

Journal of Electrochemistry

Volume 18

Issue 3 *Special Issue of Electrochemical
Materials and Surface/Interface Study (Editor:
Professor WAN Li-jun)*

2012-06-28

Application of First Principles Calculations in Anode Materials for Lithium Ion Batteries

Tian-Ran ZHANG

Dai-Xin LI

Si-Qi YANG

Zhan-Liang TAO

Jun CHEN

Recommended Citation

Tian-Ran ZHANG, Dai-Xin LI, Si-Qi YANG, Zhan-Liang TAO, Jun CHEN. Application of First Principles Calculations in Anode Materials for Lithium Ion Batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2012 , 18(3): Article 7.

DOI: 10.61558/2993-074X.2909

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol18/iss3/7>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

第一性原理计算在锂离子电池负极材料中的应用

张天然, 李岱昕, 杨思七, 陶占良, 陈 军*

(南开大学先进能源材料化学教育部重点实验室, 天津 300071)

摘要: 本文综述了第一性原理计算在锂离子电池负极材料中的应用,包括锂离子在负极材料上的吸附和相互作用、结构稳定性、锂离子的扩散、电池反应过程的模拟及实验现象的解释. 第一性原理计算在研究和设计锂离子电池负极材料,特别是其容量、电压、反应过程、扩散、倍率充放电、结构与性能对应关系等方面,已发挥了重要的作用. 随着计算机技术的发展,第一性原理计算将更深刻地反映负极材料的电化学可逆嵌/脱锂本质.

关键词: 第一性原理计算; 锂电池; 负极材料

中图分类号: O646; TM911

文献标识码: A

第一性原理计算法是从基本的物理化学常数出发,预测材料的微观状态和性质. 随着计算机技术的发展,高性能、高精度、大容量的计算得以应用. 在材料科学领域,第一性原理计算越发重要. 通过建立模型、选择相应的计算基组和赝势描述,可模拟材料的结构组成和预测各种物理化学参数,从而为新材料的设计提供依据^[1-2].

与铅酸电池和镍镉电池相比,锂离子电池的高比容量和循环寿命倍受关注^[3-7]. 商业化的锂离子电池负极材料为石墨,其比容量($372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)低且存在安全隐患,不能满足高动力电池的需求. 因此,发展高容量和长寿命的新型负极材料就成了当务之急^[8]. 第一性原理计算将在锂离子负极材料设计与研发方面发挥重要的作用^[9].

本文阐述了第一性原理计算在锂离子电池负极材料中的应用,包括锂离子在负极材料的吸附和相互作用及结构稳定性、锂离子的扩散、反应过程模拟和实验现象的解释. 讨论了第一性原理计算的局限性,并展望其发展方向(见图1).

1 第一性原理计算在负极材料中的应用

对于新型负极材料而言,首要需求高容量. 从微观角度考虑,其容量的大小实际上取决于负极材料每单位晶胞可逆吸附/脱附锂离子的个数,而

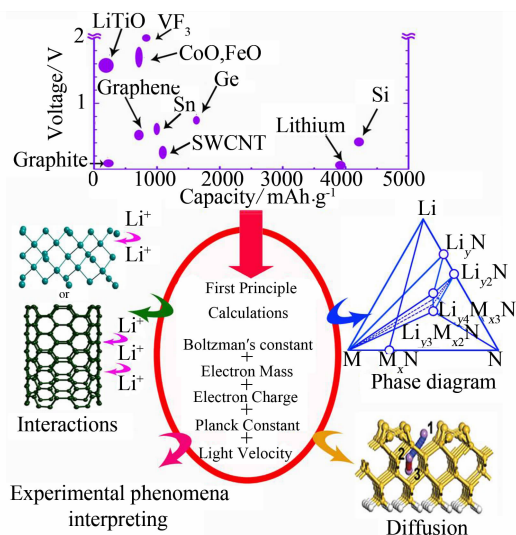


图1 第一性原理计算在负极材料中的应用

Fig. 1 Applications of first principles calculations in anode materials

材料吸附锂离子的能力往往由其与锂离子的相互作用决定. 第一性原理计算能够研究负极材料吸附锂离子的能力、锂离子嵌入位置以及锂离子嵌入后负极材料结构和电子状态的变化,对预测新型负极材料的容量有重要作用.

1.1 锂离子在负极材料上的吸附和相互作用——容量和循环寿命

锂离子电池负极材料主要有新型碳基材料、

金属负极、钛氧化物材料和交换型负极材料,其主要参数列于表 1.

