

锂离子电池 $\text{LiTi}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{SO}_4\text{F}$ 正极材料的电子结构

陶 伟¹ 黄 云¹ 伊廷锋^{*1,2} 谢 颖^{*2}

(¹ 安徽工业大学化学与化工学院, 马鞍山 243002)

(² 黑龙江大学功能无机材料化学教育部重点实验室, 哈尔滨 150080)

摘要: 采用密度泛函理论平面波赝势的方法, 计算了 LiFeSO_4F 和 $\text{LiTi}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{SO}_4\text{F}$ 正极材料的电子结构。计算结果表明: 当锂嵌入材料后, S、O 和 F 的原子布居变化较小, 电子主要填充在过渡金属的 3d 轨道, 导致过渡金属被还原, 成为电化学反应的活性中心。在嵌锂态中, 锂和氧(氟)之间形成了离子键, 而过渡金属(Ti 和 Fe)与氧(氟)之间则形成了共价键, S-O 键的共价性最强。态密度的计算结果则表明: Ti 和 Fe 均保持高自旋排列结构; LiFeSO_4F 的两个自旋通道的带隙分别为 2.88 和 2.29 eV, 其导电性很差; Ti 掺杂使体系的带隙消失, 显著地提高了正极材料的导电性; $\text{LiTi}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{SO}_4\text{F}$ 系统中 Ti-O 和 Ti-F 键均比纯相中的 Fe-O 和 Fe-F 键的共价性更强, 因此 Ti 掺杂材料具有更好的结构稳定性。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 氟硫酸盐; 电子结构; 密度泛函

中图分类号: O614.111

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)03-0429-06

DOI: 10.11862/CJIC.2017.043

Electronic Structure of $\text{LiTi}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{SO}_4\text{F}$ Positive-Electrode Material for Lithium-Ion Battery

TAO Wei¹ HUANG Yun¹ YI Ting-Feng^{*1,2} XIE Ying^{*2}

(¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan, Anhui 243002, China)

(²Key Laboratory of Functional Inorganic Material Chemistry, Ministry of Education, School of Chemistry and Materials science, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

Abstract: By using density functional theory plane-wave pseudo-potential technique (DFT-PW-PS), the electronic structures of LiFeSO_4F and $\text{LiTi}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{SO}_4\text{F}$ cathode materials were calculated. The computational results indicated that after lithium was intercalated into the materials, the atomic populations of S, O and F atoms are changed slightly, and that the electrons are mainly filled on the 3d orbits of the transition metals, leading to the reduction of the transition metals and making the transition metals being as redox centers. In the intercalation states, ionic bonds were formed between lithium and oxygen (fluorine), while covalent bonds were formed between the transition metals (Ti and Fe) and oxygen (fluorine), and the covalency of the S-O bonds is the strongest. The results from the density of states (DOSs) suggested that both titanium and iron take a high spin arrangement; the band gaps for the two spin channels of LiFeSO_4F are 2.88 and 2.29 eV, implying a rather poor electric conductivity; Ti doping will result in the disappearance of the band gap, enhancing significantly the electric conductivity of the cathode materials; As Ti-O and Ti-F bonds in $\text{LiTi}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{SO}_4\text{F}$ system are stronger than Fe-O and Fe-F bonds in pure phase, Ti doping cathode materials would have a much better structural stability.

