

文章编号: 1000-5862(2013)05-0551-06

离子迁移动力学的计算材料学研究方法概述及其在锂离子电池材料中的应用

胡秀霞^{1,2}, 欧阳楚英^{2*}

(1. 江西农业大学理学院 江西 南昌 330045; 2. 江西师范大学物理与通信电子学院 江西 南昌 330022)

摘要: 锂离子的迁移及扩散动力学行为是影响锂离子电池倍率性能的最重要的因素之一. 计算材料学的发展为模拟锂离子在电池材料中的迁移及扩散提供了各种不同的计算方法, 包括蒙特卡罗模拟、分子动力学模拟、绝热轨道方法和弹性能带方法等. 讨论了这些方法的特点、适用范围、计算结果的精度和可靠性, 并就这些方法在研究锂离子电池材料离子输运行为上的应用实例进行综述.

关键词: 离子动力学; 计算材料学; 锂离子电池; 扩散

中图分类号: TB 383

文献标志码: A

0 引言

锂离子电池从20世纪80年代开始到现在, 已经有了30多年的发展历史, 具有能量密度高、循环寿命长、对环境污染小等优点, 目前在消费电子类产品上已经获得了广泛的应用. 然而, 随着汽车用动力电池、风电和太阳能电站的储能电池的需求越来越迫切, 对电池的各项性能指标的需求也越来越高. 而电池性能的提高, 在很大程度上依赖于电池材料的性能^[1].

虽然有大量的研究人员在从事开发新型锂离子电池材料, 但研究进展一直比较缓慢, 这已经成为目前锂离子电池发展中遇到的一个瓶颈. 下一代锂离子电池材料的开发速度缓慢, 主要是传统材料开发的“试错法”(Trial and Error)模式效率低、周期长、针对性差等因素造成的. 应用计算材料学方法研究和设计锂离子电池材料, 可以从理论上通过计算机模拟对材料进行设计, 预测材料可能具备的各项性能指标, 解释材料失效的机理, 为实验上的材料设计提供思路. 这可以大大提高下一代锂离子电池材料开发的效率和速度.

毋庸置疑, 汽车用动力电池将是未来锂离子电池的最大市场. 除了能量密度、安全性能、成本等要求外, 汽车用锂离子电池的另外一个最重要的性能指标是倍率性能, 它直接决定了锂离子电池的充放电速度. 而影响锂离子电池倍率性能主要包括2个

方面: (i) 电极材料的电子导电性能, (ii) 锂离子在电极材料和电解质/液中的输运速度. 第1个因素, 除了由材料本征的电子导电性决定外, 还可以通过掺杂、碳包覆、添加导电添加剂等技术手段, 比较容易地提高其电子的输运^[2]. 对于第2个因素, 材料的本征离子导电性能起了更关键的作用. 首先, 从本征上提高材料的离子导电性能比较难, 离子的输运受结构因素影响较大. 其次, 虽然从技术上, 可以通过减小电极材料的颗粒大小, 进而缩短锂离子的迁移路径来提高材料的倍率性能^[3], 但是, 减小电极材料颗粒尺寸, 同时也增大了电极材料的比表面积, 进而带来了更为严重的表/界面稳定性问题, 对电池的循环性能影响较大.

近年来, 探索锂离子在固相材料中的输运机理越来越受到学术界的重视, 其主要目的在于开发全固态锂离子电池的电解质材料^[4]. 全固态锂离子电池是下一代锂离子电池的重要发展方向. 首先, 全固态锂离子电池安全性能具有当前锂离子电池采用液态电解液体系, 采用可燃的有机溶剂, 而全固态锂2次电池采用固态电解质材料, 安全问题可以从根源上一次性解决. 其次, 全固态锂2次电池可以采用金属Li为负极, 可以大大提高电池体系的能量密度. 同时, 由于负极材料采用了金属Li, 这就给了正极材料更宽的选择, 因为正极材料可以不作为Li源的提供者. 然而, 要开发全固态锂2次电池, 必须开发出合适的固态电解质材料. 事实表明, 限制全固态锂离子电池开发的关键因素在于锂离子的输运问题.