Zhao 等^[10]首次利用第一性原理预测了 Li 在碳纳米管束中最大吸附密度. Li 在碳纳米管的内部吸附能和在纳米管之间的空隙吸附能相当,锂离子的最大吸附密度为 LiC_2 . Zhou 等^[29]应用密度泛函理论比较了 C, BC_3 , BC_2N , BN 单壁碳纳米管上锂原子的吸附情况,表明锂原子在不同碳纳米管上的吸附能力按如下顺序排列: $\text{BC}_3 > \text{C} > \text{BN} > \text{BC}_2\text{N}$, B 掺杂的碳纳米管能够吸附更多的锂原子. Wang 等^[30]应用密度泛函理论预测 1 个 B 原子掺杂的石墨烯最大嵌锂结构为 Li_6BC_5 , 其容量高达

$2271 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. Zhong 等^[31]研究了尖晶石相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 嵌锂形成 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 后继续嵌锂的可能性, 其最大的嵌锂结构为 $\text{Li}_{8.5}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. 这些研究为开发高容量的负极材料指明了方向.

Armstrong 等^[32]应用密度泛函理论研究了 $\text{Li}_x\text{TiO}_2\text{-B}$ 在不同 x 值条件下, 锂离子存在于 $\text{TiO}_2\text{-B}$ 中的位置及其结构变化, 在 $x < 0.25$ 时, 锂离子倾向于嵌入 $\text{TiO}_2\text{-B}$ 中 C 位置; 当 $0.25 < x < 0.5$ 时, 锂离子完全占据 A1 位置; 当 $x = 1$ 时, Li 完全占据 A1、A2 位置 (见图 2). Kim 等^[33]应用密度泛函理论计算了锂原子和锂离子在晶态 Si 中嵌入的结构以及锂与硅之间的成键机理. Li 的最稳定嵌

表 1 负极材料的主要参数
Tab. 1 Properties of common anode materials

Anode materials		Theoretical capacity/ $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	Maximum lithiated structure	Voltage/V (vs. Li/Li^+)	Remarks	Ref.
C-based materials	SWCNT	1117	LiC_2	~ 0.25	Good electronic conductivity, good stability, large irreversible capacity	[10-11]
	MWCNT			~ 0.3	Smaller irreversible capacity, high Coulomb's efficiency, low capacity	[11]
	Graphene	744	LiC_3	~ 0.5	Good stability, nice electronic conductivity	[12]
Metallic anodes	Si	4200	$\text{Li}_{22}\text{Si}_5$	~ 0.4	$x\text{M} + y\text{Li}^+ + ye \rightleftharpoons \text{M}_x\text{Li}_y$	[13-17]
	Sn	994	$\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$	~ 0.6	High capacity, poor cycling	
	Ge	1600	$\text{Li}_{22}\text{Ge}_5$	~ 0.7	performance, poor rate per-	[18]
	Al	993	LiAl	~ 0.3	formance	
	NiSi	1180			$\text{M}_x\text{N} + y\text{Li}^+ \rightarrow x\text{M} + \text{Li}_y\text{N}$	
	Cu_2Sb	290		< 1.0	Better cycling performance than metal, lower capacity	
Ti-based oxides	$\text{TiO}_2\text{-B}$	335	$\text{LiTiO}_2\text{-B}$	~ 1.6	High potential, low capacity, ordinary cycling performance	[20]
	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	175	$\text{Li}_7\text{Ti}_4\text{O}_5$	~ 1.6	High potential, low capacity, excellent cycling performance	[21]
	LiTi_2O_4	161	$\text{L}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$	~ 1.3		[22]
Conversion materials	CoO	710		~ 1.8	$\text{MX} + \text{Li}^+ + e \rightleftharpoons \text{LiX} + \text{M}^0$	[23-24]
	FeO	700		~ 1.6	High capacity, poor kinetics,	
	VF_3	745		~ 1.9	low power density	[25-26]
	TiF_3	767		~ 1.4		
	NiP_2	900		~ 0.7		[27]
	FeP_3	720		~ 0.6		[28]

