

基于项目式教学的计算材料学实验设计 ——锂离子电池正极材料LiFePO₄第一性原理计算

许真铭^{1*}, 郑明波¹, 刘振辉¹, 陈铎¹, 刘庆生²

¹ 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 210016

² 江西理工大学材料冶金化学学部, 江西 赣州 341000

摘要: 为培养学生材料计算思维, 本文采用项目式教学方法, 以锂离子电池正极材料LiFePO₄研究案例设计一个第一性原理计算综合实验。本实验设计包括晶体结构建模、结构优化、电子结构计算、锂离子扩散性质计算、后处理分析等操作步骤, 帮助学生掌握第一性原理计算基本原理、流程和分析方法, 实现理论方法水平和软件操作技能的双重提升。

关键词: 计算材料学; 理论计算; 第一性原理计算; 电子结构; 材料学实验

中图分类号: G64; O6

Experimental Design of Project-Driven Teaching in Computational Materials Science: First-Principles Calculations of the LiFePO₄ Cathode Material for Lithium-Ion Batteries

Zhenming Xu^{1,*}, Mingbo Zheng¹, Zhenhui Liu¹, Duo Chen¹, Qingsheng Liu²

¹ College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China.

² Faculty of Materials, Metallurgy and Chemistry, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi Province, China.

Abstract: This study aims to foster students' computational thinking by integrating research project-based teaching methods. It outlines a comprehensive series of computational experiments centered on the first-principles calculations of the LiFePO₄ cathode material, a prominent subject of study in lithium-ion battery research. The designed computational experiments encompass modeling of crystal structures, structure optimizations, electronic structure calculations, lithium-ion diffusion estimations, and post-experiment analyses. This approach ensures students gain a profound understanding of the foundational principles, processes, and analytical methods of first-principles calculations. Simultaneously, it bolsters both their grasp of theoretical methods and proficiency in software operations.

Key Words: Computational materials science; Theoretical calculation; First-principles calculation; Electronic structure; Materials science experiment

基于密度泛函理论的第一性原理计算方法在物理、化学、材料等领域的科学研究中得到了广泛的应用, 帮助人们在电子尺度深刻理解物质的构效关系, 提高新材料研发效率, 现已成为材料高效创制的一种有效辅助手段。同时, 随着材料基因组工程、材料大数据、AI for Science等浪潮不断兴

收稿: 2023-07-10; 录用: 2023-08-24; 网络发表: 2023-09-25

*通讯作者, Email: xuzhenming@nuaa.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金(22209074)

起, 第一性原理计算与之不断融合。因此, 在高校人才培养方面, 使学生学习并掌握一定的计算模拟方法、模拟实验操作技能已迫在眉睫。目前, 国内高校诸多材料科学与工程专业已将计算材料学理论课程纳入本科生、研究生教学体系, 相应地也开展了一系列计算模拟实验实践课程。计算模拟实验具有低成本、高安全性、高确定性等优点。但是, 国内计算模拟实验课程主要聚焦于量子化学计算简单分子体系的电子结构性质、化学反应过渡态等性质^[1-4]。而在能源材料第一性原理计算实验教学方面鲜有案例报道。

在国家“双碳”战略背景下, 新能源产业、新能源材料受到人们的广泛关注, 相应地新能源材料研发正如火如荼。笔者长期从事新能源锂离子电池材料计算模拟研究工作, 承担本单位新能源材料与器件专业的计算材料学、计算化学等本科生专业课程。结合自己的科研工作实践, 积极将科研计算模拟案例和科研工作软件操作使用有机融合到计算材料学理论课程的教学过程。本文以锂离子电池正极材料LiFePO₄第一性原理计算案例为基础, 基于Materials Studio材料模拟计算软件, 设计了一个完整的计算材料学实验。该实验对象——锂离子电池正极材料LiFePO₄, 来源于新能源电池材料科研工作实践, 可进一步激发学生对当前火热新能源材料的浓厚兴趣。该实验适合线上或者线下教学, 计算量适中。学生通过本实验的学习, 不仅可掌握第一性原理计算的基本流程和分析方法, 而且巩固了对第一性原理计算基本方法原理以及关键模拟参数的理解, 培养材料计算设计科研思维, 激发对计算材料学课程的学习兴趣。