收稿日期: 2013-10-07

基金项目: 国家自然科学基金(11234013, 11064004)和江西省自然科学基金重点课题(20133ACB21010)资助项目.

通信作者: 欧阳楚英(1976-), 男, 江西吉安人, 教授, 博士, 主要从事锂离子电池材料物理方面的研究.

从实验上研究锂离子电池材料中锂离子的迁移问题通常比较复杂且成本较高. 目前常用的方法包括电化学滴定方法和交流阻抗谱方法测量锂离子的扩散系数、电子阻塞电极测量锂离子的电导率等. 这些实验方法的精度都比较差, 常常同一批次的实验测量出的扩散系数的结果可以相差 1 到 2 个数量级. 应用计算材料学的方法从理论上模拟锂离子在固态电极或电解质材料中的迁移具有许多优势, 包括适用面宽、成本低、重复性好、可以把握问题的本征因素等.

近年来, 越来越多的研究小组在利用计算材料学方法来研究锂离子的扩散问题, 所采用的技术手段包括蒙特卡罗模拟、分子动力学模拟、绝热轨道近似、弹性能带方法等. 这些方法各有其特点, 适用的对象和体系也有差异. 本文对研究锂离子迁移和扩散问题的各种计算材料学方法进行系统的介绍, 并比较和归纳这些方法的优缺点, 阐述这些方法在应用过程中的适用范围, 并结合具体的研究进展进行讨论.

1 锂离子在固态材料中扩散和迁移的描述

描述锂离子在材料中的迁移行为, 通常可以从宏观和微观 2 个方面来考虑. 从宏观上看, 锂离子的迁移可以用扩散系数来描述. 根据 Fick 第一定律

$$\bar{J} = -D_c \nabla C \quad (1)$$

可以定义出化学扩散系数 D_c , 粒子流密度 J 和浓度梯度 ∇C 成正比, 其比例系数即为化学扩散系数. 在非稳态扩散过程, Fick 根据粒子数守恒推导出 Fick 第二定律为

$$\partial C / \partial t = D_c \nabla^2 C. \quad (2)$$

显然, 根据 Fick 定律来测量电极材料中锂离子的扩散系数在实验操作上具有相当困难, 其主要原因在于锂离子的浓度梯度以及浓度随时间的变化很难从实验上精确测量出来.

从微观上考虑锂离子的扩散, 可以更准确地获得锂离子迁移的本征特点. 自扩散指在没有外部作用时, 粒子在热运动情况下自由运动形成的扩散行为. 在固相材料中, 通常都可以利用晶格气体模型^[5]来模拟自扩散行为并计算扩散系数^[6]. 可以定义一个自扩散系数为

$$D = \frac{1}{6} a^2 \nu \exp(-E_a / (k_B T)), \quad (3)$$

其中 E_a 为 Li 粒子迁移的能量势垒, ν 为迁移锂离子在晶格中的振动频率, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度, a 为锂离子一次跳跃的迁移距离. 从自扩散的

定义可以看出, 自扩散行为主要受锂离子的迁移势垒 E_a 影响, 对自扩散系数的大小具有决定性意义. 在常温 ($T = 300$ K) 情况下, $k_B T$ 的大小仅为几十个毫电子伏特 (meV). 因此, 在常温下要观测到明显的扩散行为, 锂离子的迁移势垒 E_a 必须非常小.

实验上测量扩散系数, 常常可以用跟踪同位素示踪原子的迁移的方法来进行, 并可定义示踪扩散系数为

$$D = \frac{1}{6Nt} \sum_{i=1}^N \langle |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \rangle, \quad (4)$$

其中 N 为测量体系中锂离子的数目, $\vec{r}_i(t)$ 为第 i 个锂离子在时间 t 的坐标. 测量示踪扩散系数, 需要测量出示踪原子在不同时间的位置及其运动轨迹, 这导致整个测量过程时间长、成本高. 虽然实验上测量锂同位素在固体中的位置非常困难, 但计算机模拟却很容易做到这点. 通过计算机模拟一定条件下锂离子的运动, 可以很容易根据上式计算出扩散系数.