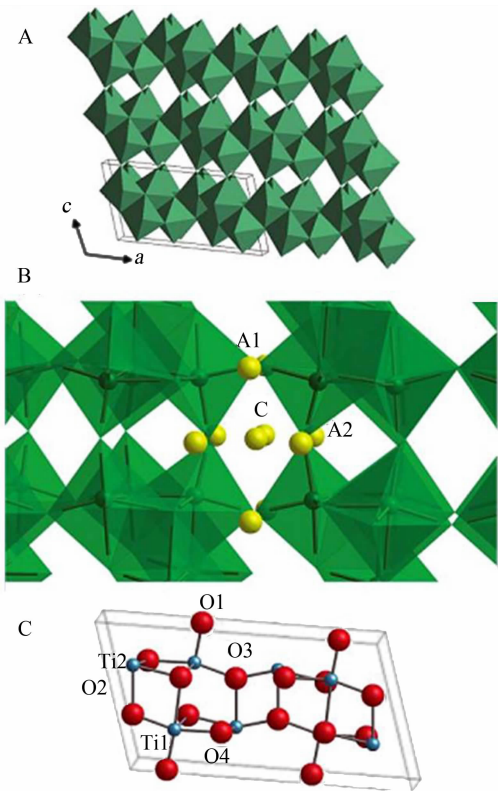


图 2 $\text{TiO}_2\text{-B}$ 的晶体结构 (A)、 $\text{TiO}_2\text{-B}$ 可嵌锂位 (B) 和 $\text{TiO}_2\text{-B}$ 单胞构型 (C) ^[32]

Fig. 2 Bulk structure of $\text{TiO}_2\text{-B}$ (A), possible adsorption sites of $\text{TiO}_2\text{-B}$ (B) and single cell structure of $\text{TiO}_2\text{-B}$ (C) ^[32]

入位置为 T 位置,锂离子会与相邻的 Si 会形成 sp^3 反键,从而使 Si—Si 键变弱.

在不同 Li 吸附浓度下,材料结构的变化直接反映了其循环性能的好坏. 因此,第一性原理在研究循环性能方面也有广泛的应用.

金属负极材料的低循环寿命限制了其商业化应用. 故从原子尺度理解金属负极的结构变化,以期改善其循环寿命. Chou 等^[34]应用密度泛函理论研究了 Li-M ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) 材料的结构稳定性,以及 Li 嵌入对于 M 单胞的影响. 发现 Li 嵌入 Si 最难,其次是 Ge,而嵌入 Sn 较容易,且形成的 Li-Sn 合金能量最稳定;Li 浓度增加,胞长变化,对非晶态和晶态 Li-M 合金,完全嵌锂状态下 Si、Ge、Sn 的体积膨胀分别为 434%、399%、382% 与 353%、305%、259%.

第一性原理计算在预测负极材料的容量和循环寿命方面发挥着重要作用. 然而,许多情况下实验难以达到预期的结果. 这主要由于第一性原理

计算是在极限条件下描述材料间的相互作用,对真实的电极条件,如材料的复杂缺陷、溶剂效应和温度影响等均难精确预测,计算必然产生较大误差,其结论只能起着大致的指导作用.

1.2 锂离子的扩散——倍率性能

锂离子二次电池还需高功率密度,这就要求锂离子在电极内外的移动速率要与外电路的电流密度相匹配. 然而锂离子在电极表面和内部的移动一般很缓慢,难以与电荷移动速率匹配,从而减少了其可逆容量,降低了其倍率性能^[35]. 因此必须寻找锂离子扩散速率的控制步骤.

在极稀浓度条件下,锂离子在晶体结构中的扩散系数可近似于如下公式^[2]:

$$D = a^2 g f x \nu \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_a}{kT}\right) \tag{1}$$

其中 a 为迁移距离, g 为几何因数, f 为对比因数, x 为调节扩散的缺陷浓度, ν 为有效振动频率, ΔE_a 为活化能垒. 在相同条件下,活化能垒决定锂离子在晶体中的扩散能力. 应用 NEB (Nudged Elastic Band) 法,可以确定两个稳定嵌锂结构位点间锂离子迁移的活化能垒,从而确定锂离子扩散的可能途径,判断锂离子扩散的难易.

作者研究组^[36]基于密度泛函理论和平面波赝势法,使用 2×4 的 $\text{Si}(100)\text{-}2 \times 1$ 超胞模拟硅薄膜电极,研究了锂离子在该超胞中的扩散性质 (图 3). 结果表明,表面的高能垒 (0.88 eV) 是锂离子扩散速率的控制步骤 (图 3B). 通过 B, P, Al 元素表面/次表面掺杂,能够改变锂离子的扩散能垒 (图 3C),其中 Al 的次表面掺杂能明显降低控速步的活化能垒,大幅增加 Li 离子嵌入窗口面积 (图 3D),有利于提高硅薄膜的倍率性能.