Keywords: lithium-ion battery; cathode material; fluorosulfate; electronic structure; density functional theory

收稿日期: 2016-09-14。收修改稿日期: 2016-11-02。

国家自然科学基金 (No.51274002)、黑龙江省自然科学基金项目 (No.E2016056)、安徽省自然科学基金项目 (No.1508085MB25)、高校优秀青年人才支持计划重点项目 (No.gxyqZD2016066)、黑龙江大学功能无机材料化学教育部重点实验室开放基金和安徽省大学生创新创业训练计划资助项目 (No.201610360163)。

*通信联系人。E-mail: tfyihit@163.com, xieying@hlju.edu.cn

0 引言

LiFePO_4 材料被认为是一种很有潜力的动力锂离子电池正极材料,但其电压平台仅为 3.4 V,这在一定程度上限制了 LiFePO_4 的发展^[1-2]。由于 SO_4^{2-} 比 PO_4^{3-} 具有更强的诱导效应, LiFeSO_4F 具有 3.6 V 的电位平台,比 LiFePO_4 高出 0.2 V,在能量密度方面特别具有吸引力,逐渐引起了人们的关注^[3]。但是 LiFeSO_4F 的电子电导率比较低,合成路线复杂,这极大地限制了其商业化应用。针对锂离子电池电极材料电子电导率低的问题,可以通过掺杂或者包覆提高其电子电导率^[4]。但目前锂离子电池电极材料的掺杂改性方案的设计仍有一定的随机性,缺乏相应的理论依据,这个问题的产生主要源于人们对其结构和性能关系的认识不够清晰^[5]。而第一性原理计算的出现,以及材料的理论设计等理念的引入,不仅大大地减轻了新材料研发过程中的工作量,在锂离子正极和负极材料的研究中也取得了很大的成功^[6]。

目前有关 LiFeSO_4F 材料的第一性原理计算已经取得了一些进展^[7-11]。Nazar 组^[7]的计算表明 Li^+ 沿着 LiFeSO_4F 晶体的 $[111]$ 方向的迁移能较低,其属于快离子导体^[8],较低的迁移能对电极材料的容量保有率和倍率性能的提高都具有重要意义;Ramzan 组^[9]采用杂化的密度泛函理论计算了 LiFeSO_4F 的电子结构,并采用 Bader 方法分析了电荷分布问题,计算结果与实验一致;随后,从头算分子动力学方法的计算结果表明: Li^+ 的扩散是三维的;Frayret 组^[10]则采用态密度泛函理论计算了 LiMSO_4F ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 的平均电势,它们的数值分别为 3.6、4.9 和 5.4 V。我

们组采用第一性原理方法研究了 $\text{Li}_x\text{FeSO}_4\text{F}$ 材料的结构稳定性和输运性质,研究结果表明锂离子迁移活化势垒很低(0.185~0.563 eV), $\text{Li}_x\text{FeSO}_4\text{F}$ 材料具有很好的离子导电性^[11]。此外,理论计算的结果还进一步表明 $\text{Li}_x\text{FeSO}_4\text{F}$ 的摩尔生成焓也比传统的 LiCoO_2 和 LiNiO_2 正极材料更负^[11],这说明 $\text{Li}_x\text{FeSO}_4\text{F}$ 应该具有更好的热力学稳定性。然而实验仍观察到了该材料在充放电循环过程中发生了相转变^[12]。结构相变的发生将导致电极材料的循环稳定性变差,从而影响电池的整体性能。

为了揭示异质元素的掺入对电极材料的结构和性能的影响,本文拟采用第一性原理方法对 $\text{Li}_x\text{FeSO}_4\text{F}$ 及其 Ti 掺杂材料的电子结构和化学键特征展开研究。电荷分布、态密度及键布居的相关分析将为该电极材料的掺杂改性方案的设计奠定较好的基础。

1 计算方法

图 1 为 LiFeSO_4F 的结构示意图。 LiFeSO_4F 为三斜晶胞(空间群 $P\bar{1}$),由 SO_4 四面体和 FeO_4F_2 八面体交替连接组成。每个 FeO_4F_2 八面体通过其共享氧原子与 4 个不同的 SO_4 四面体相连接,而其余 2 个氟阴离子则分别连接其它 2 个不同的 SO_4 四面体^[10]。这种三维结构给 Li^+ 的传输提供了沿着 $[100]$ 、 $[010]$ 、 $[001]$ 3 个方向的通道,这种结构特征比 LiFePO_4 正极材料的一维通道更有利于 Li^+ 的脱出和嵌入,因而具有更高的离子电导率^[9,13]。通过用 Ti 部分取代 $(2 \times 1 \times 1)$ 超胞中的 Fe 离子,可以实现特定的计量比。本文采用密度泛函理论(DFT)在广义梯度近似(GGA)^[14] 的基础上对 $\text{Li}_x\text{FeSO}_4\text{F}$ 和 $\text{Li}_x\text{Ti}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{SO}_4\text{F}$ ($x=0, 1$) 材

