup> self-consistent iterations

<sup>5</sup> density of states

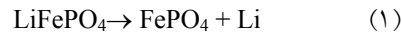
<sup>6</sup> relax

<sup>7</sup> relaxation

از خروج لیتیم، سلول واحد انقباض زیادی داشته باشد (بیش از ۱۰٪) در این صورت ساختار پایدار نبوده و شارژ/تخلیه موجب از هم پاشیدن ساختار خواهد شد. ولی اگر انقباض ساختار در اثر خروج لیتیم کم باشد در این صورت ساختار پایدار خواهد بود [۲۱]. به هر حال نتایج جدول ۱ نشان می‌دهد که این کاتد به لحاظ ساختاری پایدار است.



واکنش شارژ (معادله ۱) و با استفاده از معادله ۲ قابل محاسبه است.



$$V_T = E_{\text{LiFePO}_4} - E_{\text{FePO}_4} - E_{\text{Li}} \quad (2)$$

که در آن  $E_{\text{LiFePO}_4}$ ،  $E_{\text{FePO}_4}$  و  $E_{\text{Li}}$  انرژی کل محاسبه شده برای یک واحد فرمول از (به ترتیب) ساختار لیتیم خارج نشده، لیتیم خارج شده و فلز لیتیم (ساختار bcc) است. برای تعیین  $E_{\text{Li}}$  آسایش ساختار با بهینه کردن حجم انجام شد و سپس انرژی کل بر ۳۰۹۴ k-points غیر قابل تقسیم در منطقه Brillouin (برابر با شبکه  $50 \times 50 \times 50$ ) و هم‌گرایی انرژی در Ry  $E=0/0.0001$  محاسبه شد.

محاسبات با استفاده از روش‌های PBE-GGA، LSDA،

LDA+U و GGA+U انجام شد. جهت محاسبه دقیق‌تر شکاف انرژی از روش پتانسیل Becke-Johnson بهبود یافته [۳۳] نیز استفاده شد. محاسبات به صورت فرومغناطیس (FM) انجام شد.

### ۳- نتایج و بحث

ساختار  $\text{LiFePO}_4$  چنان‌که در شکل ۱ نمایش داده شده

است اورتورمبیک (مکعب مستطیل) و شبکه فضایی آن Pmna می‌باشد. در این ماده اتم‌های لیتیم و آهن درون جایگاه‌های اکتاهدرال و فسفر در جایگاه تتراهدرال قرار گرفته و این اکتاهدرال‌ها و تتراهدرال‌ها از گوشه‌ها به یکدیگر متصل هستند، لذا به ساختار این ماده اولیومین نیز گفته می‌شود. چنان‌که در شکل ۲ نشان داده شده است، نفوذ در این شبکه در جهت محور  $b$  و  $c$  رخ می‌دهد که جهت محور  $b$  فضای بازتری را جهت نفوذ فراهم کرده است؛ ولی، چنانچه خواهد آمد، نفوذ در جهت  $c$  نیز بسیار محتمل است.

جدول ۱ نتایج ساختاری محاسبه شده برای  $\text{LiFePO}_4$  را

در دو حالت قبل و بعد از خروج لیتیم با دو روش GGA و LSDA نشان می‌دهد. شایان ذکر است برای محاسبات ساختاری لازم نیست از پارامتر  $U$  (یعنی چارچوب LDA+U) استفاده شود. ساختار محاسبه شده با روش GGA بزرگتر و با روش LSDA کوچکتر از ساختار آزمایشگاهی تخمین زده می‌شود.

درصد تغییرات پارامترهای شبکه و حجم سلول در

جدول ۱ نشان داده شده است. درصد تغییرات حجم پس از

خروج لیتیم معیاری از پایداری ساختاری می‌باشد. چنان‌چه پس

جدول ۱. اطلاعات ساختاری محاسبه شده با روش‌های مختلف برای  $\text{LiFePO}_4$  قبل و بعد از خروج لیتیم (بر مبنای آنگستروم)، و نیز تغییرات ساختاری ایجاد شده در اثر خروج لیتیم (بر حسب درصد).

