

بررسی نظری جامع پلی مورف‌های مختلف $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ به عنوان کاتد باتری لیتیم-یون با استفاده از نظریه تابعی چگالی

محمد مهدی کلانتریان^{*۱}، سیروس اسگری^۲

^۱ پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده نانوتکنولوژی و مواد پیشرفته، کرج، ایران.

^۲ دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی و علم مواد، تهران، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۶/۹/۲۹، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۶/۱۲/۱۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۶/۱۲/۱۹

چکیده جهت انجام مطالعات نظری بر $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ چهار پلی مورف شناخته شده از این ماده مورد بررسی‌های نظریه تابعی چگالی (DFT) قرار گرفتند. در ابتدا، روش‌های متنوع DFT (GGA/+U، LSDA/+U) در چارچوب دو نوع شعاع اتمی مختلف برای مشهورترین پلی مورف ($\text{Pmn}2_1$) انجام شد. سپس، نتایج با داده‌های آزمایشگاهی مقایسه شده و دقیق‌ترین چارچوب/روش‌ها انتخاب شده و سایر پلی مورف‌ها با آن‌ها بررسی شدند. خواص ساختاری، پایداری ساختار پس از خروج لیتیم، پایداری ترمودینامیکی این پلی مورف‌ها نسبت به یکدیگر، ولتاژ نظری و خواص الکتریکی تمام پلی مورف‌ها بررسی شد. در تمام این بررسی‌ها پلی مورف‌های مختلف با هم مقایسه شدند. با استفاده از این مطالعات نظری، سازوکارهایی جهت درک رفتار این ماده کاتدی پیشنهاد شد.

کلمات کلیدی: باتری، لیتیم-یون، کاتد، اورتوسیلیکات آهن لیتیم، نظریه تابعی چگالی.

A Comprehensive Theoretical Study of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Polymorphs as Li-ion Batteries Cathode Materials: DFT Evaluations

Mohammad Mahdi Kalantarian^{*1}, Sirous Asgari²

¹Material and Energy research Center, Department of Nanotechnology and Advanced Material, Karaj, Iran.

²Sharif University of Technology, Department of Materials Science and Engineering, Tehrn, Iran.

Abstract $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ is one of the most promising cathode materials for application in high energy density Li-ion batteries. In order to evaluate the $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ theoretically, its four known polymorphs are considered using density functional theory (DFT) framework. First, different DFT methods (LSDA/+U, GGA/+U) were employed for the best known polymorph ($\text{Pmn}2_1$) in two atomic-radial frame works ($R_{\text{Fe}}=2.0$ and $R_{\text{Fe}}=1.75$). Then, the results were compared by the experimentally published data in order to determine better atomic-radial framework for each DFT methods, i.e. LSDA(+U) and GGA(+U). The selected optimum methods were used for evaluation of the other polymorphs. Structural properties, structural stability after Li extraction, relative thermodynamic stability, theoretical voltage and electrical properties were calculated for all the polymorphs. In all these investigations polymorphs properties have been compared. Results showed structural stability of all polymorphs after extraction of one Li per formula. The most energetically stable polymorphs were determined to be $\text{P}2_1/\text{n}$ and $\text{mod-Pmn}2_1$, respectively. Using the performed theoretical studies, we proposed a number of mechanisms to understand behaviors of the cathode material.

Keywords: Battery, Lithium-ion, Cathode, Lithium Iron Orthosilicate, Density Functional Theory (DFT).

۱- مقدمه

ولتاژ شارژ لازم در اولین سیکل ۳,۱۰ V و در سیکل‌های بعدی ۲,۸۰ V بود. از همان ابتدا پیشنهاد شد این تغییر در ولتاژ به سبب انتقال در ساختار اتفاق می‌افتد [۱۱ و ۱۲]. ولتاژ دشارژ ۲,۷۶ تخمین زده شد. ظرفیت پایدار حدود ۱۴۰ mAh/g به دست آمده از این ماده در آزمایش شارژ-دشارژ (شکل ۲-۳)، کاتد پایداری را معرفی کرد.

Zaghib و سایرین [۱۳] نیز $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ را با روش واکنش حالت جامد سنتز نموده و آن را با روش‌های مختلف مطالعات ساختاری و الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار دادند. آنها پیک اضافی در سیکل اول مشاهده نمودند. به هر حال بر اساس دانسته‌های ما، آنها تنها گروهی هستند که رفتار متفاوتی از این ماده را در سیکل اول مشاهده ننموده‌اند. ماده سنتز شده به ساختار $\text{Pmn}2_1$ نسبت داده شد. عدم مشاهده پیک اضافی در سیکل اول به خلوص ماده سنتز شده نسبت داده شد. به هر حال، براساس الگوی XRD منتشر شده توسط آنها ساختار پودر $\text{P}2_1/n$ به نظر می‌رسد. همچنین پیکی که با 110 اندیس‌گذاری شده است باید متعلق به ناخالصی Li_2SiO_3 باشد. بنابراین ماده سنتز شده در آن پژوهش باید دارای مقدار قابل توجهی ناخالصی باشد. به هر حال تا آن زمان ساختار $\text{P}2_1/n$ برای این ماده هنوز پیشنهاد نشده بود.

Dominko و سایرین [۱۴] تأثیر روش سنتز را بر خواص الکتروشیمیایی بررسی نمودند. آنها چهار نمونه متفاوت سنتز شده با سه روش سنتز هیدروترمال [۱۵]، روش بهبود یافته Pechini [۱۴] و روش استاندارد Pechini [۱۶] را با یکدیگر مقایسه نمودند.

Nishimura و سایرین [۱۷] ساختارهای مربوط به $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ را مورد دقت قرار دادند. آنها ساختاری دیگر با گروه فضایی $\text{P}2_1$ مشخص نمودند. این ساختار سپس به‌طور شفاهی توسط آنها به $\text{P}2_1/n$ تصحیح شد [۱۸ و ۱۹].

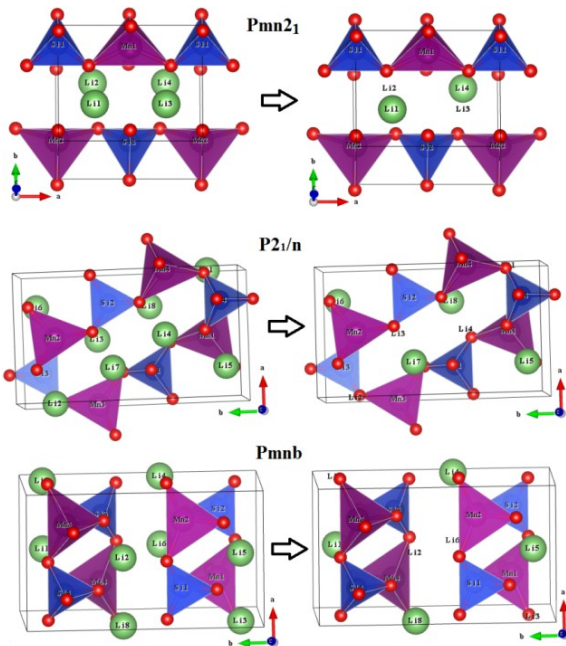
Armstrong و سایرین [۱۹] با پراش نوترون ساختار $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ را قبل و پس از آزمایش شارژ-دشارژ بررسی نمودند. آنها دریافتند که ساختار $\text{P}2_1/n$ پس از ده سیکل به ساختار $\text{Pmn}2_1$ معکوس که $\text{mod-Pmn}2_1$ نام‌گذاری شده است، تبدیل می‌شود. با استفاده از مطالعات رایانه‌ای مدلی برای نفوذ اتم‌های Li و Fe نیز ارائه شد. Islam و همکارانش [۲۰] پیشنهاد دادند این تغییر ساختار را می‌توان مسبب تغییر ولتاژ

امروزه جهت مطالعه مواد و درک سازوکارهای عمل‌کرد آنها، یک راه بسیار موثر و کارآمد محاسبات رایانه‌ای می‌باشد. شبیه‌سازی مواد می‌تواند از صرف وقت و انرژی در آزمایشگاه جلوگیری نموده و راهنمای کارآمدی جهت کارهای بعدی آزمایشگاهی باشد. یکی از این روش‌ها برپایه نظریه تابعی چگالی (DFT) می‌باشد. محاسبات DFT را می‌توان جهت درک کاتد باتری‌های لیتیم-یون به‌کار برد [۱-۳].

