

بررسی نظری خواص و رفتار LiFeSO_4F به عنوان کاتد باتری لیتیم- یون با استفاده از نظریه تابعی چگالی

محمد مهدی کالانتریان^{۱*}، مسعود مومنی^۱، مهزیار حفیظی^۱

پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۰۳/۱۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۸/۰۷/۱۳، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۸/۰۷/۲۴

چکیده کاتد در باتری‌های لیتیم- یون مهمترین بخش و تعیین کننده کارایی و رفتار این وسایل ذخیره انرژی می‌باشد. ماده کاتدی LiFeSO_4F با ساختار تاووریت و گروه فضایی C2/c مورد بررسی نظریه تابعی چگالی (DFT) با استفاده از کد Wien2k قرار گرفت. محاسبات با استفاده از روش‌های GGA، GGA+U و PBE-Fock- α (از روش‌های Hybrid functionals (HF، انجام شدند. محاسبات ساختاری نشان داد این کاتد پس از خروج لیتیم پایداری خود را حفظ می‌نماید. محاسبات ولتاژ نظری نشان داد نزدیک‌ترین مقادیر محاسبه شده ولتاژ به مقدار آزمایشگاهی (۳٫۹ V) متعلق به روش‌های HF و GGA+U است. بر طبق چگالی حالات (DOS) محاسبه شده، ساختار قبل از خروج لیتیم نیمه‌هادی نوع n و ساختار پس از خروج لیتیم نیمه هادی نوع p می‌باشد. با وجود اینکه به دلیل ساختار باز این کاتد انتظار می‌رود نرخ‌پذیری این کاتد مناسب باشد، با این حال ترکیب دی‌وید بایاس معکوس اتصال p-n موجب نرخ‌پذیری کمتر این کاتد نسبت به کاتدهای اکسیدی شده است. برای اولین بار، نوار ممنوعه ذاتی وار و غیرذاتی وار برای این کاتد با روش‌های مختلف محاسبه و گزارش شدند.

کلمات کلیدی: باتری لیتیم- یون، کاتد، نظریه تابعی چگالی، LiFeSO_4F

Theoretical Evaluation of Properties and Behaviors of LiFeSO_4F as a Li-ion Battery Cathode Material: a DFT Study

Masoud Momeni¹, Mohammad Mahdi Kalantarian^{1*}, Mahziar Hafizi¹

¹Materials and Energy research Center (MERC), karaj, Iran.

Abstract Cathode is the most important part of Li-ion batteries and it determines performance and behavior of these energy storage devices. LiFeSO_4F as a cathode material with Tavvorite structure and C2/c space group is investigated by density functional theory (DFT) using Wine2k program package. Calculation were performed by different methods GGA, GGA+U and PBE-Fock- α (a Hybrid Functionals method, HF). Structural calculations were demonstrated structural stability after Lithium ion extraction. Theoretical voltage was evaluated, using total energy of the considered structures. The most agreeable calculated voltage in comparison with the experimental value (3.9 V) belongs to HF method. According to obtained Density of States (DOS) diagrams, lithiated structure is n-type semiconductor and delithiated structure is p-type semiconductor. This material had been suggested as a potentially high rate capable cathode due to its unclose structure and high diffusion coefficient of Li-ions in the structure; however, inversely-biased-diode phenomenon turns it as low rate capable in comparison with oxide cathode materials. For the first time, internist-like and extrinsic-like band gap were calculated and reported for the cathode material.

Keywords: Battery, Li-ion, cathode, Density Functional Theory, LiFeSO_4F .

*عهده دار مکاتبات:

نشانی: کرج، مشکین دشت، بلوار امام خمینی (ره)، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده سرمایه، محمد مهدی کالانتریان

تلفن: ۰۲۶-۰۰۴-۳۶۲۸۰۰۹ داخلی ۴۸۳، دورنگار: _، پیام نگار: kalantarian@gmail.com و merc.ac.ir.kalantarian.m

۱- مقدمه

ذخیره انرژی در دو دهه گذشته به دلیل افزایش تقاضای انرژی همراه با افزایش شدید قیمت سوخت‌های فسیلی و پیامدهای زیست‌محیطی آنها، موجب جلب توجه جهانی شده است. این امر موجب شده است که بشر در پی یافتن منابع جدیدی برای تولید انرژی باشد. استفاده از انرژی‌های تجدیدپذیر با توجه به افزایش تقاضای انرژی و مسائل زیست-محیطی، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. با این وجود این منابع انرژی متناوب و وابسته به شرایط آب و هوایی و منطقه‌ای هستند. کلید انرژی‌های تجدیدپذیر، توسعه وسایل ذخیره‌سازی انرژی الکتروشیمیایی در مقیاس بزرگ است. در دو دهه گذشته باتری‌های لیتیم-یون به خوبی پیشرفت کرده و به‌طور گسترده‌ای برای محصولات الکتریکی، وسایل نقلیه هیبریدی و ذخیره انرژی (به‌ویژه تجدیدپذیر) استفاده شده‌اند [۱-۴].