要描述锂离子的扩散行为, 一方面可以研究微观上锂离子迁移过程中需要克服的势垒, 也即要知道 E_a 的大小; 另一方面, 也可以直接研究宏观上表现出来的锂离子的扩散系数. 通过计算机模拟锂离子的扩散和迁移, 通常也可以分为 2 种模式来进行: (i) 从宏观上, 可以模拟一定温度下体系中锂离子的热运动, 并记录所有原子的运动轨迹, 然后应用统计物理的方法, 根据 (4) 式来计算出扩散系数 D . 模拟得到的扩散系数随着温度的升高按指数规律增大. 利用不同温度下得到的扩散系数, 通过 (3) 式可以计算出锂离子迁移需要克服的势垒 E_a ; (ii) 利用第一性原理计算的方法, 从微观上直接计算出锂离子的迁移势垒 E_a , 并根据 (3) 式来计算出扩散系数. 通常这 2 种方法获得的扩散系数都是自扩散系数.

2 计算机模拟锂离子的扩散和迁移的常用方法和技巧

2.1 蒙特卡罗模拟方法

蒙特卡罗方法是一种随机性方法, 对具有随机性特征事件的模拟具有独特的优势. 蒙特卡罗方法抓住物体运动的几何数量和几何特征, 利用数学方法加以模拟, 即进行一种数字模拟实验. 利用蒙特卡罗方法模拟锂离子在固体材料中的输运问题, 通常都选用 Metropolis 算法^[7]. Metropolis 算法是把随机抽样和物理抽样进行有机结合的一种抽样方法, 其核心是把统计物理的内在属性和随机事件发生的属性通过一种抽样来统一.

利用 Metropolis 方法, 可以把锂离子迁移过程

考虑成一个马尔可夫(Markov) 过程, 锂离子的每次跳跃都是 Markov 链上的一个节点, 而前一个节点到后一个节点跳跃的发生是否成功由一定的概率来决定. 这个概率 P_s 取决于前后 2 个节点的能量差 $P_s = \exp(-(\varepsilon_f - \varepsilon_i)/(k_B T))$, 其中 ε_i 和 ε_f 分别为前后 2 个节点的能量, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度. 当 $\varepsilon_f < \varepsilon_i$, P_s 的值 > 1 , 代表跃迁一定发生. 当 $\varepsilon_f > \varepsilon_i$, P_s 的值介于 0 到 1 之间, 此时, 判断跃迁是否发生, 可以比较 P_s 的值和一个 (0, 1) 之间的随机数来判断. 通过这种方式, 可以模拟锂离子在一定温度下的运动情况.

从上述对 Metropolis 方法的描述可以看出, 蒙特卡罗模拟的关键问题是建立不同构型下的能量模型, 也就是跃迁概率中 ε_i 和 ε_f 的确定, 这直接决定了模拟结果的合理性和可靠性. 当前利用蒙特卡罗模拟锂离子迁移的文献中, 通常有 2 种常见的基本思路. 第 1 种方法是直接利用经典相互作用进行简化, 把锂离子在不同格点位置的能量通过一定的近似表达式直接计算出来, 如 Ouyang Chuying 等^[8-9] 利用蒙特卡罗模拟方法计算了锂离子在 LiMn_2O_4 材料中的扩散行为. 他们直接选用了一种格点位能表达式来描述. 对于每个锂离子格点位, 其作用能表示为 $\varepsilon_i = n_i(J_{NN} \sum_{NN} n_j + J_{NNN} \sum_{NNN} n_j - \mu)$, 其中 J_{NN} 和 J_{NNN} 分别为最近邻和次近邻原子之间的相互作用能, μ 为化学势. 这种近似, 把锂离子和 LiMn_2O_4 晶格中 Li 离子与 Mn 和 O 之间的相互作用平均为一个不变的常数, 并认为等于 Li 在其中的化学势 μ . 这种简单的近似, 在处理问题时非常方便, 但在使用时需要十分谨慎. 在不同材料和不同体系中, 具有不同的位能表达式. 显然, 位能表达式的模型的合理性将直接影响模拟结果的正确性.