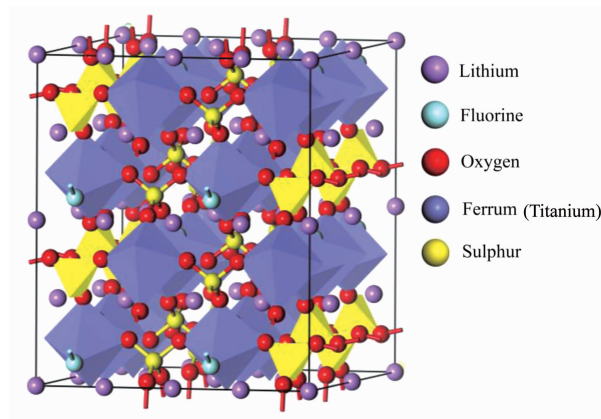


图 1 LiFeSO_4F 和 $\text{LiTi}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{SO}_4\text{F}$ 的理论模型

Fig.1 Theoretical model for LiFeSO_4F and $\text{LiTi}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{SO}_4\text{F}$

料的电荷分布、态密度和键布居等性质展开研究。计算采用了 CASTEP 软件^[15],同时采用了平面波赝势技术,相应的平面波截断为 380.0 eV。总能中的交换-相关泛函部分则采用广义梯度近似(GGA)下的 PW91 泛函进行处理^[16]。布里渊区的数值积分采用了 Monkhorst-Pack 方案^[17],积分格点面为 $4 \times 4 \times 3$ 。各元素的初始价电子构型分别为 $\text{Li}:1s^2 2s^1$ 、 $\text{Ti}:3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ 、 $\text{Fe}:3d^6 4s^2$ 、 $\text{O}:2s^2 2p^4$ 、 $\text{F}:2s^2 2p^5$ 、 $\text{S}:3s^2 3p^4$ 。为了处理过渡金属的电子相关作用,本文采用了 DFT+U 方法,其中 Fe 和 Ti 的 U 值经过测试后分别设置为 3.0 和 2.5 eV。为了得到能量自洽的收敛构型,本文采用了 BFGS(Broyden Fletcher Goldfarb Shanno)算法^[18]进行几何结构优化,收敛标准为:两次迭代之间的总能差小于 $2.0 \times 10^{-6} \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$,且作用于原子上的力小于 $0.1 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$ 。所有的计算都在周期边界条件下进行。

2 结果与讨论

根据图 1 的理论模型,对 LiFeSO_4F 与 $\text{LiTi}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{SO}_4\text{F}$ 的结构进行了优化,得到稳定的基态,计算得到的晶格常数如表 1 所示。对于 LiFeSO_4F 系统,3 个方向上的晶格常数的计算值与实验值相比误差分别为 1.3%、0.7%和 2.7%。

表 1 的数据表明, LiFeSO_4F 体系在脱锂后,体积由原来的 $0.189\ 701 \text{ nm}^3$ 缩减到 $0.181\ 242 \text{ nm}^3$;由于 Ti^{2+} 离子的半径(0.086 nm)远大于 Fe^{2+} 离子的半径(0.061 nm),因此与纯相材料相比,掺杂体系的晶格体积应该有所增加。但是表 1 的计算结果却表明 $\text{Li}_x\text{Ti}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{SO}_4\text{F}$ 的晶格体积相比纯相更小,这种现象实际上与掺杂后导致材料内 M-O 化学键的变化有关,可以预期 Ti-O 之间应该具有更强的共价作用,这对于晶格的稳定化具有重要作用。