1 实验背景

LiFePO₄是目前商业化锂离子电池的正极材料, 具有高安全性、低成本等优势。但是, LiFePO₄的本征电子导电性很差, 因此在实际运用中需要进行包覆导电碳^[5]。同时, 部分实验和第一性原理计算研究表明合适的元素掺杂也可提高LiFePO₄电子导电性^[6,7]。在计算材料学实验课程中引入LiFePO₄电子结构(能带和态密度)计算案例和CASTEP量子力学计算软件实践操作, 可帮助学生进一步巩固第一性原理计算方法、计算思路以及核心物理概念。我们以本征LiFePO₄以及Mn元素掺杂LiFePO₄为例, 设计了一个计算材料学实验, 包括(掺杂)晶体结构建模、第一性原理计算优化晶体结构、(非)自洽计算电子结构(能带和电子态密度)、锂离子扩散性质计算、后处理分析计算结果等。

2 实验目的

- (1) 了解第一性原理计算基本原理、应用场景、适用范围;
- (2) 了解密度泛函理论方法的局限性, 如低估能带带隙;
- (3) 能区分比较第一性原理计算与分子(动)力学模拟的主要区别;
- (4) 掌握(掺杂)晶体结构建模方法;
- (5) 掌握Materials Project材料数据库使用方法, 查询特定材料的晶体结构;
- (6) 掌握第一性原理计算的主要步骤;
- (7) 掌握并运用第一性原理计算电子结构结果分析方法, 如能带、电子态密度、(差分)电荷密度等。

3 实验原理

第一性原理(First-Principles)计算基于量子力学基本原理和密度泛函理论(DFT)方法, 不依赖任何经验参数, 从基本物理常量出发, 通过若干近似处理后求解体系薛定谔方程, 进而得到体系电子结构以及材料所有基态性质^[8,9]。

4 实验设备

台式或笔记本计算机(操作系统Window 10以上)、Materials Studio 2020软件(包括Visualizer、CASTEP等模块)。Materials Studio软件^[10]是美国Accelrys公司专为材料科学、化学领域开发的一款多

尺度材料模拟计算软件平台，主要包括Visualizer、CASTEP、Forcite、Amorphous Cell、Sorption、QSAR、Morphology等共计22个涵盖结构建模、量子力学、经典分子力学、蒙特卡洛以及定量构效关系等模块。Materials Studio是一款商业化软件，目前国内多数高校、科研院所或材料化学研究课题组已购买软件版权，其不仅可用于日常材料计算研究工作之中，更可用于材料计算课程教学，实现科研反哺教学、教学支撑科研。

Materials Project (MP)计算材料数据库^[11] (<https://materialsproject.org/>)，是美国材料基因组计划的一部分，由加州伯克利大学劳伦斯实验室及麻省理工学院等单位组建，是材料领域最全面的在线开源数据库之一，被誉为材料界的“Google”。目前该数据库共收录无机材料14万+，能带结构6万+，分子结构2.5万+，纳米材料53万+，弹性张量1.3万+，压电张量3万+，嵌入电极材料4万+，转换电极材料1.6万+，数据库还在不断扩充中。

5 实验内容

5.1 LiFePO₄晶体结构建模

5.1.1 材料数据库晶体结构查询

用邮箱注册Materials Project计算材料数据库后，再次打开数据库网页，点击“Start Exploring Materials”按钮，点击最左侧边栏的放大镜按钮，即可得到Materials Explorer界面(图1左)，分别点击元素周期表中的Li、Fe、P和O元素，得到LiFePO₄晶体结构(ID: mp-19017, 图1右)，点击下载cif (Symmetrized)格式晶体结构文件，并重命名为LiFePO4.cif;

启动Materials Studio软件，新建一个名为“cathode”的工程项目，将LiFePO₄.cif文件直接拖到Materials Studio软件窗口，LiFePO₄.cif会自动转换成LiFePO₄.xsd文件，保存LiFePO₄.xsd;

在工程目录栏右击LiFePO₄.xsd，在下拉菜单中选择Copy，然后再右击“cathode”工程项目名，在下拉菜单中选择Paste，即得到一个LiFePO₄ (2).xsd文件，重命名为Mn-doped LiFePO₄.xsd;