روش	ماده	a	b	c	Vol.
GGA	$\text{LiFePO}_4$	۱۰/۱۶	۵/۹۲	۴/۶۲	۲۷۷/۸۵
	$\text{FePO}_4$	۹/۹۸	۵/۸۲	۴/۵۸	۲۶۵/۸۷
	% تغییرات	-۱/۸۵	-۱/۶۶	-۰/۸۶	-۴/۳۱
LSDA	$\text{LiFePO}_4$	۹/۸۹	۵/۷۶	۴/۵۰	۲۵۵/۹۵
	$\text{FePO}_4$	۹/۵۹	۵/۵۸	۴/۴۱	۲۳۶/۰۶
	% تغییرات	-۳/۰۵	-۳/۰۵	-۱/۸۸	-۷/۷۷

می‌شود اتم‌های لیتیم به صورت دومینویی/آبشاری از ساختار خارج شوند و لذا ولتاژ ثابت می‌ماند. این مقدار کرنش در ساختارهایی مانند  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  وجود ندارد، لذا ولتاژ در آن‌ها ثابت نمی‌ماند. جدول ۱ نشان می‌دهد که انقباض در راستای محور c کمتر از دو ساختار دیگر است. با توجه به شکل ۲، محور c یکی از دو مسیر انتخابی جهت نفوذ لیتیم‌ها است، در نتیجه صفحه‌ی a-b بیشترین انقباض را دارد که این باعث خواهد شد نفوذ لیتیم در جهت c بیشتر از جهات دیگر باشد.

جدول ۲ ولتاژ نظری محاسبه شده با روش‌های مختلف برای این ماده کاتدی را نشان می‌دهد. مقدار آزمایشگاهی ولتاژ این کاتد حدود ۳/۲ ولت می‌باشد [۲۳]. نزدیک‌ترین مقادیر محاسبه شده به مقدار آزمایشگاهی متعلق به روش‌های GGA+U، GGA و mBJ است. البته تذکر این نکته لازم است که روش‌های mBJ و HF بیشتر جهت محاسبات خواص الکتریکی مانند چگالی حالات (DOS) و ساختار نواری<sup>۲</sup> استفاده می‌شوند. جدول ۲ (و نیز جدول ۱ در مورد ساختار) نشان می‌دهد که روش LSDA(+U) دقت کمی برای محاسبه خواص LFP دارد (لااقل برای شعاع‌های اتمی در نظر گرفته شده [۳۴]). از طرفی دیگر، در برخی آزمایش‌ها ولتاژ به دست آمده در سیکل اول برای این ماده کاتدی حدود ۳/۹ ولت می‌باشد. در این صورت جواب روش‌های LSDA و LSDA+U نزدیک‌ترین مقادیر به مقدار آزمایشگاهی هستند.

جدول ۲. ولتاژ نظری ( $V_t$ ) محاسبه شده و نیز انرژی داخلی برای یک واحد سلولی بر حسب eV محاسبه شده با روش‌های مختلف.