表 1 $\text{Li}_x\text{FeSO}_4\text{F}$ 和 $\text{Li}_x\text{Ti}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{SO}_4\text{F}$ ($x=0, 1$)体系晶格参数

Table 1 Lattice parameters for $\text{Li}_x\text{FeSO}_4\text{F}$ and $\text{Li}_x\text{Ti}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{SO}_4\text{F}$ ($x=0, 1$) systems

	a / nm	b / nm	c / nm	$\alpha / (^{\circ})$	$\beta / (^{\circ})$	$\gamma / (^{\circ})$	V / nm^3
LiFeSO_4F	0.524 0	0.553 0	0.741 7	107.073	107.512	98.020	0.189 701
Experiment value ^[19]	0.517 5	0.549 4	0.722 2	106.520	107.210	97.790	0.182 552
FeSO_4F	0.525 6	0.528 2	0.743 3	107.746	108.977	95.766	0.181 242
$\text{LiTi}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{SO}_4\text{Fa}$	0.521 5	0.546 1	0.738 3	107.846	107.425	98.075	0.184 599
$\text{Ti}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{SO}_4\text{Fa}$	0.520 4	0.521 6	0.725 4	107.480	108.657	83.296	0.172 924

^a For easy comparison, the lattice constants of the $(2 \times 1 \times 1)$ supercell structure were converted to the corresponding values for pure phase lattice

LiFeSO_4F 正极放电的电化学反应如式(1)所示:



由式(1)可以看出,在放电时锂离子将从负极迁移到 FeSO_4F ,同时为了保持体系的电中性,电子则从外电路向 FeSO_4F 转移,从而形成 $\text{Li}_x\text{FeSO}_4\text{F}$ 。电子在 FeO_4F_2 骨架上的填充将导致系统的电子结构发生相应的变化。根据系统的吉布斯自由能的变化^[20], LiFeSO_4F 相对于锂负极的电压计算值为 3.66 V,这与实验结果吻合^[21]。而由于 Ti 离子的电化学电位相对较低,该离子的掺入将导致材料相对于锂负极的电压有所下降,计算的数值为 3.38 V。

$\text{Li}_x\text{FeSO}_4\text{F}$ 和 $\text{Li}_x\text{Ti}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{SO}_4\text{F}$ ($x=0, 1$)体系的布居如表 2 所示,锂离子的脱嵌导致体系中各原子的电荷发生明显的变化。在 LiFeSO_4F 体系中,锂的电荷为 +1.04,这说明其在晶格中以纯离子的形式存在,可以进一步推断 Li-O 之间应该以纯离子键作用为主。通常在实验中 O 和 F 离子的名义价态分别

为 -2 和 -1 价,但由于它们与其它原子之间的共价键作用、以及共价键上电子的分配问题,理论计算的数值与实验值相比往往会发生明显的偏移。在 LiFeSO_4F 体系中,O、F 和 S 的原子布居分别为 -0.95e、-0.65e 和 2.34e,而 Fe 的数值则为 1.05。随着锂离子的脱嵌,电子从晶格上的移除导致了系统的电荷重新发生分布,各原子的原子布居均发生了变化。虽然各离子的名义价态与原子布居的计算值相差较大,但是从脱嵌前后的电荷变化值可以发现:在 LiFeSO_4F 系统中 Fe 离子的电荷变化最为明显,约为 0.50e,因此可以认为 Fe 是充放电过程中的氧化还原中心。而当部分 Fe 被 Ti 取代后,在 $\text{Li}_x\text{Ti}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{SO}_4\text{F}$ 结构中,锂离子的脱嵌导致晶格中的 Ti 和 Fe 离子被同时氧化,它们的原子布居分别升高 0.64e 和 0.87e。这表明在 Ti 掺杂体系中,Ti 和 Fe 均为电化学反应的活性中心。需要进一步说明的是,在 $\text{Ti}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{SO}_4\text{F}$ 结构中,Fe 存在 2 个不同的原