打开Mn-doped LiFePO₄.xsd结构文件，点击菜单栏Build，在下拉菜单中选择Symmetry，再选择Supercell，对话框中A、B和C分别键入1、2和1，即完成对晶胞进行1×2×1扩胞处理；

左击选中Mn-doped LiFePO₄.xsd结构中任何一个Fe原子，而后在工具栏中左击Modify Element按钮，选择Mn元素，点击OK，即完成替换超胞中的一个Fe原子为Mn，最终获得LiMn_{0.125}Fe_{0.875}PO₄掺杂结构。

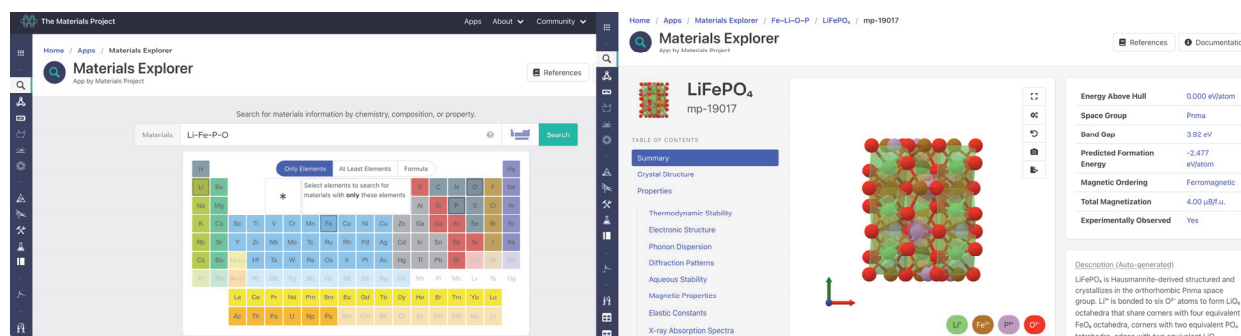


图1 Materials Project计算材料数据库材料搜索界面(左)和数据库中LiFePO₄晶体结构信息(右)

5.1.2 文献晶体结构数据

除了从材料数据库中直接获取晶体结构文件外，我们还可以根据文献精修XRD数据所获得的晶体结构信息(族群、晶格常数和原子坐标等)，构建晶体结构模型以及晶体结构文件。表1为文献中关于LiFePO₄的晶体结构信息，包括族群、晶格常数和原子坐标，基于此我们也可以构建LiFePO₄晶体结构模型。

表1 LiFePO₄族群、晶格常数、原子坐标等晶体结构信息^[12]

族群	晶格常数/Å (1 Å = 0.1 nm)		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
<i>Pnma</i> (62#)	10.328	6.009	4.699
原子种类	原子坐标		
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Li(4 <i>a</i>)	0	0	0
Fe(4 <i>c</i>)	0.2820	0.2500	0.9770
P(4 <i>c</i>)	0.0941	0.2500	0.4138
O1(4 <i>c</i>)	0.1059	0.2500	0.7423
O2(4 <i>c</i>)	0.4596	0.2500	0.2096
O3(8 <i>d</i>)	0.1690	0.0380	0.2822

在project区域，鼠标右击“cathode”工程项目名，在弹出的对话框中选择New后再选择3D Atomistic Document，此时右侧主操作区域出现一个黑色窗口(结构空文件3D Atomistic Document.xsd)；

点击菜单栏Build，在下拉菜单中选择Crystal，打开Build Crystal对话框，在Space Group栏中的Enter Group下拉菜单选择62 PNMA，在Lattice Parameters栏键入晶格常数10.328 Å、6.009 Å、4.699 Å(表1)，最后点击build；

在工具栏点击Add atoms，Element选择Li，按照表1，*a*、*b*和*c*分别键入0、0和0(对应表1中Li元素的*x*、*y*、*z*原子坐标值)，点击add，即完成所有Li原子添加；同理，完成剩下的Fe、P和O原子添加，最后得到LiFePO₄晶胞结构，保存并重命名为LiFePO₄.xsd。