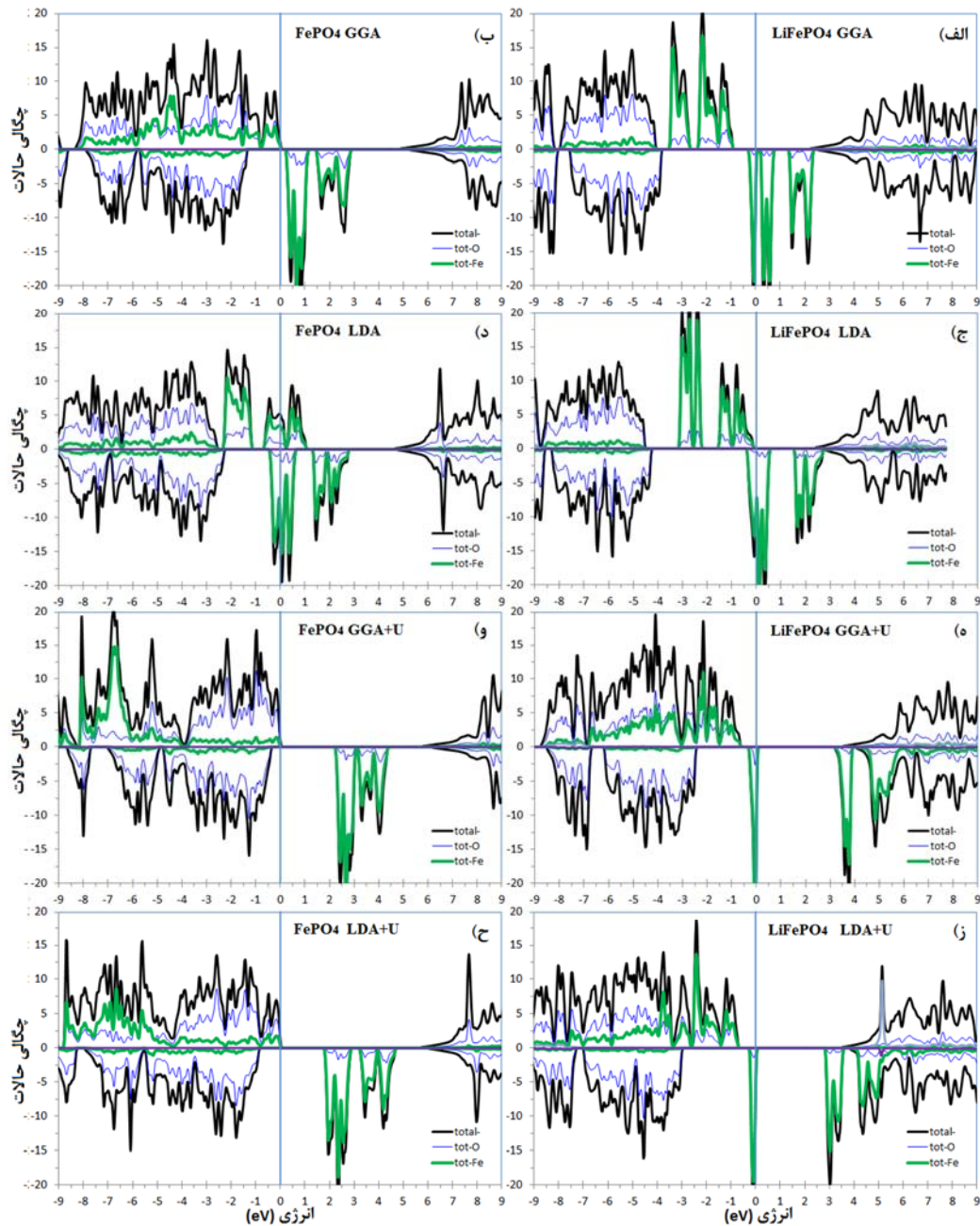
روش	LiFP	FP	$V_t$
GGA	-۱۵۳۸۹/۱۰۵	-۱۵۳۲۸/۰۶۴۸۳	۲/۹۴
GGA+U	-۱۵۳۸۸/۵۸۰۹	-۱۵۳۲۷/۵۳۴۸	۲/۹۶
LDA	-۱۵۳۴۷/۵۰۱۶۶	-۱۵۲۸۷/۰۶۴۶۲	۳/۹۳
LDA+U	-۱۵۳۴۶/۸۳۳۶۱	-۱۵۲۸۶/۳۹۵۷	۳/۹۳
HF	-۱۵۳۸۶/۸۲۸۷۲	-۱۵۳۲۶/۰۶۳۲۳	۲/۰۰
mBJ	-۱۵۳۴۶/۲۱۳۸	-۱۵۲۸۵/۹۱۶۱۷	۳/۴۵

جدول ۳. مقادیر نوار ممنوعه (بر حسب eV) محاسبه شده با روش‌های مختلف.