另外一种位能的表达式可以通过第一性原理计算方法来确定. 通过第一性原理计算, 可以精确地计算一些具有代表性的原子结构构型的能量, 然后通过集团展开的方法, 拟合出能量与结构参数的一般性表达式, 进而利用这种一般表达式来获得所有可能结构模型的能量. 通过这种方法, 一方面获得的能量表达式比构造的经验位能模型能量要准确. 另一方面, 对于结构复杂难以建立经验模型的体系, 利用第一性原理计算结合集团展开方法, 也可以比较方便地获得各种结构的能量. 计算出了合理的能量后, 通过蒙特卡罗模拟技术, 可以方便地模拟锂离子在各种复杂材料中的扩散和输运性质. 利用这种方法, 麻省理工大学的 Ceder 小组对锂离子电池正极材料做了一些开创性的研究, 并发现了锂离子在 Li_xCoO_2 中扩散的双空位扩散机制^[10-11].

通过蒙特卡罗模拟, 可以利用计算机来观测锂离子在材料中的迁移行为. 为了获得合理的扩散系数, 模拟过程中数据的收集需要在模拟的体系处于热平衡状态下进行. 为此, 需要让体系在一定温度下演变一定的蒙特卡罗步, 并监测体系的总能量变化, 当体系的总能量达到了一个动态平衡, 此时体系的总能量在平衡位置波动.

蒙特卡罗模拟的一个优势在于模拟的体系可以很大, 甚至可以直接模拟真实材料大小的体系. 比如, Ouyang Chuying 等^[12] 通过蒙特卡罗方法模拟了 Cr 在 LiFePO_4 材料中对 Li 离子输运的阻塞效应. 模拟体系选择了 $1\,000 \times 1\,000 \times 1\,000$ 的晶胞来进行, 模型的大小约为 $470 \times 600 \times 1\,000$ nm, 和实际 LiFePO_4 材料颗粒大小在同一个数量级上. 另外, 蒙特卡罗模拟还可以较方便地模拟在外场作用下的离子输运. 比如, 在外加电场中, 锂离子受到电场的作用, 从一个位置迁移到另外一个位置将增加一项额外的电场能, 而电场能可以算入迁移概率 P_s 的表达式中. 这样模拟的结果就代表了锂离子在外场中的迁移情况. 利用这种方法, 和通常蒙特卡罗模拟计算扩散系数不同, Ouyang Chuying 等^[9] 直接计算出了 LiMn_2O_4 材料的锂离子电导率.

2.2 分子动力学方法

分子动力学方法是一种确定性模拟方法, 该方法最早由 B. J. Alder 等^[13] 在 1959 年提出的. 分子动力学模拟可以直接获得原子尺度的粒子运动的详细信息, 包括位移和速度及其随时间的演变. 分子动力学模拟获得了原子尺度随时间变化的信息后, 根据统计物理中的各态历经假设(Ergodic hypothesis), 把这些对时间信息的平均等效为对系综的平均. 如果一个系统随时间演变的过程足够长, 系统将最终经过所有可能的态.

分子动力学模拟方法的基本思想是通过求解牛顿运动方程来确定粒子的运动. 在给定的一个势场下, 已知系统中粒子的初始位置和速度, 可以计算出每个粒子的受力, 进而可以算出粒子的加速度, 通过求解运动方程, 就可以确定粒子的运动轨迹. 最终可以获得每个粒子位置、速度和加速度随时间的变化^[14]. 在分子动力学模拟过程中, 运动方程的求解一般是数值解. 根据材料和系统的特点, 可以选择不同的系综来进行模拟. 对于锂离子电池材料中锂离子的扩散行为, 常常需要计算一定温度下的扩散系数, 因此通常可以选择 (N, V, T) 系综. 分子动力学方法模拟常常受到观测时间和模拟体系大小的限制. 一般而言, 在一定的计算容量下能够模拟的体系比现实中的热力学体系小很多, 所以会出现所谓“尺寸效应”的影响. 为此, 需要引入边界条件来进