5.2 晶体结构优化

打开LiFePO₄.xsd后，在菜单栏Modules中选择CASTEP^[13]，启动量子力学计算模块，弹出参数设置对话框(图2a)，Task选择Geometry Optimization任务，Quality选择Fine精度，Functional选择GGA-PBE交换关联泛函，Spin polarization选择Collinear共线自旋，勾选Use formal spin as initial，勾选DFT+U矫正；

点击More，进入优化收敛标准设置界面(图2b)，能量收敛标准设置为10⁻⁵ eV·atom⁻¹，力收敛标准设置为0.03 eV·Å⁻¹，Cell optimization选择Full(即同时优化晶格常数和原子坐标)；

点击Electronic栏(图2c)，Pseudopotentials选择Ultrasoft超软赝势，点击右下角More，进入Basis基组对话框(图2d)，勾选Use custom energy cutoff并键入340 eV(平面波截止动能)；

进入SCF自洽场对话框(图2e)，SCF tolerance设置10⁻⁶ eV·atom⁻¹；

进入Job Control栏(图2f)，选择所有CPU核心都参与计算，其他设置参数采用软件默认值；

在按住Alt键的同时，左击某一个结构中某一个Fe原子，即选中所有的Fe，点击菜单栏Modify，选择Electronic Configuration，进入Hubbard U设置对话框，Fe原子*d*轨道的U值设置为3.7 eV^[14]；

最后点击Run执行几何结构优化计算，待能量、力、位移均达到收敛值后(图3)，获得最优晶体结构。查找关于LiFePO₄晶体结构的相关实验文献，比较结构优化所得到的晶格常数与其差距。

对于LiMn_{0.125}Fe_{0.875}PO₄掺杂结构，Mn原子*d*轨道U值设置为3.92 eV，其他参数设置与LiFePO₄一致。

从Materials Project数据库中下载Fe(体心立方，mp-13)和Mn(面心立方，mp-8634)金属晶体结构cif文件，导入Materials Studio软件，平面波截断能设置为340 eV，其*K*空间采样使用10×10×10高密度网格，进行结构优化计算，分别获得Fe和Mn晶胞能量(晶胞中分别含有2和4原子)。