روش	$\text{LiFePO}_4$	$\text{FePO}_4$
GGA+U	۲/۲	۲/۲
LSDA+U	۲/۹	۱/۸
mBJ	۴/۲	۲/۵
HF	--	۱/۶

انقباض ناشی از خروج لیتیم به شبکه LFP کرنش وارد می‌کند. این کرنش مبنای ارائه سازوکاری به نام آبشار-دومینو<sup>۱</sup> شد [۱۴]. توضیح اینکه کاتد  $\text{LiFePO}_4$  بر خلاف بسیاری از مواد کاتدی باتری لیتیم-یونی از جمله  $\text{LiCoO}_2$  و  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  دارای نمودار ولتاژ-ظرفیت تخت می‌باشد [۱۸]. به این معنا که ولتاژ در حین شارژ/تخلیه ثابت می‌ماند. نظر بر این است که کرنشی که در اثر خروج لیتیم در ساختار LFP ایجاد می‌گردد موجب

<sup>2</sup> Band structure<sup>1</sup> domino-cascade



شکل ۳. نمودار چگالی حالات الکترونی (DOS) برای  $\text{LiFePO}_4$  قبل (ستون راست) و بعد (ستون چپ) از خروج لیتیم، محاسبه شده با روش‌های  $\text{GGA}(\text{+U})$  و  $\text{LSDA}(\text{+U})$ . تراز فرمی به انرژی صفر منتقل شده است.

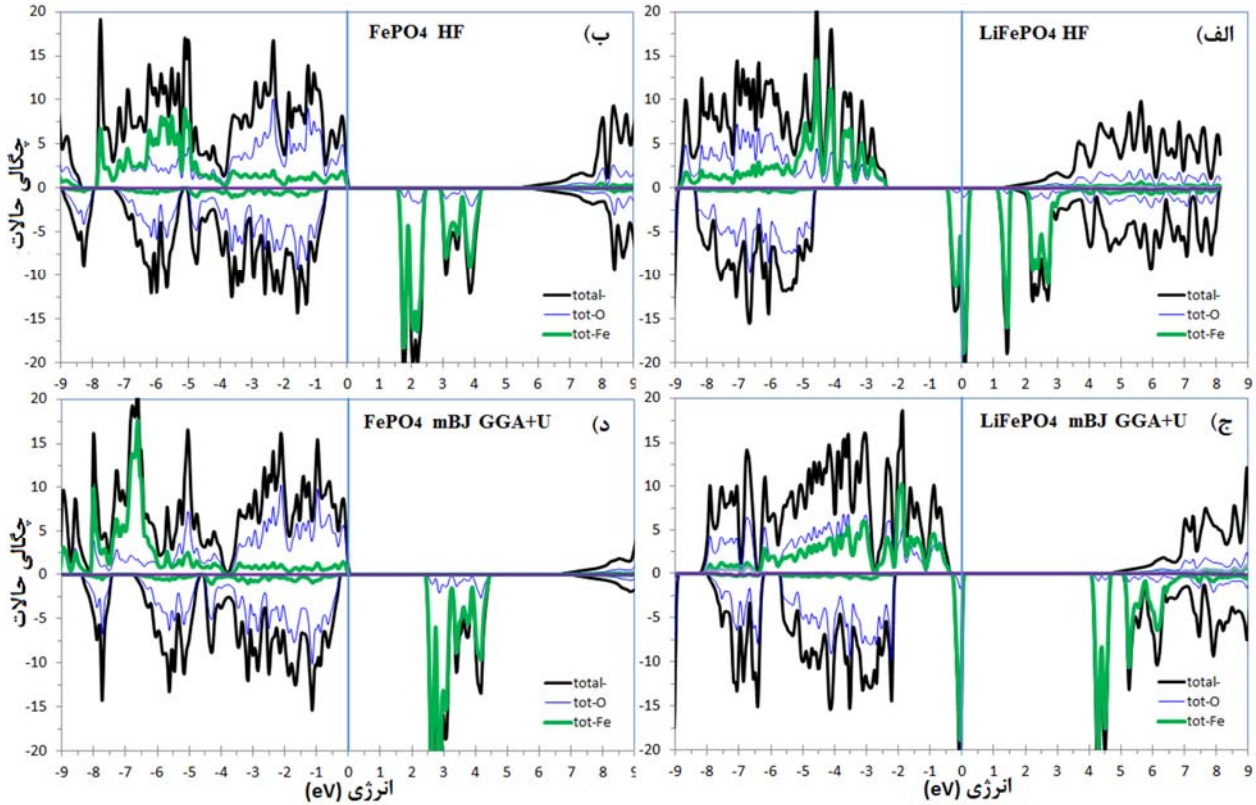
وسط باند ممنوعه مقادیر باند ممنوعه‌ی حاصل غیر واقعی می‌باشد. تنها موردی که برای این نمودارها جالب توجه است محل قرارگیری تراز فرمی در میان باند ممنوعه‌ی بدون در نظر گرفتن  $3d\text{-Fe}$  می‌باشد. چنانچه باندهای ناشی از  $3d\text{-Fe}$  (خطوط سبز) در نظر گرفته نشوند، در شکل‌های ۳-الف و ۳-ج تراز فرمی به نوار هدایت نزدیک‌تر است، لذا  $\text{LiFePO}_4$  (ساختار قبل از خروج لیتیم) نیمه‌هادی نوع N می‌باشد. با توجه به نزدیکی تراز فرمی به نوار ظرفیت در شکل‌های ۳-ب و ۳-د