اورتوسیلیکات آهن لیتیم اولین بار توسط Nyten و همکاران [۴] در سال ۲۰۰۵ به عنوان کاتد برای باتری‌های لیتیم-یونی ارائه شد. قبل از آن، گزارشی برای وجود یا سنتز این ماده در دسترس نیست. پس از کشف LiFePO_4 توجه پژوهشگران به کاربرد پلی‌آنیون‌ها جهت کاتد باتری‌های لیتیم-یونی جلب شد. مزیت اصلی ترکیب LiFePO_4 (نسبت به اکسیدها و در رأس آنها LiCoO_2) پایداری شیمیایی و دمایی بالای آن می‌باشد که به دلیل وجود پیوندهای قوی کووالانسی P-O در این ترکیب است. بر همین اساس، به دلیل مزیت‌های مشابه سیستم‌های سیلیکاتی، $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ مورد توجه پژوهشگران قرارگرفت که انتظار می‌رود پایداری ساختاری مناسبی مانند ترکیب LiFePO_4 به‌دلیل وجود پیوندهای قوی Si-O داشته باشند [۵]. به سبب الکترون‌گاتیویته کمتر Si نسبت به P این ترکیب باید شکاف انرژی (Band Gap) کمتر و در نتیجه رسانش الکتریکی بالاتری داشته باشد [۶]. البته در مطالعات DFT شکاف انرژی کمتری برای $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ نسبت به LiFePO_4 مشاهده شده است [۷ و ۸]، لیکن مطالعات آزمایشگاهی خلاف آن را نشان می‌دهد [۹، ۱۰]. به هر حال، این پدیده به‌خوبی توجیه شده است [۸]. در واقع این مواد در حالت اولیه (قبل از شارژ) نیمه‌هادی نوع n هستند و در LiFePO_4 (در مقایسه با $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$) نوار دهنده به نوار ظرفیت نزدیک‌تر است [۸].

Nyten و سایرین [۴] ماده کاتدی $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ را با روش واکنش حالت جامد سنتز کردند. ساختاری که آنها به دست آورده بودند دارای گروه فضایی $\text{Pmn}2_1$ بود. مکان‌های اتمی این ساختار در جدول ۱-۲ داده شده‌اند. بر طبق آزمایش‌های شارژ-تخلیه و ولتامتری سیکلی (شکل ۲-۲)،

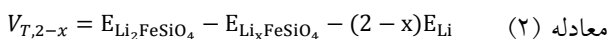
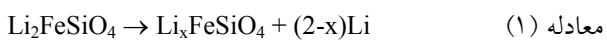
$R_{Fe}=2.0$ که در نظر گرفته شد، $۱,۴۲$ و $۱,۴۲$ ، $۱,۹۷$ ، $۲,۰۰$ نامیده شد.



شکل ۱. پایدارترین شکل بندی^۱ چینیس لیتیم برای ساختار یک لیتیم خارج شده بر فرمول ($LiFeSiO_4$) از سه پلی مورف قبل (ستون چپ) و پس (ستون راست) از خروج.

انتگرال‌ها بر روی منطقه Brillouin با تعداد k -pionت برابر با $4 \times 5 \times 5$ ، $5 \times 2 \times 6$ و $3 \times 5 \times 6$ به ترتیب برای ساختارهای $Pmn2_1$ ، $P2_1/n$ ، و $Pmnb$ از شبکه Monkhorst-Pack (MP) محاسبه شدند. [۲۳]

یکی از خواص الکتروشیمیایی مهم که به طور مستقیم از تفاضل انرژی‌های کل، قبل و پس از خروج لیتیم، قابل محاسبه است عبارت است از ولتاژ نظری (V_T). این مقدار در پژوهش حاضر از واکنش شارژ (۱) و با استفاده از معادله (۲) قابل محاسبه است.



که در آن $E_{Li_2FeSiO_4}$ ، $E_{Li_xFeSiO_4}$ و E_{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_{Li} آسایش ساختار با بهینه کردن حجم انجام شد و سپس انرژی کل بر ۳۰۹۴ k -points غیر قابل تقسیم

مشاهده شده در سیکل اول شارژ-دشارژ دانست. با این حال، شهادی برای رخداد این انتقال در اولین سیکل وجود ندارد.

پلی مورف دیگری با گروه فضایی $Pmnb$ نیز برای مواد کاتدی اورتوسیلیکاتی پیشنهاد شده است [۲۱ و ۲۲]. Sirisopanaporn و سایرین [۲۲] پودر Li_2FeSiO_4 را با روش هیدروترمال در $۲۰۰^\circ C$ سنتز نمودند. سپس آن را به دمای $۷۰۰^\circ C$ و $۹۰۰^\circ C$ برده و در دمای اتاق کوئنچ نمودند. مطالعات ساختاری دقیق برای این سه نمونه به ترتیب ساختارهای $Pmn2_1$ (LFS@200) نامیده شده است)، $P2_1/n$ (LFS@700) نامیده شده است) و $Pmnb$ (LFS@900) نامیده شده است) را تعیین نمود. مطالعات الکتروشیمیایی اندکی تفاوت را برای این سه ساختار به دست آورد. بر طبق آن پژوهش هر سه پلی مورف در سیکل اول رفتار متفاوتی نسبت به دیگر سیکل‌ها از خود بروز دادند. دیگر یافته این بود که انتقال فازی بحث انگیز در هنگام شارژ-دشارژ، وابسته به سه عامل ساختار، نرخ جریان به کار رفته و دما می‌باشد. آنها در این باره توضیح دقیق تری ندادند.

در پژوهش حاضر تمام پلی مورف‌های Li_2FeSiO_4 با استفاده از DFT مورد بررسی قرار گرفتند. جهت این بررسی روش‌های مختلف DFT به کار رفته‌اند (به بخش ۲ مراجعه شود). نتایج با مشاهدات آزمایشگاهی مقایسه شدند. جهت درک رفتار این ماده کاتدی سازوکارهایی پیشنهاد شد.

۲- روش تحقیق

در این پژوهش چهار پلی مورف شناخته شده Li_2FeSiO_4 مورد بررسی DFT قرار گرفتند که عبارتند از: $Pmn2_1$ [۴] (اورتورمبیک)، $P2_1/n$ [۲۲] (منوکلینیک)، $Pmnb$ [۲۲] (اورتورمبیک) و $Pmn2_1$ معکوس یا بهبود یافته [۱۹ و ۲۰] (با نام $mod-Pmn2_1$). ساختار اولیه برای محاسبات هر یک از پلی مورف‌های نام برده شده از مرجعی که در بالا در کنار آن ذکر شده گرفته شد.

محاسبات در دو دسته RMT‌های (شعاع‌های اتمی) فرض شده مختلف انجام شد. در یک دسته، RMT متعلق به اتم‌های Li ، Fe ، O ، Si به ترتیب $۱,۷۵$ ، $۱,۶۰$ ، $۱,۴۲$ و $۱,۴۲$ در نظر گرفته شد، این دسته $R_{Fe}=1.75$ نامیده شد. در دسته دیگر، RMT اتم‌های Li ، Fe ، O ، Si به ترتیب برابر با

^۱ Configuration

۳- نتایج و بحث

۳-۱ پلیمورف Pmn21

پلیمورف Pmn21 اولین و مهم‌ترین ساختار شناخته شده برای $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ است [۲۵]. اگرچه محاسبات این پژوهش پایداری بیشتری را برای ساختار P21/n پیشنهاد داد ولی اکثر نمونه‌های گزارش شده برای این کاتد، که بیشتر با روش سل-ژل یا هیدروترمال سنتز می‌شود، دارای ساختار Pmn21 هستند. شایان ذکر است، محاسبات رایانه‌ای در حالت بدون نقص و در ساختار گسترده (بالک) صورت می‌گیرد و نمونه‌های سنتز شده دارای مقادیر بسیاری عیوب شبکه می‌باشند. به هرحال با تغییر پارامترهای روش سنتز هر سه پلیمورف شناخته شده را می‌توان به دست آورد [۲۲ و ۲۶]. جدول ۱ پارامترهای شبکه و حجم سلول محاسبه شده برای $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ با ساختار Pmn21 را نشان می‌دهد. جهت مقایسه، مقادیر آزمایشگاهی و محاسباتی موجود در منابع نیز در این جدول داده شده است.