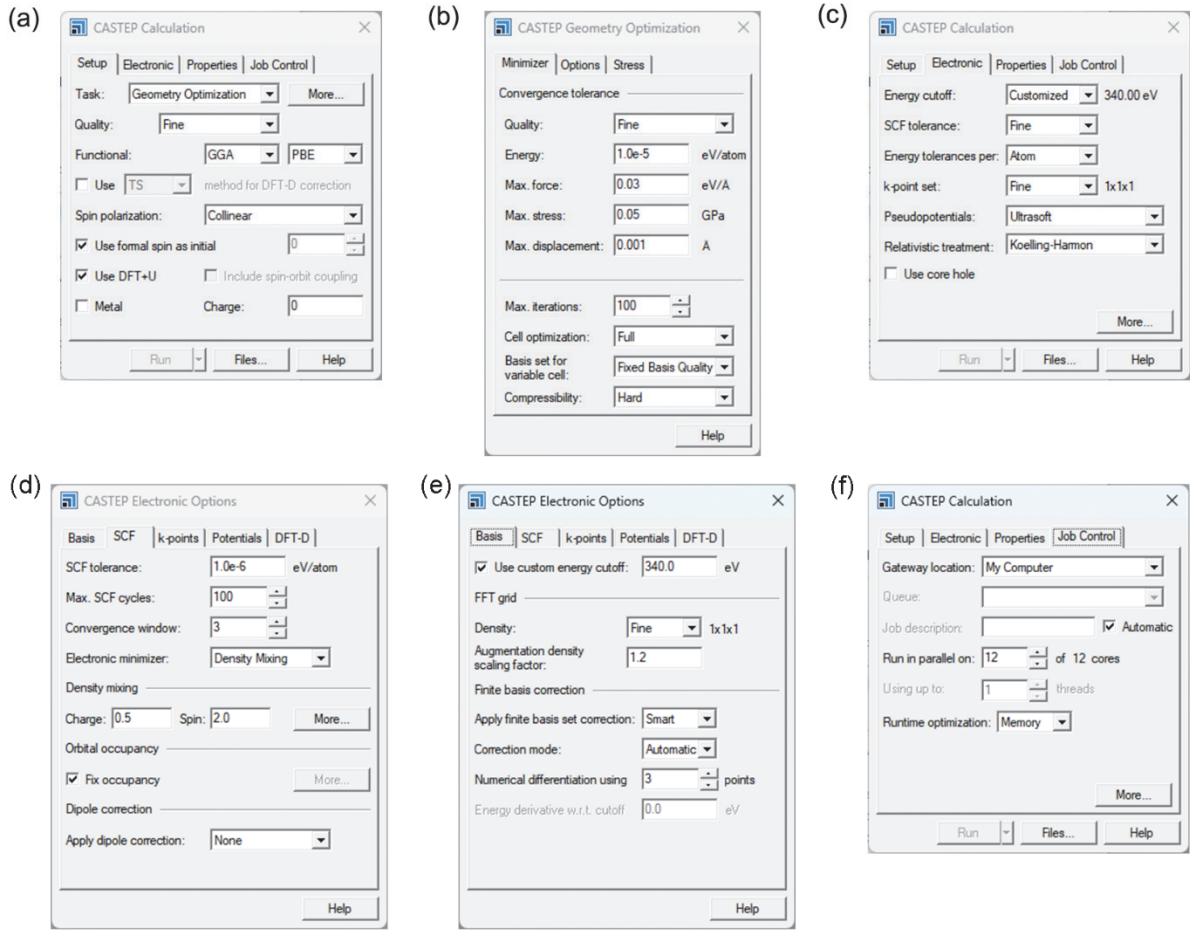


图2 LiFePO₄结构优化参数设置

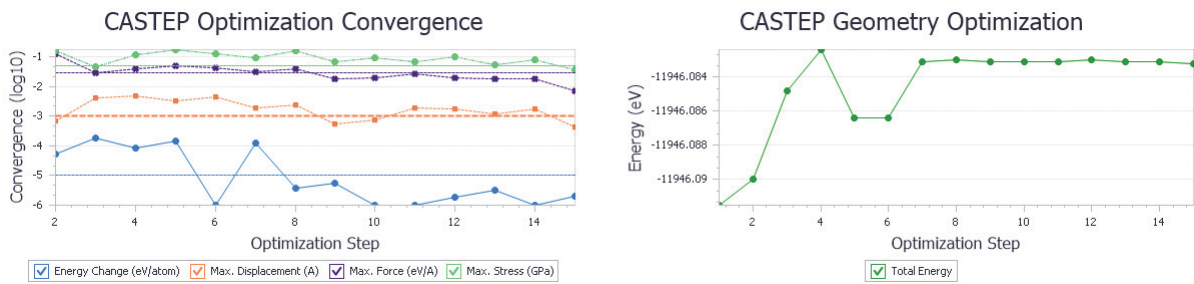
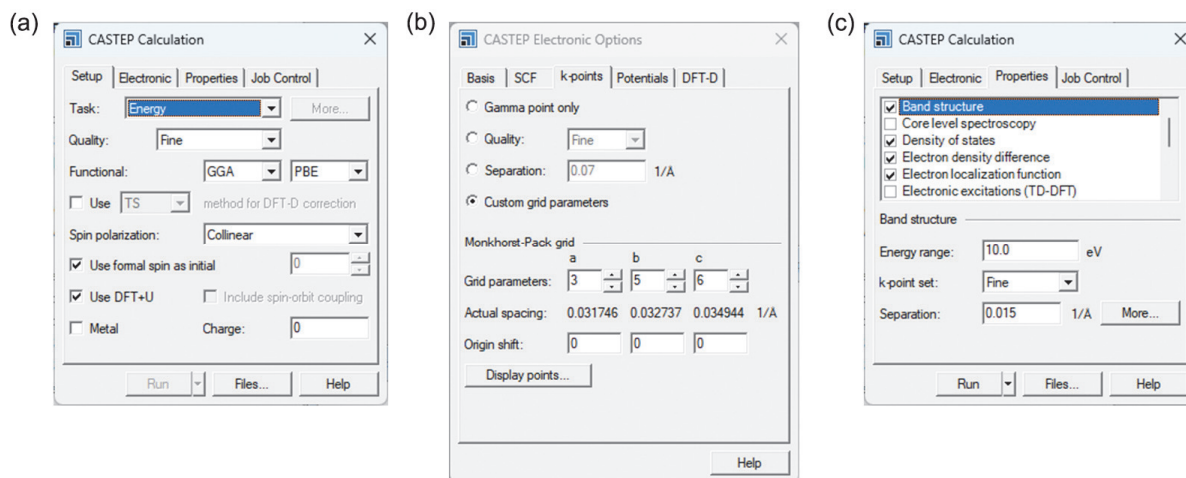