Meunier 等^[37]应用 Ab initio 计算了锂离子在碳纳米管中的扩散过程. 锂离子通过管壁进入碳纳米管内部须经过 13.5 eV 高能垒,这种扩散是不可能进行的,但锂离子仍可以通过材料缺陷 (比如 9 元环) 或纳米管的开口进入内部;而其在纳米管之间的空隙或纳米管内部的扩散不存在能垒,可以自由通行. 这可较好地解释球磨碳纳米管比其它方法制备的碳纳米管有更优异的性能^[38]. 近年, Uthaisar 等^[39]应用密度泛函理论研究准一维石墨烯纳米带上锂离子迁移过程. 与石墨烯内部相比,锂离子在纳米带的 Zigzag 型和 Armchair 型边界处的扩散能垒较小,所以准一维石墨烯纳米带有良

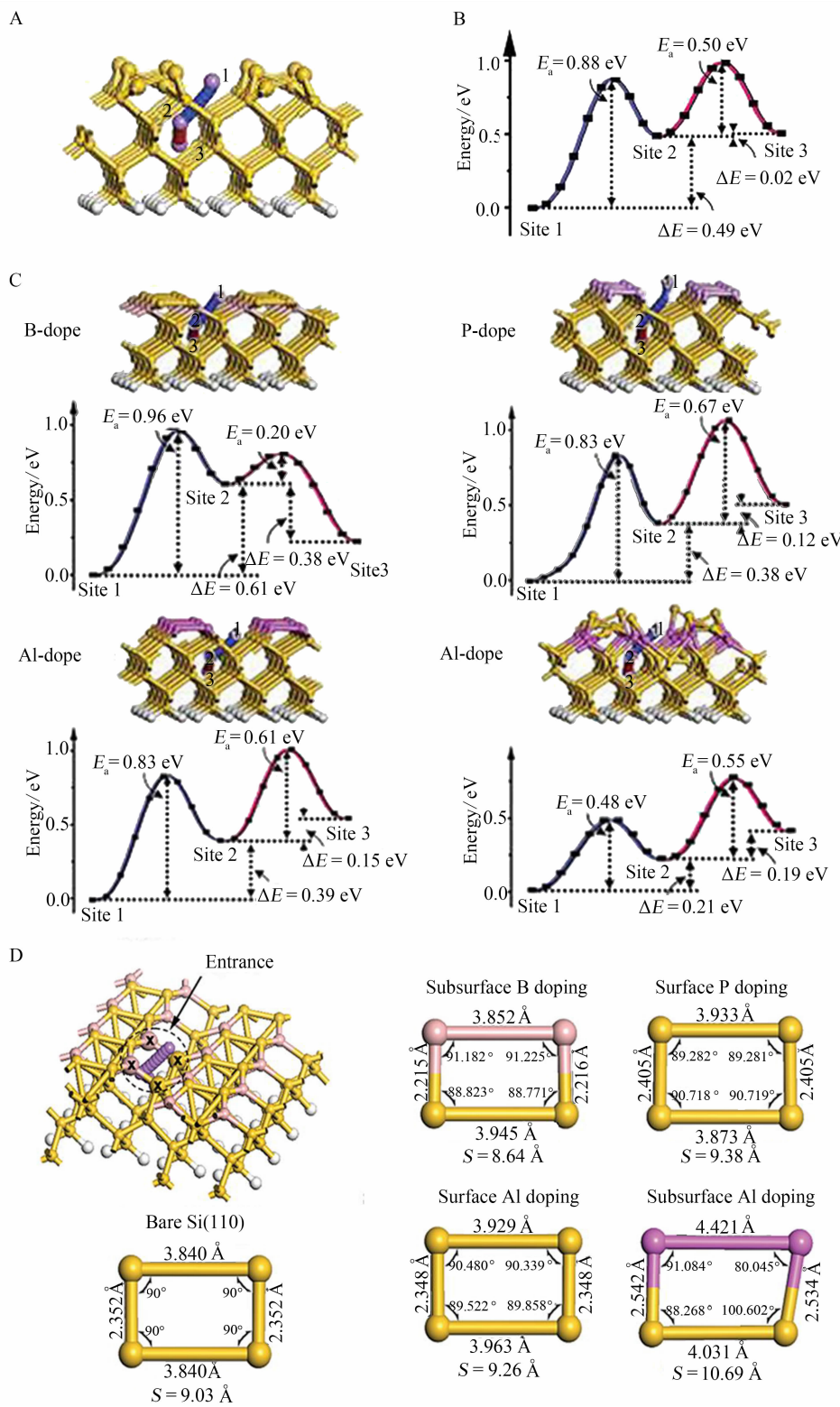


图 3 锂离子在超胞中的扩散

A. Li 在纯 Si(100) 迁移路径; B. Li 在纯 Si(100) 迁移的能量图形; C. B、P、Al 表面掺杂 Si(100) 迁移路径及对应的能量图形; D. 纯 Si(100) 及 B、P、Al 表面掺杂 Si(100) 迁移窗口面积^[36]

Fig. 3 Lithium diffusion pathways in bare Si (A), energy profile of lithium diffusion in bare Si (B), lithium diffusion pathways in B, P, Al doped Si (100) and corresponding energy profile (C), and entrance areas of bare Si(100) and B、P、Al doped Si(100) (D)^[36]

好的倍率性能.