در منطقه Brillouin (برابر با شبکه $50 \times 50 \times 50$) و هم‌گرایی انرژی در $E=0.00001 \text{ Ry}$ محاسبه شد. $V_{T,1}$ و $V_{T,2}$ به ترتیب ولتاژ نظری برای خروج ۱ و ۲ لیتیم بر فرمول می‌باشند. در جایی که فقط V_T ذکر می‌شود، منظور $V_{T,1}$ است.

برای $x=1$ (E_{LiFeSiO_4}) در پلی‌مورف‌های Pmn21 و Pmnb سه عدد و در P21/n دو عدد شکل‌بندی چینش اتم‌های لیتیم باقی‌مانده در ساختار وجود دارد. انرژی آزاد برای شکل‌بندی‌های مختلف در حالت یک لیتیم خارج شده از فرمول، محاسبه شد. شکل‌بندی که دارای کمترین انرژی کل بود جهت محاسبه ولتاژ ($V_{T,1}$) استفاده شد. شکل ۱ پایدارترین (ساختار دارای کمترین انرژی) شکل‌بندی‌ها را برای سه پلی‌مورف مختلف در کاتدهای اورتوسیلیکاتی نشان می‌دهد. شایان ذکر است، پایدارترین شکل‌بندی‌ها در هر دو ماده $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ و $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ یکسان بود.

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 [۲۴] نیز استفاده شد. محاسبات به دو طریق فرومغناطیس (FM) و ضد فرومغناطیس (AFM) انجام شد.

جدول ۱. پارامترهای شبکه (a, b, c) و حجم سلول واحد (Ω) برای $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ (با ساختار Pmn21) محاسبه شده در این پژوهش با روش‌های مختلف، در کنار مقادیر محاسباتی (Theo.) و آزمایشگاهی (Exp.) به دست آمده در سایر پژوهش‌ها.

روش	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Ω (Å ³)
GGA $R_{\text{Fe}}=2.0$	۶/۲۷۸	۵/۳۱۲	۴/۹۸۷	۱۶۶/۲۹۹
LSDA $R_{\text{Fe}}=2.0$	۶/۱۹۰	۵/۱۹۶	۴/۸۶۳	۱۵۶/۴۰۷
GGA $R_{\text{Fe}}=1.75$	۶/۳۱۸	۵/۳۷۳	۵/۰۰۷	۱۶۹/۹۷۵
LSDA $R_{\text{Fe}}=1.75$	۶/۱۳۵	۵/۲۶۰	۴/۹۳۰	۱۵۹/۰۸۳
Exp. [4]	۶/۲۶۶۱۵	۵/۳۲۹۵۵	۵/۰۱۴۸۴	۱۶۷/۴۷۴۴
Exp. [14]	۶/۲۶۵۳۸	۵/۳۴۳۷۱	۵/۰۱۳۹۳	۱۶۷/۸۶۸۳
Exp. [22]	۶/۲۶۹۵۵	۵/۳۴۵۴۶	۴/۹۶۲۴۴	۱۶۶/۳۰۴۸
Exp. [26]	۶/۲۶۷۴۶	۵/۳۳۵۲۷	۴/۹۶۵۳۵	۱۶۶/۰۲۸۹
Exp. [27]	۶/۲۶۸۰۰۱۴	۵/۳۴۱۶۳۱۱	۴/۹۶۰۱۳۱۵	۱۶۶/۰۷۱۸
Exp. [15]	۶/۲۷۱۱	۵/۳۳۶۱	۴/۹۶۰۷۹	۱۶۶/۰۰۴۰
Theo. [18]	۶/۳۲	۵/۳۸۴	۴/۹۹۸	۱۷۰/۰۶۶
Theo. [20]	۶/۲۵۹	۵/۴۰۲	۵/۰۲۷	۱۶۹/۹۶۸
Theo. [28]	۶/۳۲۵	۵/۳۸۲	۴/۹۹۷	۱۷۰/۰۷۳
Theo. [29]	۶/۳۳۱	۵/۳۹۱	۴/۹۹۲	۱۷۰/۳۷۹

در دسته محاسبات GGA $R_{\text{Fe}}=2.0$ حجم سلولی محاسبه شده با مقادیر آزمایشگاهی به ویژه منابع [۲۲]، [۲۶]،

تفاوت نسبی بین حجم سلول محاسبه شده در این پژوهش و مقادیر آزمایشگاهی در جدول ۲ داده شده است.

[۲۷] و [۱۵] نزدیک تر است.

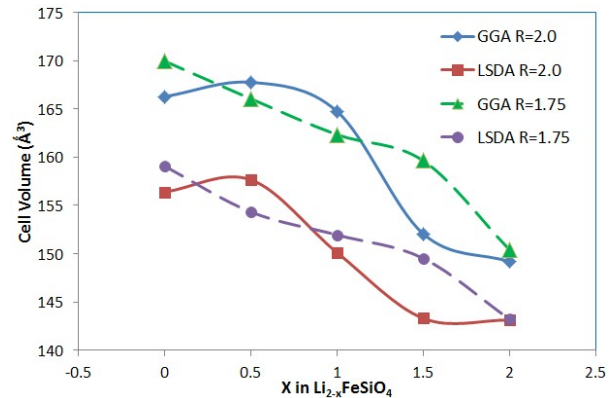
جدول ۲. مقایسه حجم سلولی محاسبه شده با مقادیر آزمایشگاهی، $\Delta[X] = (\Omega_{row} - \Omega_{Ref. x}) / \Omega_{Ref. x}$

روش		$\Delta[4](\%)$	$\Delta[14](\%)$	$\Delta[22](\%)$	$\Delta[26](\%)$	$\Delta[27](\%)$	$\Delta[15](\%)$
$R_{Fe}=2.0$	GGA	-۰/۷۰	-۰/۹۳	۰/۰۰	۰/۱۶	۰/۱۴	۰/۱۸
	LSDA	-۶/۶۱	-۶/۸۳	-۵/۹۵	-۵/۸۰	-۵/۸۲	-۵/۷۸
$R_{Fe}=1.75$	GGA	۱/۴۹	۱/۲۵	۲/۲۱	۲/۳۸	۲/۳۵	۲/۳۹
	LSDA	-۵/۰۱	-۵/۲۳	-۴/۳۴	۴/۱۸	-۴/۲۱	-۴/۱۷

جدول ۳. تغییرات محاسبه شده در پارامترهای شبکه (a، b و c) و حجم سلولی (Ω) در اثر از دست دادن لیتیم و انتقال از حالت $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ($x=2$) به حالت‌های LiFeSiO_4 ($x=1$) و FeSiO_4 ($x=0$).

x	روش		$\Delta a/a$ (%)	$\Delta b/b$ (%)	$\Delta c/c$ (%)	$\Delta \Omega/\Omega$ (%)
2 to 1	$R_{Fe}=2.0$	GGA	-۰/۵۴	۰/۸۶	-۱/۲۳	-۰/۹۲
		LSDA	-۱/۳۵	-۰/۸۶	-۱/۸۵	-۴/۰۱
	$R_{Fe}=1.75$	GGA	-۱/۸۴	-۰/۸۶	-۱/۸۴	-۴/۴۸
		LSDA	-۱/۵۲	-۱/۵۲	-۱/۵۲	-۴/۴۸
2 to 0	$R_{Fe}=2.0$	GGA	-۳/۸۷	-۲/۹۱	-۳/۸۷	-۱۰/۲۹
		LSDA	-۳/۲۴	-۲/۲۷	-۳/۲۴	-۸/۵۰
	$R_{Fe}=1.75$	GGA	-۳/۹۹	-۳/۹۹	-۳/۹۹	-۱۱/۵۰
		LSDA	-۲/۸۹	-۳/۶۷	-۳/۷۶	-۹/۹۷

دیگر نتایج جدول ۳ به دست آمده برای استخراج دو لیتیم در فرمول را می‌توان به ناپایداری ساختاری تعبیر کرد. برطبق جدول ۳ در اکثر روش‌ها (همه به جز x از دو به صفر در $R_{Fe}=2.0$) بیشترین مقدار انقباض در محور c پیش‌بینی شده است. این پدیده را می‌توان به طول پیوندهای شیمیایی Fe-O و Li-O نسبت داد. در ساختار آسوده شده، تراهدرال‌های Fe و Li به‌طور کامل متقارن نبوده و طول پیوند در جهت c بزرگتر از جهت‌های a و b است. در حالی که در ساختارهای آسوده شده‌ای که لیتیم از آنها خارج شده (LiFeSiO_4 و FeSiO_4) این تراهدرال‌ها تغییر نموده و بیشتر متقارن می‌باشند. شکل ۲ تغییرات حجم سلولی پس از خروج هر لیتیم از شبکه را به نمایش کشیده است (چهار لیتیم در هر واحد شبکه وجود دارد). برطبق این شکل محاسبات $R_{Fe}=2.0$ مقدار کمی انقباض (حدود ۰.۸۱٪) را برای خروج اولین لیتیم از شبکه (۰.۵ لیتیم در فرمول) پیش‌بینی می‌کند، سپس ساختار پس از خروج دومین لیتیم دچار انقباض می‌شود. در حالی که محاسبات



شکل ۲. تغییرات حجم سلولی با خروج لیتیم از واحد سلولی $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ساختار $\text{Pmn}2_1$ محاسبه شده با روش‌های مختلف.