کاتد، مهمترین بخش و در واقع قلب باتری لیتیم-یون است [۵ و ۶]. جهت بهبود ایمنی و کارایی این نوع باتری‌ها ترکیبات کاتدی پلی‌آنیون مورد استفاده قرار گرفتند [۷]. ترکیب LiFePO_4 که یکی از مهمترین و نخستین کاتدهای پلی‌آنیون است، به‌طور کامل مورد بررسی قرار گرفته و به عنوان ماده کاتد امیدوارکننده برای باتری‌های لیتیم یون شناخته شده است [۸]. همان‌طور که می‌دانیم پتانسیل برگشت‌پذیر 3.75 V در مقابل Li/Li^+ برای LiFePO_4 به علت اثر القایی PO_4^{3-} است. جایگزینی PO_4 چهاروجهی با F و SO_4 چهاروجهی که دارای الکترون‌گاتیوی بالاتری هستند، می‌تواند روش قابل دستیابی برای افزایش چگالی انرژی باشد [۹]. بر این اساس کاتد LiFeSO_4F با ولتاژ حدود $3.76 - 3.79 \text{ V}$ پیشنهاد شد [۱۰].

یک مقایسه بین LiFePO_4 و LiFeSO_4F به این قضاوت می‌انجامد که ماده دوم دارای نرخ‌پذیری بهتری است. در کاتدهای با اندازه دانه / ذره کوچک، نرخ‌پذیری‌های بسیار بهتر برای LiFePO_4 [۱۴-۱۱] در مقایسه با LiFeSO_4F [۹، ۱۵ و ۱۶] گزارش شده است. هم‌چنین، در اندازه دانه / ذره‌های متوسط، نرخ‌پذیری LiFePO_4 [۱۴، ۱۷ و ۱۸] بهتر از LiFeSO_4F [۱۹ و ۲۰] به نظر می‌رسد. رسانش یونی LiFeSO_4F بسیار بهتر از LiFePO_4 است ($4 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$) برای LiFeSO_4F در

مقابل $2 \times 10^{-9} \text{ S/cm}$ برای LiFePO_4 در 147°C)، در حالی‌که رسانش الکترونی آنها در یک محدوده است [۱۹]. اگر رسانش یونی و الکتریکی ماده کاتدی تنها پارامترهای اثرگذار بر نرخ‌پذیری بودند، LiFeSO_4F باید بسیار بهتر از LiFePO_4 باشد، در حالی‌که در واقع این‌گونه نیست.

بر این اساس، در این تحقیق نرخ‌پذیری این ماده کاتدی بررسی شده و سازوکاری جهت توجیه نرخ‌پذیری کم آن ارائه می‌شود.

اگر چه برخی از مطالعات تجربی برای به‌دست آوردن ساختار و خواص الکتروشیمیایی LiFeSO_4F انجام شده است، ولی مطالعه نظری در مورد این ماده کاتدی اندک است. همان‌طور که مطالعات قبلی نشان داده است روش مبتنی بر نظریه تابعیت چگالی یک ابزار قدرتمند برای پی بردن به مسائل مرتبط در باتری‌های لیتیم-یون است [۲۱ و ۲۲]. امروزه جهت مطالعه مواد و درک سازوکارهای عملکرد آنها یک راه بسیار موثر و کارآمد محاسبات رایانه‌ای می‌باشد [۲۲ و ۲۳]. شبیه‌سازی مواد می‌تواند از صرف وقت و انرژی در آزمایشگاه جلوگیری نموده و راهنمای کارآمدی جهت کارهای بعدی آزمایشگاهی باشد [۲۴-۲۷].

در پژوهش حاضر محاسبات نظریه تابع چگالی به‌کار گرفته شد تا روش مؤثری برای بررسی خواص ماده کاتدی LiFeSO_4F ارائه گردد.

شایان ذکر است، در برخی از مقالات این ماده به‌صورت نظری مورد بررسی قرار گرفته بود [۲۸، ۱۰، ۳۰]. با این حال، نوآوری‌های این مقاله عبارتند از: بررسی و توجیه نرخ‌پذیری در کنار بررسی سایر خواص، بررسی و گزارش نوار ممنوعه (Band Gap) با بینشی جدید (به ویژه مفهوم نوار ممنوعه غیرذاتی‌وار / ذاتی‌وار)، استفاده از روش (Hybrid HF (Functional)، استفاده از پتانسیل کامل در چارچوب نظریه تابعی چگالی برای تمام بررسی‌ها (سایر مقالات از مخلوط روش‌های مکانیک مولکولی و نظریه تابعی چگالی استفاده نموده‌اند) و استفاده از کد Wien2k.

۲- روش تحقیق

Li: [He] $2s^1$ ، Fe_{up}: [Ar] $3d^{6.5}(4.5\uparrow, 2\downarrow) 4s^{1.5}(1\uparrow, 0.5\downarrow)$ ،
 اسپین S: [Ne] $3s^2 3p^4$ F: [He] $2s^2 2p^5$ ، O: [He] $2s^2 2p^4$
 بالا، اسپین اکثریت در نظر گرفته شد.