Islam 等^[40]应用密度泛函理论研究 Li 在 TiO₂-B 中的嵌入位及可能扩散途径,并比较 3 种不同的嵌锂途径:沿 *b* 轴向的扩散能垒最小(~0.3 eV),沿[001]方向的扩散能垒次之(~0.5 eV),由此推断 TiO₂-B 中 Li 的扩散,可能有各向异性的特点.

1.3 反应过程的模拟

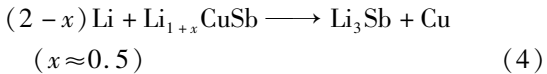
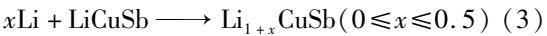
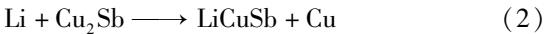
锂离子电池充放电曲线预示了锂离子与电极的反应过程. 其电位平台对应着负极材料与锂离子反应前后共存的两相,即两种不同锂离子浓度的结构. 研究反应前后的结构变化对于理解电极材料充放电反应历程、估算容量损失,乃至设计电化学性能优良的负极材料很有益处.

通常锂离子与负极材料相互作用都会形成含锂相. 应用第一性原理计算可预画相图,寻求其稳定或亚稳定结构,结合其平均电位计算,就能够有效模拟出电极放电或充电曲线,确定每一平台电位相应的电化学反应. 例如, Dahn 等^[41]应用从头算(*Ab initio*)研究了 Li-Sn 的相图,计算了 Sn, Li₂Sn₅, LiSn, Li₇Sn₃, Li₅Sn₂, Li₁₃Sn₅, Li₇Sn₂ 和 Li 的总能量,以此确定 Sn 的嵌锂电位平台.

转换型负极材料如 CoO, FeF₃, NiP₂ 等的反应过程涉及多电子转移^[23],模拟其反应历程对于理解反应机理至关重要. Ceder 等^[42]应用密度泛函计算,预画了 Li-Fe-F 体系的三元相图(图 4),确定了某些稳定的三元化合物,如 FeF₃ 和 Li 平衡态反应形成 Li_{1/4}FeF₃,较多的 Li 嵌入会生成纳米 Fe 的沉淀,而不是 Li_{1/2}FeF₃. 这可较好地模拟 FeF₃ 体系嵌锂的放电曲线,确定电极反应历程.

对合金负极材料,相图计算法还可用来研究

其取代过程. Masataka 等^[43]应用密度泛函理论计算构建了 Li-Cu-Sb 的三元相图,解释 Cu₂Sb 充放电的机理,发现了新中间相(LiCuSb),并且确定电化学反应历程:



其研究结果与实验数据相吻合,并确定了首次不可逆容量是由式(2)造成的,预测 LiCuSb 是一种高循环寿命的负极材料. 此外, Mason 等^[44]应用第一性原理计算法画出了 Li-Mg-B-N-H 体系的相图,这可能是多步反应,在无嵌锂状态下, MgH₂, Mg(BH₄)₂, Mg(NH₂)₂ 的混合体系具有最高的容量;在完全嵌锂状态下, Mg(BH₄)₂ 容量最高(3969 mAh · g⁻¹),最终产物为 Mg + 2B + 8LiH.

第一性原理计算通过预测和模拟,将有助于理解负极的反应历程,但仍有不足之处.

1.4 实验现象的解释

微观结构决定其宏观性能,因此了解材料原子水平的结构,对其性能的解释至关重要. 第一性原理计算可提供较为准确的结构信息,这有助于深入解释实验现象.

Si 负极是最典型的例子. 当 Si 单质达到最大嵌锂量时,其体积的变化高达 400%. 而制作纳米结构(如 Si 纳米线、Si 薄膜及多孔 Si)可有效减少体积膨胀. 纳米结构的 Si 发生了塑性形变,减小了嵌锂产生的应变,减缓了电极脱落,从而提高了其循环寿命^[45]. 为了从原子水平上解释这种塑性形变的机理, Zhao 等^[46]研究了低锂浓度下无定形 Si 发生的结构变化,发现 Li 嵌入使其相邻的 Si—Si