یکی از پارامترهای مهم برای بررسی پایداری ساختار به‌صورت رایانه‌ای، تغییرات حجم پس از خروج لیتیم از ساختار می‌باشد. برطبق نتایج آمده در جدول ۳، محاسبات، انقباض قابل‌قبولی را برای استخراج یک لیتیم در فرمول از ساختار پیش‌بینی می‌نماید. این نتیجه در موافقت با نتایج آزمایشگاهی، به‌ویژه XRD در محل، می‌باشد [۳۰]. از سوی

جدول ۵. شکاف انرژی محاسبه شده توسط روشهای مختلف برای

ساختارهای $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ، LiFeSiO_4 و FeSiO_4 .

روش	Li_2FS	LiFS	FeS	
$R_{\text{Fe}}=2.00$	GGA+U	۳/۱۵	۲/۶۲	--
	LSDA+U	۲/۶۵	۲/۲۶	--
	mBJ	۴/۰۹	۲/۸۰	۴/۰۴
$R_{\text{Fe}}=1.75$	GGA+U	۲/۷۶	۲/۳۵	۰/۲۰
	LSDA+U	۲/۰۹	۲/۰۳	۰/۳۶

مقادیر شکاف انرژی (band gap) محاسبه شده برای پلی مورف $\text{Pmn}2_1$ در جدول ۵ داده شده است. انتظار می رود مقادیر اندازه گیری شده توسط روش modified Becke-Johnson (mBJ) صحیح تر باشد [۲۴]. مقدار شکاف انرژی محاسبه شده با این روش (4.09 eV) بزرگتر از مقادیر محاسبه شده پیشین است که برای $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ گزارش شده اند. به طور کلی، برطبق جدول ۵ از دست دادن لیتیم در این مواد موجب کاهش شکاف انرژی می گردد.

شکل ۳ (راست) چگالی حالات (DOS) را برای فازهای قبل و پس از خروج لیتیم به تصویر می کشد. برطبق این شکل برای $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ در نوار ظرفیت (زیر تراز فرمی) یک نوار در اسپین پایین توسط اتم Fe ایجاد شده است (اسپین اکثریت اسپین بالا در نظر گرفته شده بود). نوار رسانش، هم زمان توسط اوربیتالهای خالی $3d$ اتم آهن و اوربیتالهای سایر اتمها ایجاد شده است. به عبارت دیگر اوربیتالهای خالی ایجاد شده توسط اتم آهن و سایر اتمها در نوار رسانش به طور تقریبی در یک مکان قرار داشته و سهم مشابهی در نوار رسانش دارند. برای حالت پس از خروج لیتیم (یعنی ماده LiFeSiO_4)، در نوار ظرفیت، درست زیر تراز فرمی، اوربیتال اسپین پایین از $3d\text{-Fe}$ وجود ندارد (برخلاف $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$) و اوربیتالهای $3d\text{-Fe}$ پر با اسپین بالا در انرژیهای کم (کمتر از ۶ eV) قرار گرفته اند. در حالی که در این ماده نوار رسانش با اوربیتالهای خالی $3d$ (اسپین پایین) ساخته شده است. برای ساختار LiFeSiO_4 ، در مقایسه با ساختار قبل از خروج لیتیم ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$)، اوربیتالهای خالی $3d$ (بالتر از تراز فرمی) به انرژیهای کمتر منتقل شده و اوربیتالهای خالی سایر اتمها در انرژیهای بالاتر قرار گرفته اند. در حقیقت به سبب ایجاد یک نوار پذیرنده توسط $3d\text{-Fe}$ ، شکاف انرژی در این ماده کوچک

$R_{\text{Fe}}=1.75$ انقباض نسبی یکنواختی را با خروج اتمهای لیتیم از ساختار ارائه می دهد.

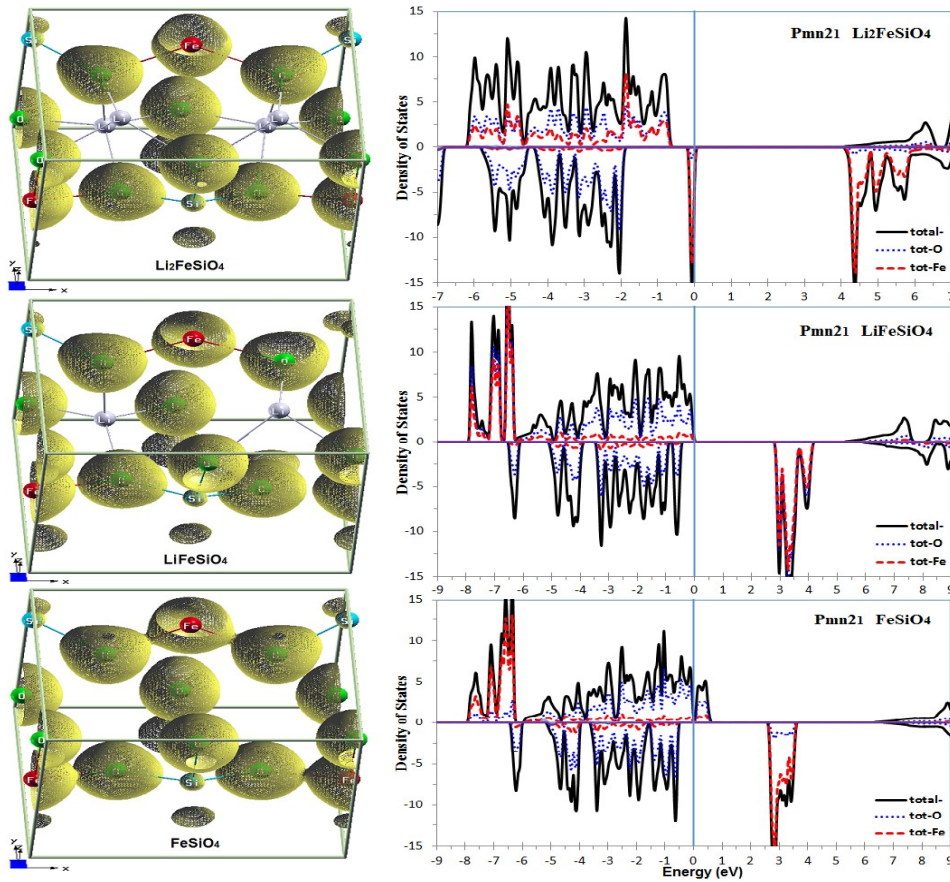
جدول ۴. ولتاژ نظری (V_T) برای خروج یک ($V_{T,1}$) و دو ($V_{T,2}$) لیتیم بر فرمول به دست آمده برای روشهای مختلف محاسباتی در دو دسته محاسبات ($R_{\text{Fe}}=1.75$ و $R_{\text{Fe}}=2.0$).