گروه فضایی این ماده کاتدی C_{2/c} و مرجعی که ساختار اولیه از آن گرفته شده مرجع [۱۶] می باشد.

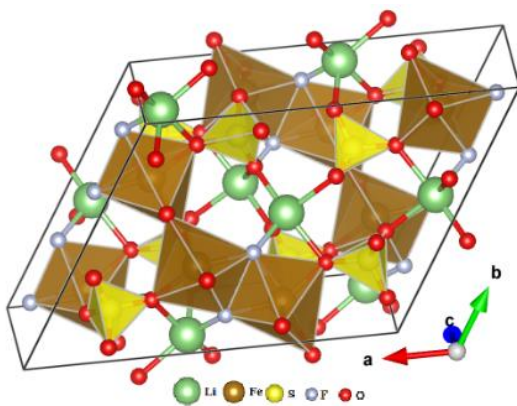
K-point استفاده شده برای محاسبات $5 \times 3 \times 5$ می باشد.

محاسبات با استفاده از روش های GGA، GGA+U و PBE-Fock- α [۳۳] انجام شدند. PBE-Fock- α یک نوع روش معاوضه-دقیق از روش های Hybrid Functionals (HF) است. سایر روش های HF نیز بررسی شدند ولی به سبب تشابه نتایج، از گزارش آنها صرف نظر شد. روش های HF برای از بین بردن اثر منفی اوربیتال های 3d بر دقت محاسبات، مفید هستند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ساختار

ساختار LiFeSO₄F چنان که در شکل ۱ نمایش داده شده است مونوکلینیک و شبکه فضایی آن C_{2/c} می باشد. در این ماده اتم های لیتیم و آهن درون جایگاه های هشت وجهی و گوگرد و فلورین در جایگاه چهاروجهی قرار گرفته اند و هشت وجهی و چهاروجهی ها از گوشه ها به یکدیگر متصل هستند. این ساختار تاووریت نام دارد. چنان که در شکل ۲ نشان داده شده است، نفوذ در این شبکه در جهت محور c و b رخ می دهد که جهت محور c فضای بازتری را جهت نفوذ فراهم کرده است ولی نفوذ در جهت b نیز بسیار محتمل است.



شکل ۱. نمایش یک سلول واحد LiFeSO₄F.

تمام محاسبات این پژوهش با استفاده از روش موج صفحه ای الحاقی خطی پتانسیل-کامل^۱، توسط کد WIEN2K [۳۱] (ویرایش ۹) در چارچوب نظریه تابع چگالی [۳۲] انجام شد.

در کد WIEN2K برای هر اتم باید یک شعاع کره حول آن در نظر گرفت که به آن شعاع muffin tin گفته شده و با R_{MT} نشان داده می شود. درون کره های غیرهم پوشانی شده به شعاع R_{MT} حول هر اتم، ترکیب خطی از حل شعاعی معادله شرودینگر ضرب در هم ساز^۲ کروی استفاده شده؛ و در ناحیه باقی مانده بین کره ها در شبکه، مجموعه ای بر مبنای موج صفحه ای به کار می رود. مقدار R_{MT} اتم های O، F، S، Li، Fe برابر با ۱٫۹۶، ۱٫۸۲، ۱٫۳۵، ۱٫۷۴ و ۱٫۳۵ قرار داده شد.

در تمام محاسبات این پژوهش، جهت گسترش توابع موجی در ناحیه درون شبکه ای، موج صفحه ای در مقدار K_{max} R_{mt}=7.0 بریده شد که کوچکترین شعاع کروی اتمی در ساختار و مقدار K_{max} بزرگترین بردار K می باشد. بسط فوریه چگالی بار در $G_{\max}=12 \text{ (Ryd)}^{1/2}$ بریده شد. بیشینه مقدار اندازه حرکت زاویه ای (I_{max}) درون تابع موج داخل کره های اتمی برابر با ۱۰ در نظر گرفته شد. همگرایی برای از سرگیری های خود-سازگار با مقدار ۰٫۰۰۰۱ Ry انجام گرفت. برای به دست آوردن خواص ساختاری و الکتروشیمیایی از قبیل پارامترهای شبکه و مکان اتم ها، چگالی حالات الکترونی^۳، نوار ممنوعه^۴، انرژی کل و غیره، باید قبل از هر چیز ساختارهای اولیه آسوده (relax) و عاری از تنش شوند. آسایش در سه حالت: کمینه کردن نیروی بین اتم ها با بهینه نمودن جایگاه آنها در شبکه، بهینه نمودن حجم سلول در نسبت ثابت a:b:c و بهینه نمودن نسبت های بین a و b و c در حجم ثابت انجام می شد.