جالب توجه است که در حالت کلی محاسبات DFT ولتاژ را با تقریب بهتری برای مواد کاتدی پلی‌آنیون نسبت به مواد اکسیدی محاسبه می‌نماید.

شکل ۳ نمودار چگالی حالات (DOS) محاسبه شده با روش‌های  $\text{GGA}(\text{+U})$  و  $\text{LSDA}(\text{+U})$  را برای ماده کاتدی LFP قبل ( $\text{LiFePO}_4$ ) و بعد ( $\text{FePO}_4$ ) از خروج لیتیم نشان می‌دهد. در مورد نمودارهای DOS محاسبه شده با روش‌های  $\text{GGA}$  و  $\text{LSDA}$  (بدون مقدار U)، به علت قرار گرفتن باندهای  $3d\text{-Fe}$  در

محاسبات (GGA/LSDA +U) این کاتد نسبت به بسیاری از پلی-آنیون‌ها نرخ‌پذیری بهتری دارد.

ماده‌ی  $\text{FePO}_4$  (ساختار پس از خروج لیتیم) نیمه هادی نوع P می‌باشد. ترکیب نیمه‌هادی نوع P و N موجب نرخ‌پذیری کمتر این کاتد نسبت به کاتدهای اکسیدی شده است [۱۷]. با این حال به دلیل موقعیت تراز فرمی و باندهای پذیرنده و گیرنده (در



شکل ۴. نمودار چگالی حالات الکترونی (DOS) برای  $\text{LiFePO}_4$  قبل و بعد از خروج لیتیم، محاسبه شده با روش‌های HF و mBJ. تراز فرمی به انرژی صفر منتقل شده است.