روش	$V_{T,1}$	$V_{T,2}$	
$R_{\text{Fe}}=2.0$	GGA -FM	۲/۸۰	۶/۹۴
	GGA -AFM	۲/۳۰	۶/۴۸
	LSDA -FM	۳/۰۸	۷/۳۷
	LSDA -AFM	۲/۸۰	۷/۰۳
	GGA+U	۳/۱۲	۸/۰۲
	LSDA+U	۳/۲۸	۸/۳۵
$R_{\text{Fe}}=1.75$	GGA -FM	۲/۵۸	۶/۸۴
	GGA -AFM	۲/۲۶	۶/۶۳
	LSDA -FM	۳/۰۲	۷/۱۸
	LSDA -AFM	۲/۷۸	۶/۹۷
	GGA+U	۲/۵۵	۷/۷۰
	LSDA+U	۳/۰۵	۷/۹۹

جدول ۴ ولتاژ نظری (V_T) محاسبه شده با روشهای مختلف برای خروج یک و دو اتم لیتیم در فرمول (به ترتیب $V_{T,1}$ و $V_{T,2}$) را ارائه می دهد. در دسته محاسبات $R_{\text{Fe}}=2.0$ ، مقادیر $V_{T,1}$ محاسبه شده با روشهای LSDA -FM و LSDA -AFM، GGA+U، توافق خوبی با یافته های آزمایشگاهی دارد (حدود ۳،۱ ولت [۳۱،۳۲،۳۳]). در دسته محاسبات $R_{\text{Fe}}=1.75$ ، روشهای محاسباتی LSDA -FM و LSDA+U ولتاژ را دقیق تر از سایر روشها به دست آوردند. به طور کلی، با صرف نظر از محاسبات ضد فررومغناطیس (AFM)، روش LSDA ولتاژ را بهتر پیش بینی نموده است. مقادیر محاسبه شده $V_{T,2}$ خارج از محدوده قابل تحمل توسط الکترولیت های موجود می باشد. به هر حال، این مقدار می تواند برای فهمیدن شیب نمودار ولتاژ-ظرفیت با اهمیت باشد [۳۳].

با در نظر گرفتن هم زمان تطابق مقادیر ساختار و ولتاژ محاسباتی با مقادیر آزمایشگاهی آنها، روش GGA+U در $R_{\text{Fe}}=2.0$ و نیز روشهای LSDA و LSDA+U در $R_{\text{Fe}}=1.75$ بهترین نتایج را به دست آوردند.

تر شده است.



شکل ۳. راست) نماهای چگالی حالات برای ساختارهای $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ، LiFeSiO_4 و FeSiO_4 محاسبه شده با روش mBJ-GGA+U=5eV. تراز فرمی در انرژی برابر صفر تنظیم شده و با خط عمودی مشخص شده است. اسپین اکثریت اسپین بالا بوده و مقادیر منفی محور عمودی مربوط به اسپین پایین هستند. چپ) نماهای چگالی الکترونی سه بعدی (اسپین بالا) برای ساختارهای $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ، LiFeSiO_4 و FeSiO_4 به دست آمده توسط روش GGA+U=5eV. سطوح تک مقدار در $0.09 \text{ e}/\text{\AA}^3$ تنظیم شده است.

جدول ۶. پارامترهای شبکه و حجم سلول واحد محاسبه شده با دو روش GGA ($R_{\text{Fe}}=2.0$) و LSDA ($R_{\text{Fe}}=1.75$). جهت مقایسه، مقادیر به دست آمده در سایر پژوهش‌ها نیز داده شده‌اند (مرجع [۲۰] مطالعه نظری است).

ساختار	روش	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β	Ω (Å ³)
Pmnb	GGA	۶/۲۹۴	۱۰/۷۸۲	۵/۰۹۷	۹۰	۳۳۱/۳۲۸
	LSDA	۶/۱۵۵	۱۰/۴۳۹	۴/۹۳۶	۹۰	۳۰۵/۹۸۰
	Ref. [22]	۶/۲۸۵۵	۱۰/۶۵۹۴	۵/۰۳۶۸	۹۰	۳۳۷/۴۶۴
	Ref. [26]	۶/۲۸۴۸	۱۰/۶۶۴۸	۵/۰۲۵۹	۹۰	۳۳۶/۸۶۷
P2 ₁ /n	GGA	۸/۲۷۳	۵/۰۱۷	۸/۲۳۵	۹۹/۱۷۸	۳۳۷/۴۱۵
	LSDA	۸/۰۷۶	۴/۹۷۱	۸/۰۷۹	۹۹/۱۷۸	۳۲۰/۲۱۱
	Ref. [17]	۸/۲۲۸۹۸	۵/۰۲۰۰۲	۸/۲۳۳۳۵	۹۹/۲۰۲۷	۳۳۵/۷۶۳
	Ref. [22]	۸/۲۳۱	۵/۰۲۱۶	۸/۲۳۱۶	۹۹/۲۷۰	۳۳۵/۷۶۴
	Ref. [26]	۸/۲۳۲۰	۵/۰۱۶۸	۸/۲۳۴۸	۹۹/۱۷۷۸	۳۳۵/۷۳۲
mod-Pmn2 ₁	GGA	۶/۲۱۵	۵/۴۴۵	۵/۰۱۳	۹۰/۷	۱۶۹/۶۲۵
	LSDA	۶/۰۸۵	۵/۳۴۷	۴/۹۴۷	۹۰/۷	۱۶۰/۹۱۴
	Ref. [19]	۶/۲۳۶	۵/۴۲۳۲	۴/۹۸۸۲	۹۰	۱۶۸/۷۰۴۴
	Ref. [20]	۶/۲۵۸	۵/۴۵۵	۵/۰۴۷	۹۰/۷	۱۷۲/۲۷۹

(شکل ۳ چپ) قابل رؤیت است. برطبق قسمت بالای هر نما در شکل ۳ (چپ) الکترون‌های اکسیژن در ساختار به‌طور کامل بدون لیتیم (FeSiO_4) بیشتر از دو ساختار دیگر جذب اتم آهن شده است. نماهای نشان داده شده در شکل ۳ (چپ) برای اسپین بالا محاسبه شده‌اند. محاسبات اسپین پایین نیز به نتیجه مشابه انجامید.

برای FeSiO_4 یک نوار اسپین بالا که به‌طور عمده توسط اکسیژن ایجاد شده درست در بالای تراز فرمی قرار گرفته موجب بالا رفتن رسانش الکتریکی خواهد شد. به عبارت دیگر، الکترون‌های اکسیژن جذب Fe^{+4} شده و جای خالی این الکترون‌ها در رسانش ماده ایفای نقش می‌نماید. الکترون‌گاتیویته بالای یون Fe^{+4} می‌تواند مسئول این پدیده باشد. الکترون‌گاتیویته بیشتر Fe^{+4} در نمای چگالی الکترون

جدول ۷. درصد تغییرات پارامترهای شبکه و حجم سلولی پس از خروج یک لیتیم در واحد فرمول در سه پلی‌مورف Pmn_2 ، P_2/n و mod-Pmn_2 محاسبه شده با دو روش GGA ($R_{\text{Fe}}=2.0$) و LSDA ($R_{\text{Fe}}=1.75$).

ساختار	روش	% $\Delta a/a$	% $\Delta b/b$	% $\Delta c/c$	% $\Delta \Omega/\Omega$
Pmn ₂	GGA	-۲/۲۱	-۱/۰۳	-۱/۰۳	-۴/۲۱
	LSDA	-۱/۸۴	-۰/۸۶	-۰/۸۶	-۳/۵۲
P ₂ /n	GGA	-۱/۲۰	-۱/۰۱	-۱/۰۱	-۳/۱۸
	LSDA	-۱/۴۵	-۱/۴۵	-۱/۷۵	-۴/۵۸
mod-Pmn ₂	GGA	۸/۰۴	-۴/۹۸	۱/۲۸	۳/۹۹
	LSDA	۹/۱۳	-۴/۱۲	۱/۵۹	۶/۳۰

برای mod-Pmn_2 ، محاسبات انبساط ساختار پس از خروج لیتیم را پیش‌بینی نمود. هرچند مقدار انبساط حجمی محاسبه شده با GGA زیاد نیست، اما انبساط زیاد در جهت a ، انبساط در c و انقباض در b بیانگر ایجاد تنش در ساختار بوده و پایداری ساختاری را دچار چالش می‌نماید.

جدول ۸ انرژی تبدیل محاسبه شده با روش‌های مختلف را برای پلی‌مورف‌های شناخته شده $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ نشان می‌دهد. علامت منفی در این جدول به معنای پایداری بیشتر محصول هر واکنش نسبت به ماده اولیه آن است. برطبق این جدول می‌توان نتیجه‌گیری کرد پلی‌مورف P_2/n ، در هر دو حالت لیتیم خارج نشده و شده پایدارترین ساختار $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ است. در این‌جا علت پایداری کاتد $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ و در مقابل عدم پایداری $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ روشن می‌شود. در $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ پس از خروج لیتیم، پلی‌مورف پایدار تغییر می‌نمود [۵].