آرایش الکترون ها و اسپین آنها بر طبق پیش فرض نرم-افزار بوده و برای اتم های Fe، Li، O، F و S به ترتیب عبارت بود از:

^۱full-potential linear augmented plane wave

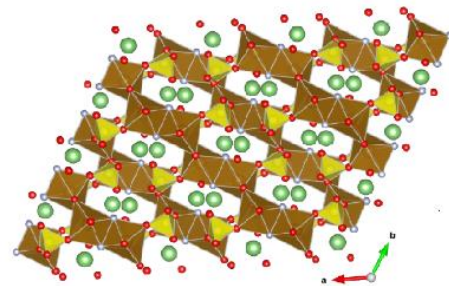
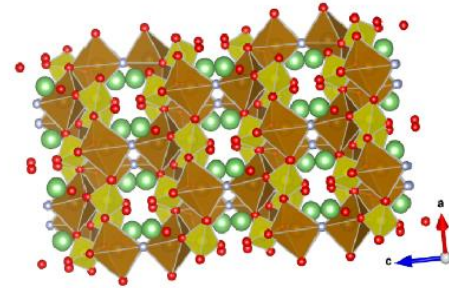
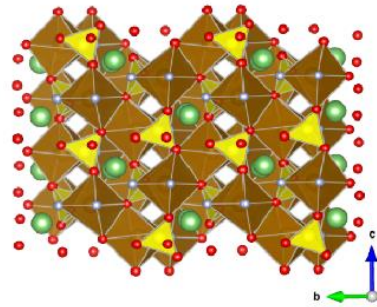
^۲self-consistent iterations

^۳density of states

^۴Band gap

جدول ۱. اطلاعات ساختاری محاسبه شده با روش GGA برای LiFeSO_4F قبل و بعد از خروج لیتیم (بر مبنای آنگستروم) و نیز تغییرات ساختاری ایجاد شده در اثر خروج لیتیم.

| حجم | c | b | a | ماده |
|--------|-------|-------|-------|---------------------------|
| ۳۴۶٫۹۶ | ۶٫۳۳ | ۹٫۷۵ | ۱۲٫۹۲ | LiFeSO_4F |
| ۳۳۴٫۷۳ | ۶٫۲۶ | ۹٫۶۴ | ۱۲٫۷۶ | FeSO_4F |
| -۳٫۵۲ | -۱٫۱۱ | -۱٫۱۳ | -۱٫۲۴ | درصد تغییرات |



۲-۳- ولتاژ نظری

ولتاژ نظری کاتد LiFeSO_4F محاسبه شده با روش‌های GGA+U، GGA و HF به ترتیب برابر با ۳٫۶، ۳٫۹ و ۳٫۹ ولت به دست آمد. مقدار آزمایشگاهی ولتاژ این کاتد حدود ۳٫۹ ولت می‌باشد [۳۵]. نزدیکترین مقادیر حاصل نسبت به مقدار آزمایشگاهی به ترتیب متعلق به HF و GGA+U است. دانستن این نکته لازم است که روش HF بیشتر جهت محاسبات خواص الکتریکی مانند چگالی حالات و ساختار نواری استفاده می‌شود.

اگرچه اثر القایی ایجاد شده به وسیله گروه‌های پلی-آنیونی منجر به یک ولتاژ عملیاتی بالاتر نسبت به اکسید می‌شود. با این حال، گروه‌های پلی-آنیونی به طور هم‌زمان الکترون‌های نوار ظرفیت فلزات واسطه را مجزا می‌کنند که منجر به مشاهده هدایت الکتریکی پایین در این مواد می‌شود.

۳-۳- خواص الکتریکی و نرخ‌پذیری

شکل ۳ نمودار چگالی حالات الکترونی (DOS) محاسبه شده توسط روش‌های GGA، GGA+U و HF را برای ماده کاتدی LiFeSO_4F قبل و بعد از خروج لیتیم نشان می‌دهد. هر نمودار DOS شامل دو بخش اصلی است. یک بخش به طور عمده از اوربیتال‌های 3d اتم‌های Fe تشکیل شده است، در حالی که بخش دیگر شامل اوربیتال‌ها و اتم‌های باقی-مانده است. به علت نزدیکی تراز فرمی به اوربیتال‌های 3d-Fe (شکل ۳)، این اوربیتال‌ها در واقع تعیین‌کننده هدایت الکتریکی مواد مورد بررسی هستند. در مورد نمودار GGA (بدون مقدار U) به علت قرار گرفتن نوارهای 3d-Fe در وسط نوار ممنوعه مقادیر نوار ممنوعه به دست آمده غیر واقعی می‌باشد. چنانچه

شکل ۲. ترسیم ساختار LiFeSO_4F در صفحات bc، ac و ab (به ترتیب از بالا به پایین).

جدول ۱ نتایج ساختاری محاسبه شده برای LiFeSO_4F

را در دو حالت قبل و بعد از خروج لیتیم با روش GGA نشان می‌دهد.

درصد تغییرات پارامترهای شبکه و حجم سلول واحد پس از خروج لیتیم در جدول ۱ نشان داده شده است. درصد تغییرات حجم پس از خروج لیتیم معیاری از پایداری ساختاری می‌باشد. چنانچه پس از خروج لیتیم، سلول واحد انقباض زیادی داشته باشد (بیش از ۱۰ درصد) در این صورت ساختار پایدار نبوده و شارژ/دشارژ موجب از هم پاشیدن ساختار خواهد شد. ولی اگر انقباض ساختار در اثر خروج لیتیم کم باشد در این صورت ساختار پایدار خواهد بود [۳۴]. بر طبق جدول ۱ می‌توان نتیجه گرفت که این ماده کاتدی، دارای پایداری ساختار پس از خروج لیتیم می‌باشد.