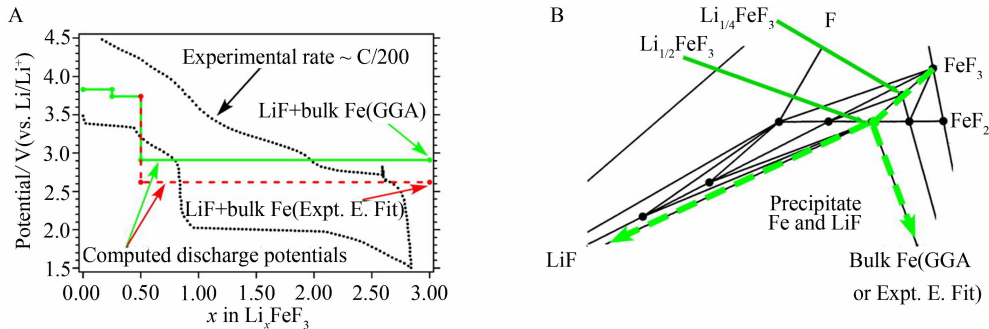


图 4 模拟的 FeF₃ 放电反应过程(A)和 Li-Fe-F 部分相图(B)^[42]
Fig. 4 The theoretical voltage profile for reaction of FeF₃ with Li (A), and partial phase diagram of Li, F, and Fe (B)^[42]

键发生断裂,形成较弱的 Li—Si 键,从而减小了杨氏模量(即材料应力),使体系由易脆化变得延展,增强了电极稳定性.

掺杂可改变材料性质尤其对氧化物而言^[47]. 在过渡金属氧化物负极(TiO_2)中掺杂合适的金属能够改善其嵌锂电化学性能^[48]. 然而,金属掺杂对于嵌入电势的影响仍有争议:一种理论认为嵌锂电位由过渡金属的还原电位决定,其它金属的掺杂只改变其开路电位,同时抑制材料的结构变化^[49];另一种理论则认为嵌锂电位由参与电荷交换过程的 O 离子决定,其它金属离子的掺杂会提高 O 电子浓度,进而会调高嵌锂电位^[47]. Koudriachova 等^[50]应用密度泛函理论以 Zr 掺杂 TiO_2 体系为例,研究了掺杂对嵌锂电位的影响,Zr 嵌入不会改变 TiO_2 的两相电位平台,Zr 高比例掺杂,其嵌锂电位会降低,且高锂浓度,Zr 能抑制 TiO_2 的相变,这表明 TiO_2 的嵌入电位是由 Ti 离子而不是 O 离子的氧化态决定的,与第一种理论相符.

第一性原理计算在研究和设计锂离子电池负极材料中已发挥了重要的作用,然而对某些材料体系的模拟仍存在着较大误差. 例如描述层状石墨与锂的相互作用时,密度泛函理论不能准确地描述长程相互作用. Imai 等^[51]应用密度泛函理论研究了锂-石墨相互作用化合物的能量和结构,LDA 泛函能较好模拟石墨晶体结构,而 GGA 泛函不能模拟其 c 轴,两个泛函均过高地估计了 Li-石墨体系的形成能(比实验值大 3 倍). 该误差就是忽略石墨层间的范德华相互作用所产生的,若引入范德瓦尔斯密度泛函^[52],就能较精确地描述层状化合物嵌锂能量.

2 总结与展望

第一性原理计算能提供准确的锂离子嵌入位置,模拟电极反应电位平台,计算锂离子的扩散途径. 这些微观信息将有助于理解锂离子与负极材料的相互作用,是设计负极材料和改善电极电学性能的有力工具. 通过建立合适的理论模型,可以为实验提供一定支持和辅佐,更有目的地设计和研发新型材料. 但是,第一性原理计算并不能真正取代实验结论,还无法模拟完全确实的材料体系,如溶剂效应、双电层、界面 SEI 膜的影响等. 因此,发展高性能的计算机,同时建立更完整的理论模型,以期模拟更真实实验条件下的锂离子的反应过程,这是第一性原理计算今后的努力方向.

参考文献(References):