行处理,包括周期性边界条件、全(漫)反射边界条件、开边界条件等。

应用分子动力学模拟锂离子的扩散行为,最为关键的是构造出能够精确的描述粒子所处的势场模型,进而能计算出粒子的精确的受力。对于固相材料,通常构造出合理的能够精确描述粒子受力的势场难度很大。因此,到目前为止,利用经典分子动力学方法研究锂离子电池电极材料或固态电解质中锂离子的输运问题的报道非常少。即便是现有的一些报道,其结果也不尽如人意。比如,日本的 K. Tateishi 等^[15]曾构造了一个描述 LiMn_2O_4 材料中的势场,并利用该势场研究了锂离子的扩散问题。但他们的结果和实验结果大相径庭,他们发现不仅锂离子有明显的扩散行为, Mn 离子也能在常温下扩散。

虽然经典分子动力学模拟在研究锂离子的扩散的结果不可靠,但第一性原理分子动力学模拟却可以获得比较可信的结果。第一性原理分子动力学的基本思想是利用第一性原理方法来计算原子间的受力,然后利用分子动力学方法来计算原子的运动。原子的运动和电子的运动分离开并各自独立考虑。典型的第一性原理分子动力学方法是 CPMD (Car Parrinello Molecular Dynamics) 方法^[16]。该方法目前已经植入到了绝大多数的第一性原理计算软件中。

利用第一性原理分子动力学方法模拟锂离子的迁移,也有 2 种不同的选择。一种是选择性分子动力学方法,也称为绝热轨道近似方法^[17]。该方法让某个原子沿着某个轨道从一个格点位运动到另一个格点位,把整个运动过程分割成一定数目的分子动力学步数来模拟。运动粒子的每个运动状态(每一步分子动力学步),都弛豫运动原子周围的其他原子受力,同时运动原子在其运动方向的垂直平面内也进行弛豫(有些计算也可能忽略运动原子的弛豫)。这样,计算每个运动状态体系的总能量,即可获得运动粒子沿着该运动方向跳跃的迁移势垒。利用该方法, V. Meunier 等计算了 Li 离子在碳纳米管中的扩散行为,并预测 Li 离子很难穿过 C_6 六元环^[18]。然后, Ouyang Chuying 等^[19]利用同样的方法,计算了 Li 离子在 LiFePO_4 材料中的迁移势垒,并首次发现了 Li 离子在该材料中的 1 维输运行为,即锂离子的扩散只能沿着晶轴 c 方向进行。同时,他们还解释了 Cr 掺杂对这种 1 维输运通道的阻塞效应^[12]。

事实上,绝热轨道近似方法并不是一种真正意义上的分子动力学模拟,在模拟过程中,仅有部分原子进行了迁移运动,且迁移路径事先也是给定的。模拟过程中仅仅对其他原子进行了弛豫。因此,绝热轨道方法也称为选择性分子动力学。除了上述绝热轨

道近似方法,研究锂离子在固相材料中的扩散行为,使用最为广泛的还是完全的第一性原理分子动力学模拟。完全的第一性原理分子动力学模拟,给出了所有原子的运动轨迹以及其随时间的演变的信息,通过分析这些数据,可以直接获得扩散系数。比如,最近发现的一种锂离子电导率非常高的固态电解质材料 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$,通过第一性原理分子动力学模拟 F. Mo 等^[20]计算出其锂离子电导率在 300 K 的温度下大约为 $9 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$,与实验测量的结果吻合的较好。

虽然,第一性原理分子动力学模拟能够获得比较精确的模拟结果,但是第一性原理分子动力学通常能够模拟的体系相对较小,模拟的时间尺度也比较短。从模拟的体系大小上看,经典分子动力学能够模拟的体系原子个数通常可以是几千个以上,大规模的计算可以到几十万个原子的体系,而第一性原理分子动力学模拟的体系原子数通常在几百个以内。从模拟的时间尺度上看,经典分子动力学通常能够模拟的时间尺度都在纳秒数量级上,有些甚至可以到微秒的数量级,而第一性原理分子动力学模拟的时间尺度都在皮秒的数量级上。这些限制,使得第一性原理分子动力学模拟在研究锂离子在电池材料中的扩散通常都局限在研究扩散机理的层面上,而并不能真正做到真正的模拟实际电池体系中的扩散行为。不过,随着计算技术和计算条件的提高,第一性原理分子动力学模拟在不久的将来还是有可能直接模拟锂离子在实际电池体系中的扩散行为。