Fe، نوار ممنوعه در این ماده کوچکتر شده است. بنابراین از نقطه نظر هدایت، در حالت لیتیم خارج شده، حفرات به وسیله حرکت الکترون‌ها از نوار ظرفیت به اوربیتال‌های 3d-Fe خالی ایجاد می‌شوند. به عبارت دیگر ساختار بعد از خروج لیتیم مانند نیمه‌هادی نوع p رفتار خواهد کرد. بنابراین در حالت بعد از خروج لیتیم، حفره‌ها نقش مهمتری نسبت به الکترون‌ها در هدایت دارند. ترکیب نیمه‌هادی نوع n و p موجب نرخ‌پذیری کمتر این کاتد نسبت به کاتدهای اکسیدی شده است [۳۷]. با این حال به دلیل موقعیت تراز فرمی و نوارهای پذیرنده و گیرنده (در محاسبات GGA+U) این کاتد نسبت به برخی از پلی‌آنیون‌ها نرخ‌پذیری بهتر و نسبت به LiFePO_4 نرخ‌پذیری کمتری دارد.

بر طبق مفاهیم ارائه شده در منابع [۳۶ و ۳۷] در محاسبات چگالی حالات الکترونی، دو نوع نوار ممنوعه می‌توان متصور شد. فاصله پارانرژی‌ترین نوار پایین تراز فرمی با کم انرژی‌ترین نوار بالای تراز فرمی نوار ممنوعه غیرذاتی وار (extrinsic-like band gap) نام دارد [۳۶]. معمولاً در مقاله‌های DFT در مورد باتری، این نوع نوار ممنوعه گزارش شده است. در نوع دیگر نوار ممنوعه نوارهای پذیرنده و دهنده لحاظ نمی‌گردند. این نوع، نوار ممنوعه ذاتی وار (intrinsic-like band gap) نامیده شده [۳۶] و برابر با فاصله قسمت بنفش با قسمت سبز در شکل ۳ است.

به عنوان علت وجه تسمیه: عبارت‌های "نوار ممنوعه ذاتی" و "غیرذاتی" از فیزیک حالت جامد و نیمه‌هادی‌های ذاتی و غیرذاتی وام گرفته شده‌اند. با این حال، با توجه به اینکه مفاهیم به کار رفته در اینجا محاسباتی بوده (واقعی نیستند) این مفاهیم با مفاهیم مشابه در نیمه‌هادی‌ها تفاوت داشته و لذا عبارت "وار" به معنای "شبیه" به این اصطلاحات اضافه شده‌اند. جهت مطالعه بیشتر به منبع [۳۶] مراجعه شود.

مقادیر نوار ممنوعه غیرذاتی وار محاسبه شده برای این ماده با استفاده از روش‌های مختلف در جدول ۲ آورده شده است. این مقادیر از نمودارهای DOS استخراج شده‌اند. در بین این روش‌ها HF و GGA+U باید به عدد واقعی نزدیکتر باشد. به طور کلی طبق جدول ۲ برای تمام روش‌ها از دست دادن

نوارهای ناشی از 3d-Fe (خطوط قرمز رنگ) در نظر گرفته نشوند [۳۶ و ۳۷]، در تصویر ۳-الف تراز فرمی به نوار هدایت (بالای تراز فرمی) نزدیکتر است، به همین علت LiFeSO_4F (ساختار قبل از خروج لیتیم) نیمه‌هادی نوع n است. با توجه به نزدیکی تراز فرمی به نوار ظرفیت در شکل ۳-ب ماده LiFeSO_4F (پس از خروج لیتیم) نیمه‌هادی نوع p می‌باشد.

جهت اصلاح نمودن تاثیر مخرب نوارهای اوربیتال‌های d و f به نتایج DOS، از یک فاکتور تصحیح استفاده می‌شود که U نام دارد. این فاکتور به اوربیتال‌های d عناصر واسطه اضافه می‌شود. بنابراین انتظار می‌رود نتایج محاسبات نوار ممنوعه توسط روش GGA+U به واقعیت نزدیکتر باشد.