表 2 $\text{Li}_x\text{FeSO}_4\text{F}$ 和 $\text{Li}_x\text{Ti}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{SO}_4\text{F}$ ($x=0, 1$) 中原子的布居(单位: e)
Table 2 Atomic populations (A.P., in e) for $\text{Li}_x\text{FeSO}_4\text{F}$ and $\text{Li}_x\text{Ti}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{SO}_4\text{F}$ ($x=0, 1$) systems

		Li	Fe	Ti	O	F	S
LiFeSO_4F	A.P.	1.04	1.05	—	-0.95	-0.65	2.34
FeSO_4F	A.P.	—	1.55	—	-0.86	-0.53	2.24
	$\Delta(\text{A.P.})$	—	0.50	—	0.09	0.12	-0.10
$\text{LiTi}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{SO}_4\text{F}$	A.P.	1.05	1.12	0.93	-0.95	-0.66	2.32
$\text{Ti}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{SO}_4\text{F}$	A.P.	—	1.76 (1.10)	1.80	-0.86	-0.53	2.38
	$\Delta(\text{A.P.})$		0.64 (-0.02)	0.87	0.09	0.13	0.06

子布居值,这说明 Fe 在该体系中应该存在 2 种价态。为了进一步确证过渡金属离子的价态问题以及研究系统的成键结构对材料电化学性能的影响,态密度及磁矩的分析必不可少

图 2(a)和 2(b)分别为 $\text{Li}_x\text{FeSO}_4\text{F}$ 和 $\text{Li}_x\text{Ti}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{SO}_4\text{F}$ 的态密度图。系统的费米能级定为能量零点,即 $E-E_f=0.0\text{ eV}$ 。计算结果清楚地表明:在两种材料的嵌锂态中, $\text{Li}2s$ 轨道均未能与其它原子的轨道产生有效的重叠,且其在价带处 $[-7.5.0\text{ eV}, 0.0\text{ eV}]$ 并没有任何贡献,因此锂以纯离子的形式存在晶格中,这与原子布居的计算结果相一致;由图 2(a)可知, LiFeSO_4F 系统中 Fe 的 $3d$ 态具有明显的自旋极化,其 α 自旋通道完全被电子占据,而 β 自旋通道仅为部分占据。Fe 的磁矩计算值为 $3.80\mu_B$,这与 Fe^{2+} 离子的高自旋构型($t_{2g}^4e_g^2$)所应具有的理论磁矩完全吻合;

此外,由于 Fe 的自旋排列,导致 LiFeSO_4F 在 α 和 β 通道分别产生了宽度为 2.88 和 2.29 eV 的带隙,这与文献所报道的结果一致^[11-22]。较宽的带隙使得 LiFeSO_4F 的导电性非常差,这对于材料的倍率性能的提高非常不利。当锂离子从 LiFeSO_4F 结构脱嵌以后,系统的态密度发生了明显的变化(图 2(a)虚线部分),其中 $\text{Fe}3d$ 态的 β 通道被腾空,而其 α 自旋通道仍是完全占据的,因此可以推断 Fe 的自旋构型将变为 $t_{2g}^3e_g^2$,其磁矩约为 $5\mu_B$,价态则为 +3 价。这进一步说明在 $\text{Li}_x\text{FeSO}_4\text{F}$ 体系中,电化学反应的活性中心以 Fe 为主;锂离子的脱嵌使材料的带隙值有所降低,其数值为 1.21 eV。此外,图 2(a)的计算结果还表明, $\text{Fe}3d$ 和 $\text{O}2p(\text{F}2p)$ 态在价带处有很强的杂化作用,同时 $\text{S}3p$ 态和 $\text{O}2p$ 态分别在 $[-22.0\text{ eV}, -20.0\text{ eV}]$ 、 $[-10.0\text{ eV}, -7.5\text{ eV}]$ 和 $[5.0\text{ eV}, 10.0\text{ eV}]$ 几个能量区间