- [1] Ceder G. Opportunities and challenges for first-principles materials design and applications to Li battery materials[J]. MRS Bulletin, 2010, 35(9): 693-701.
- [2] Meng Y S, Arroyo-de Dompablo M E. First principles computational materials design for energy storage materials in lithium ion batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2009, 2(6): 589-609.
- [3] Guo Y G(郭玉国), Wang Z L(王忠丽), Wu X L(吴兴隆), et al. Nano/micro-structured electrode materials for lithium-ion batteries[J]. Journal of Electrochemistry (电化学), 2010, 16(2): 119-124.
- [4] Ai X P(艾新平), Cao Y L(曹余良), Yang H X(杨汉西). Self-activating safety mechanisms for Li-ion batteries[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2010, 16(1): 6-10.
- [5] Gong Z L, Yang Y. Recent advances in the search of polyanion-type cathode materials for Li-ion batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(9): 3223-3242.
- [6] Luo J Y, Cui W J, He P, et al. Raising the cycling stability of aqueous lithium-ion batteries by eliminating oxygen in the electrolyte[J]. Nature Chemistry, 2010, 2(9): 760-765.
- [7] Chen J, Cheng F Y. Combination of light weight elements and nanostructured materials for batteries[J]. Accounts of Chemical Research, 2009, 42(6): 713-723.
- [8] Armand M, Tarascon J M. Building better batteries[J]. Nature, 2008, 451(7179): 652-657.
- [9] Wu D H, Zhou Z. Recent progress of computational investigation on anode materials in Li ion batteries[J]. Frontiers of Physics, 2011, 6(2): 197-203.
- [10] Zhao J J, Buldum A, Han J, et al. First-principles study of Li-intercalated carbon nanotube ropes[J]. Physical Review Letters, 2000, 85(8): 1706-1709.
- [11] Landi B J, Ganter M J, Cress C D, et al. Carbon nanotubes for lithium ion batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2009, 2(6): 638-654.
- [12] Yoo E, Kim J, Hosono E, et al. Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries[J]. Nano Letters, 2008, 8(8): 2277-2282.
- [13] Zhang W J. A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(1): 13-24.
- [14] Huggins R A. Lithium alloy negative electrodes[J].

- Journal of Power Sources, 1999, 81: 13-19.
- [15] Tao Z L (陶占良), Wang H B (王洪波), Chen J (陈军). Si-based materials as the anode of lithium-ion batteries [J]. Progress in Chemistry (化学进展), 2011, 23(2/3): 318-327.
- [16] Chan C K, Zhang X F, Cui Y. High capacity Li ion battery anodes using Ge nanowires [J]. Nano Letters, 2007, 8(1): 307-309.
- [17] Winter M, Besenhard J O. Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites [J]. Electrochimica Acta, 1999, 45: 31-50.
- [18] Wang G X, Sun L, Bradhurst D H, et al. Innovative nanosize lithium storage alloys with silica as active centre [J]. Journal of Power Sources, 2000, 88(2): 278-281.
- [19] Fransson L M L, Vaughey J T, Benedek R, et al. Phase transitions in lithiated Cu_2Sb anodes for lithium batteries: An *in situ* X-ray diffraction study [J]. Electrochemistry Communications, 2001, 3(7): 317-323.
- [20] Armstrong A R, Armstrong G, Canales J, et al. Lithium-ion intercalation into TiO_2 -B nanowires [J]. Advanced Materials, 2005, 17(7): 862-865.
- [21] Ferg E, Gummow R J, Kock A D, et al. Spinel anodes for lithium-ion batteries [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1994, 141(11): L147-L150.
- [22] Colbow K M, Dahn J R, Haering R R. Structure and electrochemistry of the spinel oxides LiTi_2O_4 and $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ [J]. Journal of Power Sources, 1989, 26(3/4): 397-402.
- [23] Poizot P, Laruelle S, Grugeon S, et al. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries [J]. Nature, 2000, 407(6803): 496-499.
- [24] Arico A S, Bruce P, Scrosati B, et al. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices [J]. Nature Materials, 2005, 4(5): 366-377.
- [25] Poizot P, Laruelle S, Grugeon S, et al. Rationalization of the low-potential reactivity of 3d-metal-based inorganic compounds toward Li [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2002, 149(9): A1212-A1217.
- [26] Bruce P G, Scrosati B, Tarascon J M. Nanomaterials for rechargeable lithium batteries [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2008, 47(16): 2930-2946.
- [27] Boyanov S, Bernardi J, Bekaert E, et al. P-redox mechanism at the origin of the high lithium storage in NiP_2 -based batteries [J]. Chemistry of Materials, 2008, 21(2): 298-308.
- [28] Boyanov S, Bernardi J, Gillot F, et al. FeP: Another attractive anode for the Li-ion battery enlisting a reversible two-step insertion/conversion process [J]. Chemistry of Materials, 2006, 18(15): 3531-3538.
- [29] Zhou Z, Zhao J J, Gao X P, et al. Do composite single-walled nanotubes have enhanced capability for lithium storage? [J]. Chemistry of Materials, 2005, 17: 992-1000.
- [30] Wang X, Zeng Z, Ahn H., et al. First-principles study on the enhancement of lithium storage capacity in boron doped graphene [J]. Applied Physics Letters, 2009, 95(18): 183103.
- [31] Zhong Z, Ouyang C, Shi S, et al. Ab initio studies on $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ compounds as anode materials for lithium-ion batteries [J]. ChemPhysChem, 2008, 9(14): 2104-2108.
- [32] Armstrong A R, Arrouvel C, Gentili V, et al. Lithium coordination sites in Li_xTiO_2 (B): A structural and computational Study [J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(23): 6426-6432.
- [33] Kim H, Chou C Y, Ekerdt J G, et al. Structure and properties of Li-Si alloys: A first-principles study [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(5): 2514-2521.
- [34] Chou C Y, Kim H, Hwang G S. First-principles study of structure, energetics, and properties of Li-M (M = Si, Ge, Sn) alloys [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(40): 20018-20026.
- [35] Goodenough J B, Kim Y. Challenges for rechargeable Li batteries [J]. Chemistry of Materials, 2010, 22: 587-603.
- [36] Peng B, Cheng F Y, Tao Z L, et al. Lithium transport at silicon thin film: Barrier for high-rate capability anode [J]. The Journal of Chemical Physics, 2010, 133: 034701.
- [37] Meunier V, Kephart J, Roland C, et al. Ab initio investigations of lithium diffusion in carbon nanotube systems [J]. Physical Review Letters, 2002, 88(7): 075506.
- [38] Gao B, Bower C, Lorentzen J D, et al. Enhanced saturation lithium composition in ball-milled single-walled carbon nanotubes [J]. Chemical Physics Letters, 2000, 327(1/2): 69-75.
- [39] Uthaisar C, Barone V. Edge effects on the characteristics of Li diffusion in graphene [J]. Nano Letters, 2010, 10(8): 2838-2842.
- [40] Arrouvel C, Parker S C, Islam M S. Lithium insertion