اوربیتال‌های اسپین پایین از  $3d\text{-Fe}$  می‌باشد. برای حالت پس از خروج لیتیم (شکل‌های ۳-و، ۳-ح)، در نوار ظرفیت، درست زیر تراز فرمی، اوربیتال اسپین پایین از  $3d\text{-Fe}$  وجود ندارد (بر خلاف  $\text{LiFePO}_4$ ) و اوربیتال‌های  $3d\text{-Fe}$  پر با اسپین بالا در انرژی‌های کم (کمتر از ۶ eV) قرار گرفته‌اند. در حالی که در این ماده نوار رسانش (در واقع باند پذیرنده در نیمه هادی نوع P) با اوربیتال‌های خالی  $3d$  (اسپین پایین) ساخته شده است. برای ساختار پس از خروج لیتیم، در مقایسه با ساختار قبل از خروج لیتیم، اوربیتال‌های خالی  $3d$  بالاتر از تراز فرمی به انرژی‌های کمتر منتقل شده و اوربیتال‌های خالی سایر اتم‌ها در انرژی‌های بالاتر قرار گرفته‌اند. لذا، در حقیقت به سبب ایجاد یک نوار پذیرنده توسط  $3d\text{-Fe}$  شکاف انرژی در این ماده کوچکتر شده است.

مقادیر نوار انرژی محاسبه شده برای ماده کاتد  $\text{LiFePO}_4$

جهت اصلاح نمودن تاثیر مخرب نوارهای اوربیتال‌های  $d$  و  $f$  بر نتایج DOS، از یک فاکتور تصحیح استفاده می‌شود که نام U دارد. این فاکتور به اوربیتال‌های d عناصر واسطه اضافه می‌شود. بنابراین، انتظار می‌رود نتایج محاسبات نوار ممنوعه توسط روش‌های GGA/LSDA +U به واقعیت نزدیک‌تر باشد. شکل ۳- تا ۳-ح چگالی حالات (DOS) محاسبه شده توسط روش‌های GGA/LSDA +U را برای فازهای قبل و پس از خروج لیتیم به تصویر می‌کشد. بر طبق شکل‌های ۳- و ۳-ح برای  $\text{LiFePO}_4$  در نوار ظرفیت (زیر تراز فرمی) یک باند واقع باند دهنده در نیمه هادی نوع N در اسپین پایین توسط اوربیتال‌های  $3d\text{-Fe}$  ایجاد شده است (شایان ذکر است، اسپین اکثریت اسپین بالا در نظر گرفته شده بود). نوار رسانش، هم‌زمان توسط اوربیتال‌های خالی  $3d$  اتم آهن و اوربیتال‌های سایر اتم‌ها ایجاد شده است. با این وجود اولین باند رسانش متعلق به

دارد. نحوه‌ی قرار گرفتن انرژی اوربیتال‌های خالی  $3d\text{-Fe}$  در ساختار نواری این ماده موجب می‌شود که از دست دادن لیتیم و انتقال حالت یونی Fe از II به III موجب افزایش رسانش گردد.