با توجه به ساختار قبل از خروج لیتیم (شکل ۳-ج و د) اوربیتال‌های پر شده 3d-Fe در بالاترین سطح انرژی پایین تراز فرمی قرار گرفته‌اند. یک نوار 3d-Fe دقیقاً پایین تراز فرمی در حالت اسپین پایین (اسپین اکثریت، اسپین بالا در نظر گرفته شده است) قرار دارد و آن را از قسمت‌های دیگر نوار ظرفیت جدا کرده است. به منظور شرکت در فرآیند هدایت، ابتدا الکترون‌ها از اسپین پایین اوربیتال 3d پایین تراز فرمی باید به سمت نوار هدایت حرکت کنند. حفره‌های ایجاد شده در این نوار (نوار 3d درست پایین تراز فرمی) توسط حرکت الکترون‌ها، نمی‌تواند به هدایت کمک کنند، زیرا آن‌ها از بخش دیگر نوار ظرفیت جدا شده‌اند. بنابراین در حالت قبل از خروج لیتیم (شکل ۳-ج و ه) الکترون‌ها بیش از حفرات به هدایت کمک می‌کنند. به عبارت دیگر، اوربیتال‌های 3d-Fe به عنوان اهدا کنندگان (donor) عمل می‌کنند و ساختار قبل از خروج لیتیم به عنوان نیمه‌هادی نوع n عمل می‌کند. از سوی دیگر، در مورد ساختارهای بعد از خروج لیتیم (شکل ۳-د و ه) حالت‌های اسپین پایین اوربیتال‌های 3d-Fe از نوارهای خالی (بالاتر از تراز فرمی) تشکیل شده‌اند و نوارهای پایین تراز فرمی توسط اتم‌های دیگر (عمدتاً اکسیژن نه Fe) تشکیل شده‌اند. لذا در حقیقت به دلیل ایجاد یک نوار پذیرنده (acceptor) توسط 3d-

مقادیر نوار ممنوعه ذاتی وار محاسبه شده برای این ماده با استفاده از روش‌های مختلف در جدول ۳ آورده شده است. بر طبق این جدول در مورد ساختار پس از خروج لیتیم، مقادیر نوار ممنوعه بستگی به روش ندارد (تفاوتی بین مقادیر به دست آمده از روش‌های GGA و GGA+U و HF وجود ندارد). این نتیجه بسیار جالب بوده و در مواد اکسیدی نیز دیده شده است [۳۶]. مشاهده می‌شود در روش‌های GGA و HF خروج لیتیم باعث کاهش این نوع نوار ممنوعه (افزایش رسانش) و در روش GGA+U باعث افزایش نوار ممنوعه شده است.

جدول ۳. نوار ممنوعه ذاتی وار (بر حسب eV) محاسبه شده توسط

روش‌های مختلف برای LiFeSO_4F و FeSO_4F

| روش | LiFeSO_4F | FeSO_4F |
|-------|---------------------------|-------------------------|
| GGA | ۶٫۴ | ۵٫۸ |
| GGA+U | ۵٫۱ | ۵٫۸ |
| HF | ۶٫۲ | ۵٫۸ |

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش ماده کاتدی LiFeSO_4F با ساختار تاووریت و گروه فضایی $C_{2/c}$ (مونوکلینیک) مورد بررسی نظریه تابعی چگالی با کد Wien2k قرار گرفت. محاسبات با استفاده از روش‌های GGA، GGA+U و PBE-Fock- α (از روش‌های Hybrid functionals، HF) انجام شدند.

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

محاسبات ولتاژ نظری نشان داد نزدیک‌ترین مقدار محاسبه شده ولتاژ به مقدار آزمایشگاهی (۳٫۹ V) متعلق به روش HF است.

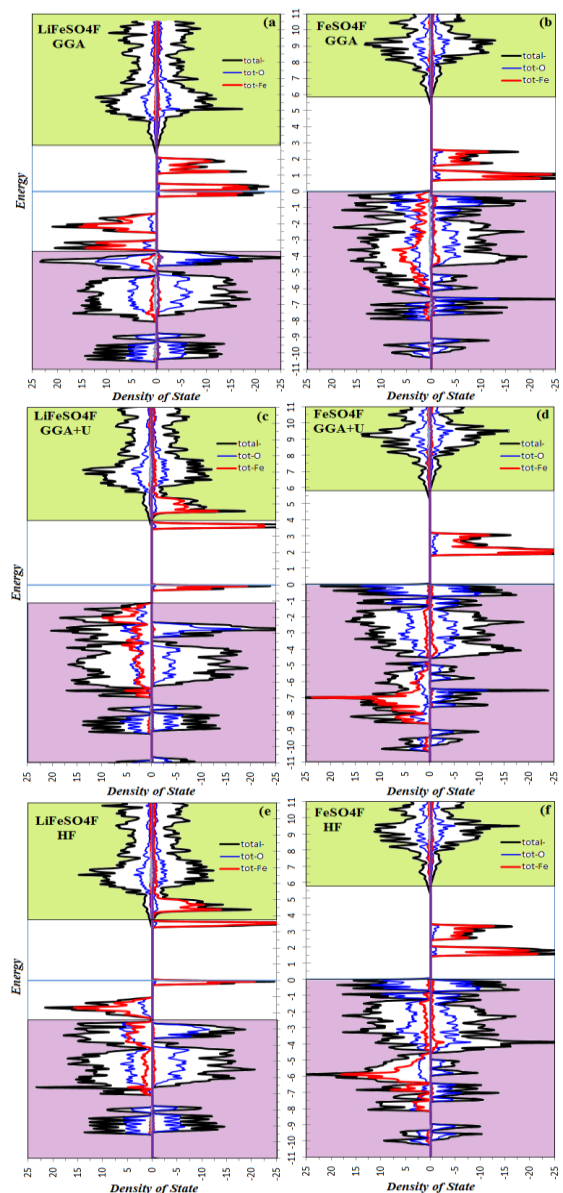
بر اساس چگالی حالات محاسبه شده، ساختار قبل از خروج لیتیم نیمه‌هادی نوع n و ساختار پس از خروج لیتیم نیمه‌هادی نوع p می‌باشد. ترکیب دیود بایاس معکوس نیمه-هادی نوع n و p موجب نرخ‌پذیری کمتر این کاتد نسبت به کاتدهای اکسیدی شده است. نحوه‌ی قرار گرفتن انرژی اوربیتال‌های خالی $3d\text{-Fe}$ در ساختار نواری این ماده موجب می‌شود که از دست دادن لیتیم موجب کاهش نوار ممنوعه غیرذاتی وار (افزایش رسانش) گردد.