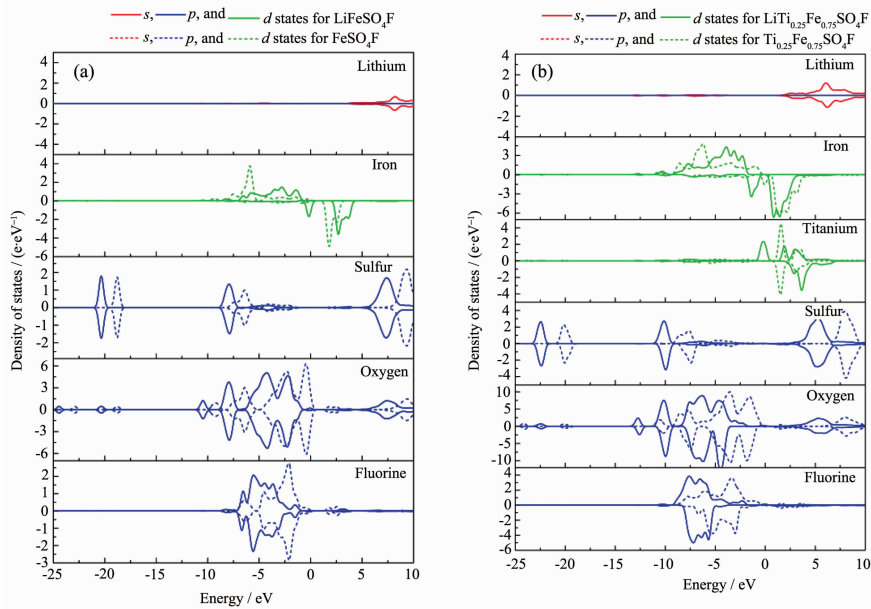


图 2 (a) $\text{Li}_x\text{FeSO}_4\text{F}$ 和 (b) $\text{Li}_x\text{Ti}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{SO}_4\text{F}$ ($x=0, 1$) 体系各原子的分波态密度图
Fig.2 Partial density of states (PDOSs) for all atoms in (a) $\text{Li}_x\text{FeSO}_4\text{F}$ and (b) $\text{Li}_x\text{Ti}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{SO}_4\text{F}$ ($x=0, 1$) systems

表 3 $\text{Li}_x\text{FeSO}_4\text{F}$ 与 $\text{Li}_x\text{Ti}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{SO}_4\text{F}$ 体系键布居Table 2 Bond populations (B.P.) for $\text{Li}_x\text{FeSO}_4\text{F}$ and $\text{Li}_x\text{Ti}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{SO}_4\text{F}$ ($x=0, 1$) system

	LiFeSO_4F	$\text{LiTi}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{SO}_4\text{F}$	FeSO_4F	$\text{Ti}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{SO}_4\text{F}$
Li-O	0.02	0.00	—	—
Li-F	-0.05	0.00	—	—
F-Ti	—	0.25	—	0.27
F-Fe	0.20	0.18	0.19	0.19
O-Ti	—	0.26	—	0.35
O-Fe	0.21	0.23	0.23	0.22
S-O	0.58	0.58	0.59	0.60