2.3 弹性能带方法

上述的蒙特卡罗模拟和分子动力学模拟方法,虽然也是从微观上用计算机模拟来“测量”和描述粒子的迁移和扩散行为,但其更大的意义在于利用统计物理的基本方法,对这些测量数据的宏观统计结果。如利用蒙特卡罗模拟和分子动力学模拟得到的扩散系数,都是一定系综下的系综平均结果。而对于粒子在原子层面上的某次迁移的具体路径,蒙特卡罗模拟和分子动力学模拟都没有做更为深入的考虑。虽然选择性分子动力学模拟也考虑了一定的粒子迁移路径,但对路径的优化却十分有限。对于迁移路径较为复杂的扩散行为,选择性分子动力学模拟的结果往往和实际情况相比有较大的出入。

弹性能带方法是对蒙特卡罗模拟和分子动力学模拟在研究和优化粒子迁移路径方面的缺陷的一个补充。弹性能带方法的最主要目的是优化粒子迁移的路径,搜索迁移路径的鞍点并找出能量最低的迁移路径,进而得到更为精确的粒子迁移势垒。其基本思路是:通过构造一系列迁移路径上的中间态,并优化这些中间态以达到搜索最低能量路径的目的。在

优化的过程中,原子受到晶体内部势能场梯度产生的力以及外加的弹性力作用.势能场产生的力使得原子从势能面上能量高的位置往能量低的位置运动,而弹性力的作用使得整个迁移路径上每个中间态之间的间距保持不变.在具体操作过程中,弹性力仅考虑投影到势能面的法线方向的分量.这样一方面可以找出每个中间态的势能面内的最低能量位置,同时保证了搜索的路径不会偏离鞍点位置.弹性能带方法的算法细节,可以参阅 G. Henkelman 等^[21-22]的相关文献.

近年来,利用弹性能带方法计算锂离子在电池材料中的扩散行为有许多报道.比如, Y. C. Chen 等研究了 Li 锂离子在 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极中的扩散机理,并讨论了嵌 Li 态和脱 Li 态下 Li 离子迁移的差别^[23].应用类似方法, H. J. Yan 等研究了应力作用下 Li 离子在 LiMn_2O_4 脱锂态晶格中的迁移情况,并预测了一定的压应力可以降低锂离子的迁移势垒并大幅提高锂离子的扩散系数^[24]. Shi Siqi 等^[25]研究了 Li 离子在 LiCO_3 中的迁移,并提出了“kick-off”迁移机理.这些研究工作,一方面可以直接计算锂离子在材料中的迁移势垒,更为重要的是,通过弹性能带计算,可以从原子尺度上绘制出详细的锂离子的迁移路径,对理解锂离子扩散的微观机理提供直观的物理图像.

利用弹性能带计算锂离子的迁移路径,首先要考虑的是锂离子在晶格中的稳定占位情况.从技术上来说,弹性能带计算需要给出确定的初态和终态.初态代表迁移离子在一个稳定的格点位,而终态代表锂离子在另一个格点位.因此,利用弹性能带计算来研究锂离子的扩散行为,首先必须分析清楚这些格点位有哪些,并考虑锂离子在各种格点间迁移的可能路径.一般而言,锂离子的迁移都是从一个稳定格点向其近邻的稳定格点迁移,因此根据稳定格点最近邻的稳定格点数目,可以预先构造出一系列迁移路径.最后,通过弹性能带计算,优化出每条路径的具体粒子迁移的轨迹和迁移势垒.比如,曾祥明等^[26]利用弹性能带计算,详细绘制了 Li 离子在不同嵌 Li 状态下黑磷材料中的各种迁移路径.