لیتیم در این ماده کاتدی موجب کاهش نوار ممنوعه غیرذاتی وار و لذا افزایش رسانش می‌شود.

جدول ۲. نوار ممنوعه غیرذاتی وار (بر حسب eV) محاسبه شده توسط

روش‌های مختلف برای FeSO_4F و LiFeSO_4F

| روش | LiFeSO_4F | FeSO_4F |
|-------|---------------------------|-------------------------|
| GGA | - | ۰٫۷ |
| GGA+U | ۳٫۵ | ۱٫۸ |
| HF | ۳٫۴ | ۱٫۵ |



شکل ۳. چگالی حالات الکترونی (DOS) برای LiFeSO_4F قبل و بعد از خروج لیتیم محاسبه شده با روش‌های HF و GGA و GGA+U. تراز فرمی برابر صفر تنظیم شده و با خط افقی مشخص شده است. اسپین اکثریت بالا (مثبت) بوده و مقادیر منفی محور افقی مربوط به اسپین پایین هستند. انرژی بر حسب eV می‌باشد.

12. Cheng, F. *et al.* High power performance of nano-LiFePO₄/C cathode material synthesized via lauric acid-assisted solid-state reaction. *Electrochimica Acta*, (2011), 56 (8), 2999-3005.
13. Zhang, Y. *et al.* One-step microwave synthesis and characterization of carbon-modified nanocrystalline LiFePO₄. *Electrochimica Acta*, (2009), 54 (11), 3206-3210.
14. Liu, H.-p. *et al.* Synthesis and electrochemical properties of olivine LiFePO₄ prepared by a carbothermal reduction method. *Journal of Power Sources*, (2008), 184 (2), 469-472.
15. Liu, L., Zhang, B. & Huang, X.-j. A 3.9 V polyanion-type cathode material for Li-ion batteries. *Progress in Natural Science: Materials International*, (2011), 21 (3), 211-215.
16. Tripathi, R., Popov, G., Sun, X., Ryan, D. H. & Nazar, L. F. Ultra-rapid microwave synthesis of triplite LiFeSO₄F. *Journal of Materials Chemistry A*, (2013), 1 (9), 2990-2994.
17. Song, M.-S. *et al.* Simple and fast synthesis of LiFePO₄-C composite for lithium rechargeable batteries by ball-milling and microwave heating. *Journal of power Sources*, (2007), 166 (1), 260-265.
18. Zhao, B. *et al.* Morphology and electrical properties of carbon coated LiFePO₄ cathode materials. *Journal of Power Sources*, (2009), 189 (1), 462-466.
19. 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.
20. Tripathi, R., Ramesh, T., Ellis, B. L. & Nazar, L. F. Scalable synthesis of tavorite LiFeSO₄F and NaFeSO₄F cathode materials. *Angewandte Chemie*, (2010), 122 (46), 8920-8924.
21. Meng, Y. S. & Arroyo-de Dompablo, M. E. Recent Advances in First Principles Computational Research of Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Accounts of Chemical Research*, (2012).
22. Cohen, A. J., Mori-Sánchez, P. & Yang, W. Challenges for density functional theory. *Chemical Reviews*, (2011), 112 (1), 289-320.
23. Kalantarian, M. M., Asgari, S. & Mustarelli, P. Theoretical investigation of Li₂MnSiO₄ as a cathode material for Li-ion batteries: a DFT study. *Journal of Materials Chemistry A*, (2013), 1 (8), 2847-2855.
24. Kalantarian, M. M., Asgari, S., Capsoni, D. & Mustarelli, P. An ab initio investigation of Li₂M_{0.5}N_{0.5}SiO₄ (M, N= Mn, Fe, Co Ni) as Li-ion battery cathode materials. *Physical Chemistry Chemical Physics*, (2013), 15, 8035-8041.
25. اروچی، ع. ا.، عنبر حیدری، ا. & رضائی، ز. ترانزیستور اثر میدان فلز- نیمه هادی با ناحیه بدون ناخالصی در طرف درین برای اصلاح چگالی حامل ها و کاربردهای توان بالا. مدل سازی در مهندسی، (۱۳۹۴)، ۱۳ (۴۳)، ۱۲۱-۱۲۷.
26. اسکندرزاد، آ.، رحمتی، ع. & ابریشمی، فر. ا. مدل سازی و تحلیل عددی مبدل‌های تایریستوری به روش رانگ- کوتای چند متغیره. مدل سازی در مهندسی، (۱۳۹۱)، ۱۰ (۲۹)، ۴۲-۴۳.