- and transport in the TiO_2 -B anode material; A computational Study [J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21 (20):4778-4783.
- [41] Courtney I A, Tse J S, Mao O, et al. Ab initio calculation of the lithium-tin voltage profile [J]. *Physical Review B*, 1998, 58 (23):15583.
- [42] Doe R. E, Persson K A, Meng Y S, et al. First-principles investigation of the Li-Fe-F phase diagram and equilibrium and nonequilibrium conversion reactions of Iron fluorides with lithium [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20 (16):5274-5283.
- [43] Matsuno S, Noji M, Kashiwagi T, et al. Construction of the ternary phase diagram for the Li-Cu-Sb system as the anode material for a lithium ion battery [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111 (20):7548-7553.
- [44] Mason T H, Liu X, Hong J, et al. Novel conversion reactions for high-capacity Li-ion battery anodes in the Li-Mg-B-N-H system [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115 (33):16681-16687.
- [45] Sethuraman V A, Chon M J, Shimshak M, et al. In situ measurements of stress evolution in silicon thin films during electrochemical lithiation and delithiation [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195 (15):5062-5066.
- [46] Zhao K, Wang W L, Gregoire J, et al. Lithium-assisted plastic deformation of silicon electrodes in lithium-ion batteries; A first-principles theoretical study [J]. *Nano Letters*, 2011, 11 (7):2962-2967.
- [47] Ceder G, Chiang Y M, Sadoway D. R., et al. Identification of cathode materials for lithium batteries guided by first-principles calculations [J]. *Nature*, 1998, 392 (6677):694-696.
- [48] Peng Z, Shi Z, Liu M. Mesoporous Sn-TiO composite electrodes for lithium batteries [J]. *Chemical Communications*, 2000 (21):2125-2126.
- [49] Wu Y P, Rahm E, Holze R. Effects of heteroatoms on electrochemical performance of electrode materials for lithium ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 47 (21):3491-3507.
- [50] Koudriachova M V, Harrison N M. Li sites and phase stability in TiO_2 -anatase and Zr-doped TiO_2 -anatase [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16 (20):1973-1977.
- [51] Imai Y, Watanabe A. Energetic evaluation of possible stacking structures of Li-intercalation in graphite using a first-principle pseudopotential calculation [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 439 (1/2):258-267.
- [52] Persson K, Hinuma Y, Meng S Y. Thermodynamic and kinetic properties of the Li-graphite system from first-principles calculations [J]. *Physical Review B*, 2010, 82 (12):125416.

Application of First Principles Calculations in Anode Materials for Lithium Ion Batteries

ZHANG Tian-ran, LI Dai-xin, YANG Si-qi, TAO Zhan-liang, CHEN Jun*

(*Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry (Ministry of Education),
Nankai University, Tianjin 300071, China*)

Abstract: First principles calculations play an important role in the study and development of new materials for lithium batteries. In this paper, we review the applications of first principles calculations in the design of anode materials, including the modeling of the interaction of lithium in the anode materials, capacity, voltage, electrochemical reaction process, diffusion, rate capability, the relationship between the structure and properties, and the experimental phenomena interpreting. Based on the discussions, we emphasize on the importance of first principles calculations and demonstrate their requirement for further development.

Key words: first principles calculations; lithium ion battery; anode material