存在较强的轨道相互作用,上述特征证实了这些原子之间有较强的共价作用。

为了表征共价键的强度,本文计算了不同原子之间的重叠布居(键级,B.P.),并列于表 3。B.P.值为 0,说明两物种之间是纯离子键,而 B.P.值越正则表明它们之间的共价性越强^[23]。从表 3 中可以看出, LiFeSO_4F 中 Li-O 键和 Li-F 键为离子键,而 Fe-O 和 Fe-Fe 键为共价键,S-O 键(0.58)的共价性最强。共价键越强,在共价键的形成过程中所释放的能量越大,从而有利于提高电极材料的热力学稳定性^[24]。当锂离子脱嵌后, FeSO_4F 结构中的 Fe-F 键有所减弱,而 Fe-O 和 Fe-S 键则有所增强。上述结果同时也表明 S-O 键对于氟代硫酸铁锂材料的热力学稳定性有重要的作用。

当 Ti 取代部分 Fe 之后,系统的电子结构发生了显著的变化。图 2(b) 的计算结果表明,在 $\text{LiTi}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{SO}_4\text{F}$ 结构中,Fe 的态密度与其在纯相结构的态密度非常接近,可以推断其为+2 价,且仍保持 $t_{2g}^4e_g^2$ 的高自旋构型。由于 Ti 的掺杂,Fe 在的 β 自旋通道的带隙显著降低,仅为 0.62 eV。在 $\text{LiTi}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{SO}_4\text{F}$ 结构中,Ti3d 的 α 自旋态在费米能级处出现了一个半占据峰,其相应磁矩的计算值为 $2.0\mu_B$ 。因此 Ti 应为+2 价,其对应的自旋构型为 $t_{2g}^2e_g^0$ 。由于 Ti 的掺杂作用,使得费米能级处的态密度显著增强,系统具有金属性特征。这种特征将显著提高掺杂材料的导电性,这对材料的倍率性能的提高也有重要作用。除了 Li-O 和 Li-F 离子键之外,表 2 的数据也清楚地表明 $\text{LiTi}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{SO}_4\text{F}$ 结构中的 Ti-O 键和 Ti-F 键的共价性确实要强于 Fe-O 键和 Fe-O 键。因此 Ti 的掺入同时也提高了材料的结构稳定性,这对于正极材料的循环稳定性的提高也有重要作用。

当锂离子从材料脱嵌以后,Ti 和 Fe 的价态均发生了变化。图 2(b)的计算结果表明 Ti3d 态并不存在自旋极化,Ti 的磁矩的计算值接近 0。因此 $\text{Ti}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{SO}_4\text{F}$ 材料中,Ti 应为+4 价。为了保持电荷平衡, $\text{Ti}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{SO}_4\text{F}$ 材料中的 Fe 将产生两种价态($\text{Ti}_{0.25}^{+4}\text{Fe}_{0.25}^{+2}\text{Fe}_{0.50}^{+3}\text{SO}_4\text{F}$): 三分之二的 Fe 离子为+3 价,它们所对应的理论磁矩为 $5\mu_B$,自旋构型为 $t_{2g}^3e_g^2$;三分之一的 Fe 离子仍保持+2 价,所对应的理论磁矩和自旋构型分别为 $4\mu_B$ 和 $t_{2g}^4e_g^2$ 。因此在整个锂嵌/脱过程的电化学反应过程中,Ti 和 Fe 均为氧化还原反应的活性中心。此外图 2(b)的结果也表明:由于 Fe 存在混合价态, β 自旋通道的 $\text{Fe}3d-t_{2g}^1$ 轨道与其它 d 轨道之间的能隙(0.24 eV)非常小,系统在费米能级附近仍存在较强的贡献。因此不管是嵌锂态还是脱锂态, $\text{Li}_x\text{Ti}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{SO}_4\text{F}$ 材料的导电性均明显优于纯相材料。同时由于脱锂态中 Ti-O 和 Ti-F 键得到了明显加强,这很好地抑制了纯相在高电位放电条件下(完全脱锂态)的相变。可以预期 Ti 掺杂将有利于提高氟代硫酸铁锂的电化学性能。