مقادیر نوار ممنوعه ذاتی وار برای ساختار پس از خروج

لیتیم بستگی به روش محاسبات ندارد.

این دو نوع نوار ممنوعه (ذاتی وار/ غیرذاتی وار) برای

نخستین بار برای یک ماده پلی آنیون مورد بررسی قرار گرفته- اند.

سپاسگزاری

این مقاله پژوهشی در راستای پروژه مصوب داخلی

شماره ۳۹۱۳۹۸۰۰۱ و با استفاده از اعتبارات ویژه پژوهشی (گرنه شماره: ۹۹۳۹۶۰۰۴) پژوهشگاه مواد و انرژی انجام گردیده است.

مراجع

1. Ellis, B. L. & Nazar, L. F. Sodium and sodium-ion energy storage batteries. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, (2012), 16 (4), 168-177.
2. Wakihara, M. Recent developments in lithium ion batteries. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, (2001), 33 (4), 109-134.
3. Goodenough, J. B. & Kim, Y. Challenges for rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*, (2011), 196 (16), 6688-6694.
4. کزازی، م.، واعظی، م. ر. & زاده، ا. ک. ساخت، مشخصه یابی و سیکل پذیری ماده کاندی سولفور- پلی پیروول جهت کاربرد در باتری-های ثانویه لیتیمی. مجله مواد و فناوریهای پیشرفته، (۱۳۹۲)، ۲ (۳)، ۷۹-۸۵.
5. Kalantarian, M. M. *et al.* Electrochemical Characterization of Low-Cost Lithium-Iron Orthosilicate Samples as Cathode Materials of Lithium-Ion Battery. *Advanced Ceramics Progress*, (2017), 3 (3), 19-25.
6. کلانتریان، م. م. & عسگری، س. بررسی نظری جامع پلی مورف‌های مختلف Li₂FeSiO₄ به عنوان کاند باتری لیتیم-یون با استفاده از نظریه تابعی چگالی. مجله مواد و فناوریهای پیشرفته، (۱۳۹۷)، ۷ (۲)، ۶۳-۷۴.
7. Fergus, J. W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, (2010), 195 (4), 939-954.
8. کلانتریان، م. م. بررسی نظری خواص و رفتار LiFePO₄ به عنوان کاند باتری لیتیم-یون با استفاده از نظریه تابعی چگالی. مجله مواد و فناوریهای پیشرفته، (۱۳۹۸)، ۸ (۱)، ۴۵-۵۳.
9. Dong, J. *et al.* Triplite LiFeSO₄F as cathode material for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, (2013), 244, 716-720.
10. 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.
11. Ou, X., Gu, H., Wu, Y., Lu, J. & Zheng, Y. Chemical and morphological transformation through hydrothermal process for LiFePO₄ preparation in organic-free system. *Electrochimica Acta*, (2013).

27. جهانگیر، و.، ریاحی، فر. ر. & صهبا یغمایی، م. مدل سازی پدیده ذوب سطحی لایه به لایه صفحات کریستالوگرافی فلز مس. مدل سازی در مهندسی، (۱۳۹۳)، ۱۲ (۳۶)، ۴۳-۵۲.
28. Frayret, C. *et al.* LiMSO 4 F (M= Fe, Co and Ni): promising new positive electrode materials through the DFT microscope. *Physical Chemistry Chemical Physics*, (2010), 12 (47), 15512-15522.
29. Tsevelmaa, T., Odkhuu, D., Kwon, O. & Cheol Hong, S. A first-principles study of magnetism of lithium fluorosulphate LiFeSO₄F. *Journal of Applied Physics*, (2013), 113 (17), 17B302.
30. Liu, Z. & Huang, X. Structural, electronic and Li diffusion properties of LiFeSO₄F. *Solid State Ionics*, (2010), 181 (25-26), 1209-1213.
31. Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G., Kvasnicka, D. & Luitz, J. *WIEN2k, An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties.* (Vienna University of Technology, Austria, 2001).
32. Hohenberg, P. & Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, (1964), 136 (3B), B864.
33. Tran, F., Blaha, P., Schwarz, K. & Novák, P. Hybrid exchange-correlation energy functionals for strongly correlated electrons: Applications to transition-metal monoxides. *Physical Review B*, (2006), 74 (15), 155108.
34. 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.
35. Kim, M., Jung, Y. & Kang, B. High electrochemical performance of 3.9 V LiFeSO 4 F directly synthesized by a scalable solid-state reaction within 1 h. *Journal of Materials Chemistry A*, (2015), 3 (14), 7583-7590.
36. Momeni, M., Mashhour, H. Y. & Kalantarian, M. M. New approaches to consider electrical properties, band gaps and rate capability of same-structured cathode materials using density of states diagrams: Layered oxides as a case study. *Journal of Alloys and Compounds*, (2019), 787, 738-743.
37. 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.