计算出迁移势垒后,可以通过(3)式直接计算出锂离子的自扩散系数.不过,从(3)式中可以看出, Li 离子在晶格中的振动频率需要事先给出.一般而言,固体材料中的原子的振动频率大约为 10^{13} Hz 的数量级,因而粗略的估计自扩散系数,可以直接把频率大小取为 10^{13} Hz.当需要给出更为精确的结果时,可以利用第一性原理力常数方法直接计算出振动频率^[27].利用(3)式,可以对不同温度下 Li 的扩散系数的数值进行定量计算.

3 结论

本文综述了锂离子电池材料中 Li 离子运输的一些计算材料学的基本研究方法,并讨论了这些方法在研究 Li 离子扩散系数、迁移势垒等基本参数的具体过程及其相应的物理原理.现有大量研究已经表明,利用这些研究方法可以帮助研究人员理解锂离子的扩散机理、定量计算扩散系数大小,已经为实验研究提供了许多理论支持.针对这些研究方法,可以得出如下一些结论:(i) 第一性原理计算是所有这些方法的一个基础.蒙特卡罗模拟的格点位能通常需要第一性原理结合集团展开方法来获得,而第一性原理分子动力学模拟中原子的受力也是通过第一性原理计算得到的.弹性能带计算,也需要第一性原理计算来确定迁移过程中体系的势能平面,(ii) 蒙特卡罗模拟方法和分子动力学方法都比较适合于从宏观上研究锂离子的扩散行为,能直接计算出在一定温度下锂离子的自扩散系数.而基于第一性原理的弹性能带方法,更适合于从微观上优化并描绘出锂离子迁移的路径,并得到更精确的迁移势垒.绝热轨道近似方法是一种选择性分子动力学方法,具有计算量相对较小的优势,但其结果的精度通常没有弹性能带方法高;(iii) 蒙特卡罗模拟由于其计算量较小,可以模拟较大的体系.而第一性原理分子动力学模拟的体系都较小,因而选择合适的边界条件也是一个需要考虑的问题;(iv) 计算这些方法模拟的锂离子迁移行为大部分都是没有考虑外场的作用,因此得到的扩散系数都是自扩散系数.

4 参考文献

- [1] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries [J]. *Nature* 2011, 414: 359-367.
- [2] Delacourt C, Laffont L, Bouchet R, et al. Toward understanding of electrical limitations(electronic ionic) in LiM-PO_4 (M = Fe, Mn) electrode materials [J]. *J Electrochem Soc* 2005, 152: A913-A921.
- [3] Delacourt C, Poizot P, Levasseur S, et al. Size effects on carbon-free LiFePO_4 powders: the key to superior energy density [J]. *Electrochem Solid-State Lett* 2006, 9(7): A352-A355.
- [4] Kamaya N, Homma K, Yamakawa Y, et al. A lithium superionic conductor [J]. *Nat Mater* 2011, 10: 682-686.
- [5] Kutner R. Chemical diffusion in the lattice gas if non-interacting particles [J]. *Phys Lett A* 1981, 81: 239-240.
- [6] Vineyard G H. Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes [J]. *J Phys Chem Solids* 1957, 3: 121-127.