3 结 论

通过密度泛函理论第一性原理的计算方法研究了 LiFeSO_4F 及其 Ti 掺杂正极材料脱锂前后的几何结构及电子结构变换。布居分析结果表明在电池放电过程时,从外电路迁移至正极的电子主要填充在过渡金属的 d 轨道,从而改变了过渡金属的自旋排列结构、材料的带隙及它们与其它原子之间所形成的化学键的强度。态密度的计算结果表明:在 LiFeSO_4F 及 Ti 掺杂体系中,过渡金属均处于高自旋状态;Li-O 和 Li-F 为离子键,而 M-O、M-F 和 S-O 为共价键;Ti 的掺杂使体系的导电性和结构稳定性均得以提高,这对于正极材料的电化学性能的提高有

至关重要的作用。

参考文献:

- [1] ZHENG Zhen-Miao(郑贞苗), TANG Xin-Cun(唐新村), WANG Yang(汪洋), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**(4):731-738
- [2] YUN Qiang(云强), ZHOU Yuan(周园), HAI Chun-Xi(海春喜), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**(5):880-887
- [3] Ati M, Sougrati M T, Recham N, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2010**,**157**(9):A1007-A1015
- [4] Chung S Y, Bloking J T, Chiang Y M, et al. *Nat. Mater.*, **2002**,**1**(2):123-128
- [5] ZHU Yan-Rong(朱彦荣), XIE Ying(谢颖), YI Ting-Feng(伊廷锋), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**,**29**(3):523-527
- [6] XU Yu-Hong(徐宇虹), YIN Ge-Ping(尹鸽平), ZUO Peng-Jian(左朋建). *Prog. Chem.*(化学进展), **2008**,**20**(11):1827-1833
- [7] Tripathi R, Gardiner G R, Islam M S, et al. *Chem. Mater.*, **2011**,**23**(8):2278-2284
- [8] Adams S, Rao R P. *Solid State Ionics*, **2011**,**184**(1):57-61
- [9] Ramzan M, Lebègue S, Kang T W, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**,**115**(5):2600-2603.
- [10] Frayret C, Villesuzanne A, Spaldin N, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**,**12**(47):15512-15522
- [11] Xie Y, Yu H T, Yi T F, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**,**3**(39):19728-19737
- [12] Tripathi R, Popov G, Ellis B L, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2012**,**5**:6238-6246
- [13] YI Ting-Feng(伊廷锋), LI Zi-Yu(李紫宇), CHEN Bin(陈宾), et al. *Rare Met. Mater. Eng.*(稀有金属材料与工程), **2015**,**44**(12):3248-3252
- [14] Payne M C, Teter M P, Allan D C, et al. *Rev. Mod. Phys.*, **1992**,**64**:1045-1097
- [15] Legall M D, Lindan P J D, Probert M J, et al. *J. Phys.: Condens. Matter*, **2002**,**14**:27172744.
- [16] Perdew J P, Wang Y. *Phys. Rev. B*, **1992**,**45**:13244-13249
- [17] Monkhorst H J, Pack J D. *Phys. Rev. B*, **1976**,**13**:5188-5192
- [18] Pfrommer B G, Cote M, Louie S G, et al. *J. Comput. Phys.*, **1997**,**131**:133-140
- [19] Recham N, Chotard J N, Dupont L, et al. *Nat. Mater.*, **2010**,**9**(1):68-74
- [20] Cai Y M, Chen G, Xu X G, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**,**115**:7032-7037
- [21] Dong J P, Yu X Q, Sun Y, et al. *J. Power Sources*, **2013**,**244**:716-720
- [22] Ramzan M, Lebègue S, Kang T W, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2011**,**115**:2600-2603
- [23] Segall M D, Shah R, Pickard C J, et al. *Phys. Rev. B*, **1996**,**54**:16317-16320
- [24] Xiong Z C, Xie Y, Yi T F, et al. *Ceram. Int.*, **2014**,**40**(2):2655-2661