ساختار P_2/n اولین بار توسط Nishimura و همکاران [۱۷] به عنوان ساختار واقعی $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ پیشنهاد شد. در نهایت مطالعات ساختاری دقیق سه پلی‌مورف مهم (Pmn_2 ، P_2/n و Pmn_2) برای $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ را به اثبات رساند [۲۲ و ۲۶]. در آزمایش‌های انجام شده توسط گروه ما [۳۴] ساختار سنتز

۲-۳ سایر پلی‌مورفها

برطبق نتایج حاصل از پلی‌مورف Pmn_2 ، در روش GGA دسته محاسبات $R_{\text{Fe}}=2.0$ دقیق‌تر بود، در حالی‌که در روش LSDA دسته محاسبات $R_{\text{Fe}}=1.75$ با مشاهدات آزمایشگاهی تطابق بیشتری داشت. بنابراین برای بررسی پلی‌مورف‌های Pmn_2 ، P_2/n و mod-Pmn_2 از این دو روش استفاده شد.

جدول ۶ مشخصات ساختارهای محاسبه شده را در کنار ساختارهای آزمایشگاهی نشان می‌دهد. برطبق این جدول روش GGA همواره منجر به سلول بزرگتری در مقایسه با LSDA می‌گردد. البته این پدیده در محاسبات DFT شناخته شده است. به‌طور کلی از این جدول نتیجه می‌شود که GGA ساختار واقعی‌تری را پیش‌بینی می‌نماید.

جهت بررسی کیفی پایداری ساختار پس از خروج لیتیم از آن، جدول ۷ تغییرات پارامترهای شبکه و حجم سلول واحد را پس از خروج یک لیتیم بر واحد فرمول (تبدیل $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ به LiFeSiO_4) نشان می‌دهد. محاسبات، انقباض ساختار و پایداری را برای پلی‌مورف‌های Pmn_2 و P_2/n نشان می‌دهد.

$P2_1/n$ بسته‌تر از سایر پلی‌مورف‌ها بوده و نفوذ یون‌ها در این ساختار مشکل‌تر می‌باشد. لذا اگرچه محاسبات، پایداری ترمودینامیکی بهتری را برای $P2_1/n$ نشان می‌دهند، ولی به سبب ملاحظات کینتیکی در حضور میدان الکتریکی (که لیتیم را وادار به خروج از ساختار می‌نماید) تبدیل این ساختار به ساختاری بازتر محتمل است.

شده با روش واکنش حالت جامد $P2_1/n$ بود، درحالی‌که ساختار حاصل با سل-ژل $Pmn2_1$ تعیین شد. Armstrong و سایرین [۱۹] مشاهده کردند ساختار $P2_1/n$ در حین سیکل‌های شارژ-دشارژ (۱۰ سیکل) به $mod-Pmn2_1$ تبدیل می‌گردد. آن‌ها و نیز Islam و همکاران [۲۰] سبب رخداد این تبدیل را وجود مسیرهای نفوذ بهتر برای Li و Fe در ساختار $mod-Pmn2_1$ نسبت به $P2_1/n$ بیان داشتند. شایان ذکر است، ساختار

جدول ۸ انرژی تبدیل پلی‌مورف‌های مختلف اورتوسیلیکات آهن لیتیم به یکدیگر برحسب eV بر واحد فرمول برای دو حالت قبل (Li_2FS) و بعد ($LiFS$) از خروج لیتیم.

استحاله	روش	Li_2FS	$LiFS$
$P2_1/n \rightarrow Pmn2_1$	GGA	-۰/۵۷۹	-۰/۶۴۸
	LSDA	۰/۹۶۶	۰/۹۷۴
	GGA+U	۰/۵۴۰	-۰/۶۶۲
	LSDA+U	-۰/۹۰۳	-۰/۹۳۱
$mod-Pmn2_1 \rightarrow Pmn2_1$	GGA	۰/۰۳۵	-۰/۳۹۶
	LSDA	-۰/۱۰۰	-۰/۳۳۱
	GGA+U	۰/۰۳۰	-۰/۴۴۵
	LSDA+U	-۰/۰۸۴	-۰/۳۲۳
$Pmnb \rightarrow Pmn2_1$	GGA	۰/۰۳۴	۰/۰۲۵
	LSDA	-۰/۲۰۰	-۰/۰۰۷
	GGA+U	۰/۰۵۸	۰/۰۲۴
	LSDA+U	-۰/۳۱۳	۰/۰۴۱
$mod-Pmn2_1 \rightarrow P2_1/n$	GGA	۰/۶۱۴	۰/۲۵۲
	LSDA	۰/۸۶۵	۰/۶۴۳
	GGA+U	۰/۵۷۰	۰/۲۱۷
	LSDA+U	۰/۸۱۹	۰/۶۰۸
$Pmnb \rightarrow P2_1/n$	GGA	۰/۶۱۳	۰/۶۸۴
	LSDA	۰/۷۶۵	۰/۹۶۷
	GGA+U	۰/۵۹۸	۰/۶۸۶
	LSDA+U	۰/۵۹۰	۰/۹۷۲
$mod-Pmn2_1 \rightarrow Pmnb$	GGA	۰/۰۰۱	-۰/۴۳۱
	LSDA	۰/۱۰۰	-۰/۳۲۵
	GGA+U	-۰/۰۲۸	-۰/۴۶۹
	LSDA+U	۰/۲۲۹	-۰/۳۶۴

راحت‌تر انجام می‌شود. لذا، می‌توان نتیجه‌گیری نمود تبدیل به $mod-Pmn2_1$ در حالت لیتیم-خارج شده بسیار محتمل است. در مورد مقایسه بین $Pmn2_1$ و $Pmnb$ نمی‌توان قضاوت دقیقی انجام داد.

جدول ۹ ولتاژ نظری اندازه‌گیری شده برای سه پلی‌مورف $Pmn2_1$ ، $P2_1/n$ و $mod-Pmn2_1$ ، اندازه‌گیری شده با روش‌های مختلف را نشان می‌دهد. ولتاژ اندازه‌گیری شده

در مورد مقایسه پایداری سایر پلی‌مورف‌ها با یکدیگر، ساختارهای $Pmn2_1$ و $Pmnb$ در حالتی که لیتیم از آنها خارج شده تمایل دارند به $mod-Pmn2_1$ تبدیل شوند. بدیهی است ساختارهای لیتیم خارج شده دارای فضای بازتری نسبت به ساختارهای اولیه هستند و چون در حالت دینامیک (هنگام خروج لیتیم) ماده در حالت نامتعادل است تبدیل ساختار

میدان مغناطیسی، حوزه‌های (domains) مغناطیسی در جهت میدان قرار گرفته و با برداشتن میدان، دوباره به حالت اول باز می‌گردند. Zaghbi و همکاران [۱۳] (که تنها گروهی هستند که تغییر رفتار در سیکل اول را گزارش نداده‌اند) اذعان نمودند حالت پایه مغناطیسی برای $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ بسیار به ناخالصی حساس بوده و بسته به روش سنتز، به آسانی به حالت فررومغناطیس ضعیف تغییر می‌یابد. با این حال، آنها برای یافته خود شاهدهی ارائه نمودند. قضاوت در این مورد که در هنگام شارژ-دشارژ از لحاظ مغناطیسی درون ماده کاتدی چه رخ می‌دهد از نظر آزمایشگاهی غیرممکن است. حتی بررسی مغناطیسی ماده کاتدی پس از خروج لیتیم بسیار دشوار است؛ زیرا ماده کاتدی به کار رفته در باتری‌های آزمایشگاهی از نظر وزنی بسیار کم بوده، در صورتی که برای این بررسی وزن بسیار بیشتری از ماده لازم است. به هرحال، وجود ماده دیگری با ترکیب سیلیکاتی دارای آهن III (که پس از خروج لیتیم از اورتوسیلیکات در آن نیز ایجاد می‌شود) با خاصیت مغناطیسی، این تصور را تقویت می‌کند. $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ از خانواده سیلیکات‌ها است که به خاصیت مغناطیسی شناخته شده است [۳۵]. در این ماده همانند LiFeSiO_4 یون‌های آهن به صورت Fe^{+3} می‌باشند. ولتاژ نسبت داده شده به $\text{mod-Pmn}2_1$ برابر با ۲٫۸ ولت می‌باشد [۱۹]. بدین ترتیب پیشنهاد شد انتقال از ولتاژ ۳٫۱ به ۲٫۸ به سبب انتقال از سایر پلی‌مورف‌ها به $\text{mod-Pmn}2_1$ می‌باشد [۲۰]. چنان‌که گذشت، این نظریه (حداقل در مورد $\text{Pmn}2_1$ و Pmnb) در تطابق با داده‌های به دست آمده در جدول ۸ می‌باشد. مقادیر ولتاژ حاصل توسط روش‌های LSDA-FM و LSDA+U در مورد این پلی‌مورف هم‌خوانی خوبی با مقدار پیشنهاد شده آزمایشگاهی دارند.