### مراجع

- Scrosati, B. Battery technology-challenge of portable power. *Nature*, (1995), 373 (6515), 557-558.
- Gong, Z. & Yang, Y. Recent advances in the research of polyanion-type cathode materials for Li-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, (2011), 4 (9), 3223-3242.
- Xu, B., Qian, D., Wang, Z. & Meng, Y. S. Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, (2012), 73 (5), 51-65.
- Kim, J. & Manthiram, A. A manganese oxyiodide cathode for rechargeable lithium batteries. *Nature*, (1997), 390 (6657), 265-267.
- Sun, Y.-K. *et al.* High-energy cathode material for long-life and safe lithium batteries. *Nature materials*, (2009), 8 (4), 320-324.
- Kang, B. & Ceder, G. Battery materials for ultrafast charging and discharging. *Nature*, (2009), 458 (7235), 190-193.
- کزازی، م.، واعظی، م. ر. & زاده، ا. ک. ساخت، مشخصه یابی و سیکل پذیری ماده کاتدی سولفور- پلی پیرول جهت کاربرد در باتری‌های ثانویه لیتیومی. مجله مواد و فن آوری های پیشرفته، (۱۳۹۲)، ۲ (۳)، ۷۹-۸۵.
- Barpanda, P. *et al.* A 3.90 V iron-based fluorosulphate material for lithium-ion batteries crystallizing in the triplite structure. *Nature materials*, (2011), 10 (10), 772-779.
- Tarascon, J.-M. & Armand, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, (2001), 414 (6861), 359-367.
- Fergus, J. W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, (2010), 195 (4), 939-954.
- Balandeh, M. & Asgari, S. Synthesis and characterization of LiNiO<sub>2</sub> nanopowder with various chelating agents. *Journal of Nanomaterials*, (2010), 2010, 35.
- Soltanmohammad, S. & Asgari, S. Characterization of LiCoO<sub>2</sub> nanopowders produced by sol-gel processing. *Journal of Nanomaterials*, (2010), 2010, 55.
- Kalantarian, M. M. *et al.* Electrochemical characterization of low-cost lithium-iron orthosilicate samples as cathode materials of lithium-ion battery. *Journal of Academic and Applied Studies*, (2017).
- Delmas, C., Maccario, M., Croguennec, L., Le Cras, F. & Weill, F. Lithium deintercalation in LiFePO<sub>4</sub> nanoparticles via a domino-cascade model. *Nature materials*, (2008), 7 (8), 665-671.
- Recham, N. *et al.* A 3.6 V lithium-based fluorosulphate insertion positive electrode for lithium-ion batteries. *Nature materials*, (2009), 9 (1), 68-74.
- Nishimura, S.-i. *et al.* Experimental visualization of lithium diffusion in LiFePO<sub>4</sub>. *Nature materials*, (2008), 7 (9), 707-711.
- Kalantarian, M. M., Asgari, S. & Mustarelli, P. A theoretical approach to evaluate the rate capability of Li-ion battery cathode materials. *Journal of Materials Chemistry A*, (2014), 2 (1), 107-115.

با استفاده از روش‌های محاسباتی مختلف در جدول ۳ آمده است. این مقادیر از نمودارهای DOS (شکل‌های ۳ و ۴) استخراج شده‌اند. روش mBJ در واقع جهت تخمین صحیح‌تر نوار ممنوعه ابداع شده است لذا، انتظار می‌رود عدد این روش دقیق‌تر از سایر روش‌ها باشد. پس از mBJ روش GGA+U باید به عدد واقعی نوار ممنوعه نزدیک‌تر باشد. شایان توجه است که در تمام روش‌ها رسانش این ماده کاتدی با از دست دادن لیتیم افزایش می‌یابد.

### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، ماده کاتدی LiFePO<sub>4</sub> با ساختار اولیونین و گروه فضایی Pnma (اورتورهمبیک) مورد بررسی DFT با کد Wien2k قرار گرفت. محاسبات با استفاده از روش‌های LSDA، PBE-GGA، LDA+U، GGA+U، پتانسیل Becke-Johnson بهبود یافته (mBJ) و PBE-Fock- $\alpha$  انجام شدند. یک نوع روش معاوضه-دقیق از روش‌های Hybrid Functionals (HF) است.

بیشترین نفوذ یون‌ها در این شبکه در جهت محور b و c رخ می‌دهد که جهت محور b فضای بازتری را جهت نفوذ فراهم کرده است. ولی با توجه به انقباض بیشتر در صفحه‌ی ab، نفوذ در جهت c نیز بسیار محتمل است.

ساختار محاسبه شده با روش GGA بزرگ‌تر و با روش LSDA کوچک‌تر از ساختار آزمایشگاهی تخمین زده شد.

درصد تغییرات حجم پس از خروج لیتیم معیاری از پایداری ساختاری می‌باشد. محاسبات نشان داد که این ماده کاتدی دارای پایداری ساختار پس از خروج لیتیم می‌باشد.

محاسبات ولتاژ نظری نشان داد نزدیک‌ترین مقادیر محاسبه شده ولتاژ به مقدار آزمایشگاهی (۳/۲ V) متعلق به روش‌های GGA+U، GGA و mBJ است.