- [7] 裴鹿成, 张孝泽. 蒙特卡罗方法及其在粒子输运问题中的应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1980.
- [8] Ouyang Chuying, Shi Siqu, Wang Zhaoxiang, et al. Temperature-dependent dynamic properties of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ from Monte Carlo simulations [J]. *Chin phys Lett*, 2005, 22(2): 489-492.
- [9] Ouyang Chuying, Shi Siqu, Wang Zhaoxiang, et al. Experimental and theoretical studies on dynamic properties of Li ions in $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ [J]. *Solid State Commun*, 2004, 130: 501-506.
- [10] Van der Ven A, Ceder G, Asta M, et al. First-principles theory of ionic diffusion with nondilute carriers [J]. *Phys Rev B* 2001 64: 184307.
- [11] Van der Ven A, Ceder G. Lithium diffusion mechanisms in layered intercalation compounds [J]. *J Power Sources*, 2001 97-98: 529-531.
- [12] Ouyang Chuying, Shi Siqu, Wang Zhaoxiang, et al. Effect of Cr doping to the Li ion diffusion in LiFePO_4 [J]. *J Phys Condensed Matter* 2004 16: 2265-2272.
- [13] Alder B J, Wainwright T E, Studies in molecular dynamics I: general method [J]. *J Chem Phys*, 1959 31: 459-466.
- [14] 马文淦. 计算物理学 [M]. 合肥: 中国科技大学出版社, 2001.
- [15] Tateishi K, Boulay D, Ishizawa N, et al. Structural disorder along the lithium diffusion pathway in cubically stabilized lithium manganese spinel II. Molecular dynamics calculation [J]. *J Solid State Chem* 2003 174: 175-181.
- [16] Car R, Parrinello M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory [J]. *Phys Rev Lett*, 1985 55: 2471-2474.
- [17] Zhang Q M, Roland C, Boguslawski P, et al. Ab initio studies of the diffusion barriers at single-height Si(100) steps [J]. *Phys Rev Lett*, 1995 75: 101-104.
- [18] Meunier V, Kephart J, Roland C. Ab initio investigations of lithium diffusion in carbon nanotube systems [J]. *Phys Rev Lett* 2002 88: 75506.
- [19] Ouyang Chuying, Shi Siqu, Wang Zhaoxiang, et al. First principles study of Li ion diffusion in LiFePO_4 [J]. *Phys Rev B* 69: 104303.
- [20] Mo Y F, Ong S P, Ceder G. First principles study of the $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ lithium super ionic conductor material [J]. *Chem Mater* 2011 24: 15-17.
- [21] Henkelman G, Jonsson H. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points [J]. *J Chem Phys*, 2000, 113: 9978-9985.
- [22] Henkelman G, Uberuaga B P, Jonsson H J. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths [J]. *J Chem Phys* 2000 113: 9901-9904.
- [23] Chen Y C, Ouyang Chuying, Song L J, et al. Lithium ion diffusion in $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: From ab initio studies [J]. *Electrochimica Acta* 2011 56: 6084-6088.
- [24] Yan H J, Wang Zhaoxiang, Xu B, et al. Strain induced enhanced migration of polaron and lithium ion in $\lambda\text{-MnO}_2$ [J]. *Funct Mater Lett* 2012 5(4): 1250037.
- [25] Shi Siqu, Lu P, Liu Z Y, et al. Direct calculation of Li-Ion transport in the solid electrolyte interphase [J]. *J Am Chem Soc* 2012 134: 15476-15487.
- [26] 曾祥明, 鄢慧君, 欧阳楚英. 第一性原理计算研究黑磷嵌锂态的动力学性能 [J]. *物理学报*, 2012, 61: 247101.
- [27] Frank W, Elsässer C, Fähnle M. Ab initio force-constant method for phonon dispersions in alkali metals [J]. *Phys Rev Lett*, 1995 74: 1791-1793.

Computational Materials Sciences Methods for Studying Ionic Transport Dynamics and Their Applications in Lithium Ion Battery Materials

HU Xiu-xia^{1,2}, OUYANG Chu-ying^{2*}

(1. School of sciences, Jiangxi University of Agriculture, Nanchang Jiangxi 330045, China;

2. College of Physics and Communication Electronics, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China)

Abstract: The Li ion migration and diffusion dynamics is one of the most important factors that affect the rate performance of the Li ion batteries. The development of the computational materials sciences provides various methods to study the Li ion migration and diffusion behaviors in the Li ion battery materials. Those methods include Monte Carlo simulation, molecular dynamics simulation, adiabatic trajectory approximation, and nudged elastic band methods and so on. The characters of these methods, range of their application, accuracy and reliability of the computational results from those methods have been reviewed, and the typical examples of those methods used in studying the Li ion transport in lithium ion battery materials.

Key words: ionic dynamics; computational materials sciences; lithium ion batteries; diffusion

(责任编辑: 冉小晓)