جدول ۱۰. شکاف انرژی محاسبه شده توسط روش‌های GGA+U و

LSDA+U برای ساختارهای لیتیم خارج شده و نشده (به ترتیب LiFeSiO_4 و $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$).

ساختار	روش	$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$	LiFeSiO_4
Pmnb	GGA+U	۲/۸۳	۲/۴۲
	LSDA+U	۲/۳۹	۱/۸۵
P2 ₁ /n	GGA+U	۲/۶۲	۲/۵۴
	LSDA+U	۲/۰۹	۱/۹۲
mod-Pmn2 ₁	GGA+U	۳/۲	۳/۰۲
	LSDA+U	۲/۰۴	۲/۷

آزمایشگاهی برای پلی‌مورف‌های Pmnb و $\text{P2}_1/\text{n}$ در سیکل اول شارژ-دشارژ حدود ۳٫۱۰ ولت [۱۹ و ۲۲] است. ولتاژ این دو پلی‌مورف در سیکل‌های بعدی شارژ-دشارژ ۲٫۸ ولت می‌باشد (همانند $\text{Pmn}2_1$). برای Pmnb نزدیک‌ترین عدد (به ۳٫۱) با روش GGA+U به دست آمد. روش LSDA-FM نیز قابل قبول است. برای $\text{P2}_1/\text{n}$ روش‌های LSDA+U ، LSDA-FM و GGA+U تقریب‌های خوبی برای محاسبه ولتاژ هستند.

جدول ۹. ولتاژ نظری (V_T) برای خروج یک ($V_{T,1}$) و دو ($V_{T,2}$) لیتیم بر فرمول به دست آمده برای سه پلی‌مورف Pmnb ، $\text{P2}_1/\text{n}$ و $\text{mod-Pmn}2_1$ محاسبه شده با دو روش GGA ($R_{\text{Fe}}=2.0$) و LSDA ($R_{\text{Fe}}=1.75$).

ساختار	روش	$V_{T,1}$	$V_{T,2}$
Pmnb	GGA-FM	۲/۸۰	۷/۲۲
	GGA-AFM	۲/۴۳	۶/۸۴
	LSDA-FM	۳/۲۱	۸/۱۲
	LSDA-AFM	۲/۸۵	۷/۷۳
	GGA+U	۳/۰۹	۸/۰۴
	LSDA+U	۳/۴۰	۸/۱۰
P2 ₁ /n	GGA-FM	۲/۸۳	۶/۸۲
	GGA-AFM	۲/۳۶	۶/۳۴
	LSDA-FM	۳/۰۱	۷/۵۳
	LSDA-AFM	۲/۷۶	۷/۰۴
	GGA+U	۳/۰۰	۷/۹۹
	LSDA+U	۳/۰۲	۸/۰۲
mod-Pmn2 ₁	GGA-FM	۲/۳۷	۶/۲۳
	GGA-AFM	۲/۰۱	۵/۹۷
	LSDA-FM	۲/۷۹	۶/۴۶
	LSDA-AFM	۲/۲۱	۶/۰۹
	GGA+U	۲/۶۵	۶/۸۷
	LSDA+U	۲/۸۱	۶/۹۲

در مورد پلی‌مورف‌های Pmnb و $\text{P2}_1/\text{n}$ (و نیز $\text{Pmn}2_1$)،

هنگامی که ولتاژ محاسباتی در روش فررومغناطیس (FM) فاصله قابل قبولی با داده‌های آزمایشگاهی در سیکل اول داشت، روش ضد فررومغناطیس (AFM) تقریب خوبی برای ولتاژ سیکل‌های بعدی (۲٫۸) بود. بنابراین، یک فرضیه برای انتقال از ولتاژ ۳٫۱ V به ۲٫۸ V در سیکل اول، تغییر ماهیت مغناطیسی این ماده در اثر خروج لیتیم است. به هر حال، ماده $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ یک ماده پیرومغناطیس است [۱۳]. یعنی در حضور

خروج لیتیم نشان داد که تمام پلی مورف‌های این کاتد پس از خروج یک لیتیم پایدار می‌مانند. نتیجه به‌دست آمده برای خروج دو لیتیم از ساختار برای برخی از پلی مورف‌ها را می‌توان به ناپایداری تعبیر نمود.

نتایج محاسبات DOS برای تمام پلی مورف‌ها نرخ پذیری پایین (نسبت به کاتدهای اکسیدی) را نشان داد. برطبق نمودارهای DOS، از این بین، mod-Pmn_2 باید نرخ‌پذیری کمتری داشته باشد. خروج لیتیم هم‌چنین موجب افزایش رسانش $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ می‌گردد.

محاسبات تعیین کرد از بین پلی مورف‌های مورد بررسی، ابتدا P_2/n و سپس mod-Pmn_2 از لحاظ انرژی پایدارتر هستند. برای P_2/n خواص (پایداری ساختاری، ولتاژ و رسانش الکتریکی) بهتری نسبت به mod-Pmn_2 پیش‌بینی شد.

برای انتقال مشاهده شده در داده‌های آزمایشگاهی از ولتاژ ۳٫۱ به ۲٫۸ ولت در سیکل اول، دو سازوکار پیشنهاد شد، (الف) انتقال از سایر پلی مورف‌ها به mod-Pmn_2 و (ب) انتقال بین حالت پایه مغناطیسی.

مراجع

۱. صالحی، ح.ا.، ساختار نوارهای انرژی در بلور آلفا آلومینا با استفاده از اصول اولیه، مجله مواد و فن‌آوری‌های پیشرفته، ۲ (۱۳۸۸) ۱۴۵-۱۵۰.
۲. 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 فن‌آوری‌های پیشرفته، ۲ (۳) (۱۳۹۲) ۷۹-۸۵.
۳. حسینی، س.، صالحی، ح.ا.، خواه، م.ث.، تعیین خواص ساختاری و چگالی ابر الکترونی ترکیب LaCrO_3 در فاز اورتورومبیک با استفاده از نظریه تابعی چگالی، مجله مواد و فن‌آوری‌های پیشرفته، ۲ (۱۳۸۸) ۳۴۱-۳۴۵.
4. Nyten, A., Abouimrane, A., Armand, M., Gustafsson, T., Thomas, J.O., Electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as a new Li-battery cathode material, *Electrochemistry communications*, 7 (2) (2005) 156-160.
5. Kalantarian, M. M., Asgari, S., Mustarelli, P., Theoretical investigation of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ as a cathode material for Li-ion batteries: a DFT study, *Journal of Materials Chemistry A*, 1 (8) (2013) 2847-2855.
6. 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*, 73 (5) (2012) 51-65.
7. Kalantarian, M.M., Asgari, S., Capsoni, D., Mustarelli,

جدول ۱۰ مقادیر شکاف انرژی محاسبه شده با روش‌های DFT+U را نشان می‌دهد. به‌طور معمول انتظار بر این است که روش GGA+U مقدار شکاف انرژی را بهتر از LSDA+U پیشنهاد نماید [۳۶ و ۳۷]. در جدول ۱۰ مشاهده می‌شود مقادیر محاسبه شده با GGA+U به‌طور معمول بزرگتر از LSDA+U هستند. برطبق محاسبات GGA+U ترتیب رسانش بین پلی مورف‌های $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ در حالت اولیه، از بیشتر به کمتر عبارت است از: Pmn_b ، P_2/n ، Pmn_2 و mod-Pmn_2 .