بر طبق چگالی حالات محاسبه شده LiFePO<sub>4</sub> (ساختار قبل از خروج لیتیم) نیمه‌هادی نوع N و ساختار پس از خروج لیتیم نیمه‌هادی نوع P می‌باشد. ترکیب دیود بایاس معکوس نیمه‌هادی نوع P و N موجب نرخ‌پذیری کمتر این کاتد نسبت به کاتدهای اکسیدی شده است. با این حال به دلیل موقعیت تراز فرمی و باندهای پذیرنده و گیرنده (در محاسبات GGA/LSDA) این کاتد نسبت به بسیاری از پلی‌آنیون‌ها نرخ‌پذیری بهتری



18. Kalantarian, M. *et al.* Understanding non-ideal voltage behaviour of cathodes for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, (2014), 2 (45), 19451-19460.
۱۹. صالحی، ح. ا. ساختار نوارهای انرژی در بلور آلفا آلومینا با استفاده از اصول اولیه. مجله مواد و فن آوری های پیشرفته، (۱۳۸۸)، ۲ (۲)، ۱۴۵-۱۵۰.
۲۰. صالحی، ح. ا. خواص اپتیکی بلور  $PbTiO_3$  در فاز مکعبی. مجله مواد و فن آوری های پیشرفته، (۱۳۸۹)، ۲ (۳)، ۱۹۳-۱۹۹.
21. Kalantarian, M. M., Asgari, S., Capsoni, D. & Mustarelli, P. An ab initio investigation of  $Li_2M_0.5N_0.5SiO_4$  ( $M, N = Mn, Fe, Co, Ni$ ) as Li-ion battery cathode materials. *Physical Chemistry Chemical Physics*, (2013), 15, 8035-8041.
22. Kalantarian, M. M., Asgari, S. & Mustarelli, P. Theoretical investigation of  $Li_2MnSiO_4$  as a cathode material for Li-ion batteries: a DFT study. *Journal of Materials Chemistry A*, (2013), 1 (8), 2847-2855.
23. Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. & Goodenough, J. B. d. Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, (1997), 144 (4), 1188-1194.
24. Megaw, H. D. *Crystal structures*. (Saunders Philadelphia, 1973).
25. Hohenberg, P. & Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, (1964), 136 (3B), B864.
26. Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, (1996), 77 (18), 3865.
27. Arroyo-de Dompablo, M., Armand, M., Tarascon, J. & Amador, U. On-demand design of polyoxianionic cathode materials based on electronegativity correlations: An exploration of the  $Li_2MSiO_4$  system ( $M = Fe, Mn, Co, Ni$ ). *Electrochemistry Communications*, (2006), 8 (8), 1292-1298.
28. Saracibar, A., Van der Ven, A. & Arroyo-de Dompablo, M. Crystal structure, energetics, and electrochemistry of  $Li_2FeSiO_4$  polymorphs from first principles calculations. *Chemistry of Materials*, (2012), 24 (3), 495-503.
29. Jiang, X. & Guo, G. Electronic structure, magnetism, and optical properties of  $Fe_2SiO_4$  fayalite at ambient and high pressures: A GGA+ U study. *Physical Review B*, (2004), 69 (15), 155108.
30. Zhou, F., Cococcioni, M., Kang, K. & Ceder, G. The Li intercalation potential of  $LiMPO_4$  and  $LiMSiO_4$  olivines with  $M = Fe, Mn, Co, Ni$ . *Electrochemistry communications*, (2004), 6 (11), 1144-1148.
31. Kalantarian, M. M. & Asgari, S. Theoretical assessment of structural stability, electrochemical properties and the first cycle transition of  $Li_2FeSiO_4$  as a cathode material. *Journal of Academic and Applied Studies*, (2017).
32. Monkhorst, H. J. & Pack, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, (1976), 13 (12), 5188-5192.
33. Tran, F. & Blaha, P. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Physical review letters*, (2009), 102 (22), 226401.
۳۴. کلانتریان، م. م. & عسگری، س. بررسی نظری جامع پلی مورف های مختلف  $Li_2FeSiO_4$  به عنوان کاتد باتری لیتیوم-یون با استفاده از نظریه تابعی چگالی. (۱۳۹۶).