محاسبات نشان داد رسانش ماده کاتدی پس از خروج لیتیم بهبود می‌یابد. این امر به سبب ایجاد یک نوار در شکاف انرژی توسط اوربیتال‌های خالی $3d\text{-Fe}$ است (شکل ۳). از منظر نیمه‌رسانا بودن، این نوار یک نوار پذیرنده است [۸]. با توجه به شکل‌بندی نمودارهای DOS، در همه پلی مورف‌های $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ساختار قبل/ پس از خروج لیتیم نیمه‌رسانای نوع p/n بوده و لذا این ماده دارای نرخ‌پذیری پایین تلقی می‌شود [۸]. با این‌حال نظر به فاصله نوارهای دهنده/ پذیرنده در ساختارهای قبل/ پس از خروج لیتیم از نوار ظرفیت/ رسانش (شکل ۳)، برای پلی مورف mod-Pmn_2 نرخ‌پذیری بسیار کمتری نسبت به سایر پلی مورف‌ها انتظار می‌رود [۸].

۴ - نتیجه گیری

چهار پلی مورف شناخته شده از ماده کاتدی $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ مورد بررسی نظری DFT قرار گرفتند. برای بررسی پلی مورف Pmn_2 دو دسته محاسبات (1.75 و $R_{\text{Fe}}=2.0$) و برای هر کدام چهار روش (GGA, GGA+U, LSDA, LSDA+U) به‌کار برده شد. از میان این روش‌ها GGA+U در دسته محاسبات $R_{\text{Fe}}=2.0$ و LSDA(+U) در دسته محاسبات $R_{\text{Fe}}=1.75$ انطباق بیشتری با داده‌های آزمایشگاهی داشتند. بنابراین سایر پلی مورف‌های $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ نیز با این روش‌ها بررسی شدند. ثابت شد دقت روش‌های محاسباتی به شعاع‌های اتمی فرض شده بستگی دارد. لذا، جهت محاسبات GGA(+U) از $R_{\text{Fe}}=2.0$ و جهت محاسبات LSDA(+U) از $R_{\text{Fe}}=1.75$ استفاده شد.

خواص ساختاری نظری محاسبه شده و با داده‌های چاپ شده مقایسه شدند. بررسی پایداری ساختاری پس از

23. Monkhorst, H.J., Pack, J.D., Special points for Brillouin-zone integrations, *Physical Review B*, 13 (12) (1976) 5188-5192.
24. Tran, F., Blaha, P., Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, *Physical review letters*, 102 (22) (2009) 226401.
25. Kalantarian, M.M., Asgari, S., Theoretical assessment of structural stability, electrochemical properties and the first cycle transition of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as a cathode material, *Journal of Academic and Applied Studies*, (2017).
26. Mali, G., Sirisopanaporn, C., Masquelier, C., Hanzel, D., Dominko, R., $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ polymorphs probed by 6Li MAS NMR and 57Fe Mossbauer spectroscopy, *Chemistry of Materials*, 23 (11) (2011) 2735-2744.
27. Sirisopanaporn, C., Dominko, R., Masquelier, C., Armstrong, A.R., Mali, G., Bruce, P.G., Polymorphism in $\text{Li}_2(\text{Fe}, \text{Mn})\text{SiO}_4$: A combined diffraction and NMR study, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (44) (2011) 17823-17831.
28. 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*, 8(8) (2006) 1292-1298.
29. Wu, S., Zhu, Z., Yang, Y., Hou, Z. Structural stabilities, electronic structures and lithium deintercalation in $\text{Li}_{x-4}\text{MSiO}_4$ (M= Mn, Fe, Co, Ni): A GGA+ U study, *Computational Materials Science*, 44 (4) (2009) 1243-1251.
30. Dominko, R., Arčon, I., Kodre, A., Hanzel, D., Gaberšček, M., In-situ XAS study on $\text{Li}_{2-x}\text{MnSiO}_4$ and $\text{Li}_{2-x}\text{FeSiO}_4$ cathode materials, *Journal of Power Sources*, 189 (1) (2009) 51-58.
31. Dominko, R., $\text{Li}_{2-x}\text{MSiO}_4$ (M= Fe and/or Mn) cathode materials, *Journal of Power Sources*, 184 (2) (2008) 462-468.
32. Dahbi, M., Urbonaitė, S., Gustafsson, T., Combustion synthesis and electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ cathode material for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 205 (2012) 456-462.
33. Kalantarian, M., Oghbaei, M., Asgari, S., Ferrari, S., Capsoni, D., Mustarelli, P., Understanding non-ideal voltage behaviour of cathodes for lithium-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (45) (2014) 19451-19460.
34. 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).
35. Redhammer, G., Roth, G., Paulus, W., Andre, G., Lottermoser, W., Amthauer, G., Treutmann, W., Koppelhuber-Bitschnau, B., The crystal and magnetic structure of Li-aegirine $\text{LiFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$: a temperature-dependent study, *Physics and Chemistry of Minerals*, 28 (5) (2001) 337-346.
36. Cramer, C.J., Truhlar, D.G., Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11 (46) (2009) 10757-10816.
37. Kaduk, B., Kowalczyk, T., Van Voorhis, T., Constrained density functional theory, *Chemical Reviews*, 112 (1) (2011) 321-370.
- P., An ab initio investigation of $\text{Li}_2\text{M}_{0.5}\text{N}_{0.5}\text{SiO}_4$ (M, N= Mn, Fe, Co Ni) as Li-ion battery cathode materials, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 (2013) 8035-8041.
8. 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*, 2 (1) (2014) 107-115.
9. Gong, Z., Yang, Y., Recent advances in the research of polyanion-type cathode materials for Li-ion batteries, *Energy & Environmental Science*, 4 (9) (2011) 3223-3242.
10. Fergus, J.W., Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries, *Journal of Power Sources*, 195 (4) (2010) 939-954.
11. Nytén, A., Kamali, S., Häggström, L., Gustafsson, T., Thomas, J.O., The lithium extraction/insertion mechanism in $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, *Journal of Materials Chemistry*, 16 (23) (2006) 2266-2272.
12. Liivat, A., Thomas, J.O., Li-ion migration in $\text{Li}_{2-x}\text{FeSiO}_4$ -related cathode materials: A DFT study, *Solid State Ionics*, 192 (1) (2011) 58-64.
13. Zaghbi, K., Ait Salah, A., Ravet, N., Mauger, A., Gendron, F., Julien, C.M., Structural, magnetic and electrochemical properties of lithium iron orthosilicate, *Journal of Power Sources*, 160 (2) (2006) 1381-1386.
14. Dominko, R., Conte, D.E., Hanzel, D., Gaberscek, M., Jamnik, J., Impact of synthesis conditions on the structure and performance of $\text{Li}_{2-x}\text{FeSiO}_4$, *Journal of Power Sources*, 178 (2) (2008) 842-847.
15. Dominko, R., Bele, M., Gaberšček, M., Meden, A., Remškar, M., Jamnik, J., Structure and electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as potential Li-battery cathode materials, *Electrochemistry Communications*, 8 (2) (2006) 217-222.
16. Pechini, M.P., 3,330,697 3,330,697 (US Patent, USA, July 1967).
17. Nishimura, S.-i., Hayase, S., Kanno, R., Yashima, M., Nakayama, N., Yamada, A., Structure of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (40) (2008) 13212-13213.
18. Saracibar, A., Van der Ven, A., Arroyo-de Dompablo, M., Crystal structure, energetics, and electrochemistry of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ polymorphs from first principles calculations, *Chemistry of Materials*, 24 (3) (2012) 495-503.
19. Armstrong, A.R., Kuganathan, N., Islam, M.S., Bruce, P.G., Structure and lithium transport pathways in $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ cathodes for lithium batteries, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (33) (2011) 13031-13035.
20. Eames, C., Armstrong, A., Bruce, P., Islam, M., Insights into changes in voltage and structure of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ polymorphs for lithium-ion batteries, *Chemistry of Materials*, 24 (11) (2012) 2155-2161.
21. Gummow, R., Sharma, N., Peterson, V., He, Y., Crystal chemistry of the $\text{Pm}\bar{3}n$ polymorph of $\text{Li}_{2-x}\text{MnSiO}_4$, *Journal of Solid State Chemistry*, 188 (2012) 32-37.
22. Sirisopanaporn, C., Masquelier, C., Bruce, P. G., Armstrong, A.R., Dominko, R., Dependence of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Electrochemistry on Structure, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (5) (2010) 1263-1265.