图3 LiFePO₄结构优化计算过程能量、力、位移等收敛变化曲线

左图：能量、位移、力和应力收敛曲线；右图：能量曲线

5.3 电子结构计算

打开优化的LiFePO₄.xsd和Mn-doped LiFePO₄.xsd文件，再次启动CASTEP量子力学计算模块，选择Energy单点能计算任务(图4a)，选择Fine计算精度；进入k-points对话框(图4b)，点击Custom grid parameters，对应的a、b、c格点参数分别为3、5、6(即K空间采样使用Monkhorst-Pack方法和3×5×6网格)；勾选能带、电子态密度、差分电荷密度、电子局域函数等性质计算(图4c)，其他设置参数与结构优化(第5.2节)相同，再次执行计算。

图4 LiFePO₄电子结构计算参数设置

5.4 锂离子扩散动力学过渡态计算

同时打开两个相同的掺杂结构，点击菜单栏Build，在下拉菜单中选择Symmetry，再选择Make P1，即关掉结构对称性；如图5a所示，在两个掺杂结构中分别删除一个锂离子(黄色，相邻位点)，即完成LiMn_{0.125}Fe_{0.875}PO₄结构锂离子扩散初始、终末结构建模，并保存；

点击菜单栏Tools，在下拉菜单中选择Reaction Preview，在对话框中(图5b) Reactant下拉菜单选择初始结构，在Product下拉菜单选择终末结构，点击底部Match按钮，在新对话框(图5c)底部点击Auto Find，再回到Reaction Preview对话框，点击Preview，即完成锂离子扩散路径定义；

启动CASTEP量子力学计算模块，Task选择TS Search任务(图5d)，点击More，勾选Optimize reactants and products(图5e)，即优化扩散始末结构，*K*空间采样使用2 × 2 × 2网格，其他设置参数与结构优化(第5.2节)相同，点击Run执行过渡态搜索计算。

5.5 后处理分析

5.5.1 Mn掺杂形成能分析

在DFT计算中，一般采用以下公式计算Mn元素掺杂形成能，

$$E_f(\text{Mn-doping}) = E(\text{LiMn}_{0.125}\text{Fe}_{0.875}\text{PO}_4) + E(\text{Fe})/2 - 4 \times E(\text{LiFePO}_4) - E(\text{Mn})/4$$

其中， $E(\text{LiMn}_{0.125}\text{Fe}_{0.875}\text{PO}_4)$ 为Mn-doped LiFePO₄.xsd结构优化后的能量， $E(\text{LiFePO}_4)$ 为LiFePO₄单个晶胞的能量， $E(\text{Fe})$ 和 $E(\text{Mn})$ 分别为Fe和Mn晶胞的能量。各个晶体结构优化后的能量数值在对应的.castep文件里查找，譬如在LiFePO₄.castep文本文件中，搜索关键词“Final energy”，其中最后一行“Final energy = -11946.069 eV”，即LiFePO₄晶胞对应能量为-11946.069 eV。

5.5.2 电子结构信息分析

启动CASTEP模块中的Analysis功能，对于LiFePO₄结构，分别执行Band structure、Density of states分析，获得能带、总电子态密度、Fe元素分波电子态密度(*s*、*p*、*d*轨道)等数据，如图6左上和图6右上所示。查找关于LiFePO₄能带带隙的相关实验报道，比较和分析DFT计算带隙值与其差距。

执行Electron density difference分析，勾选View isosurface on import，即导入数据等值面到晶体结构中，随后点击工具栏中Create Slices (Best Fit)，在弹出的对话框中勾选CASTEP density difference from atom，即完成差分电荷密度切面，如图6左下所示。类似地，执行Electron localization function分析，如图6右下所示。

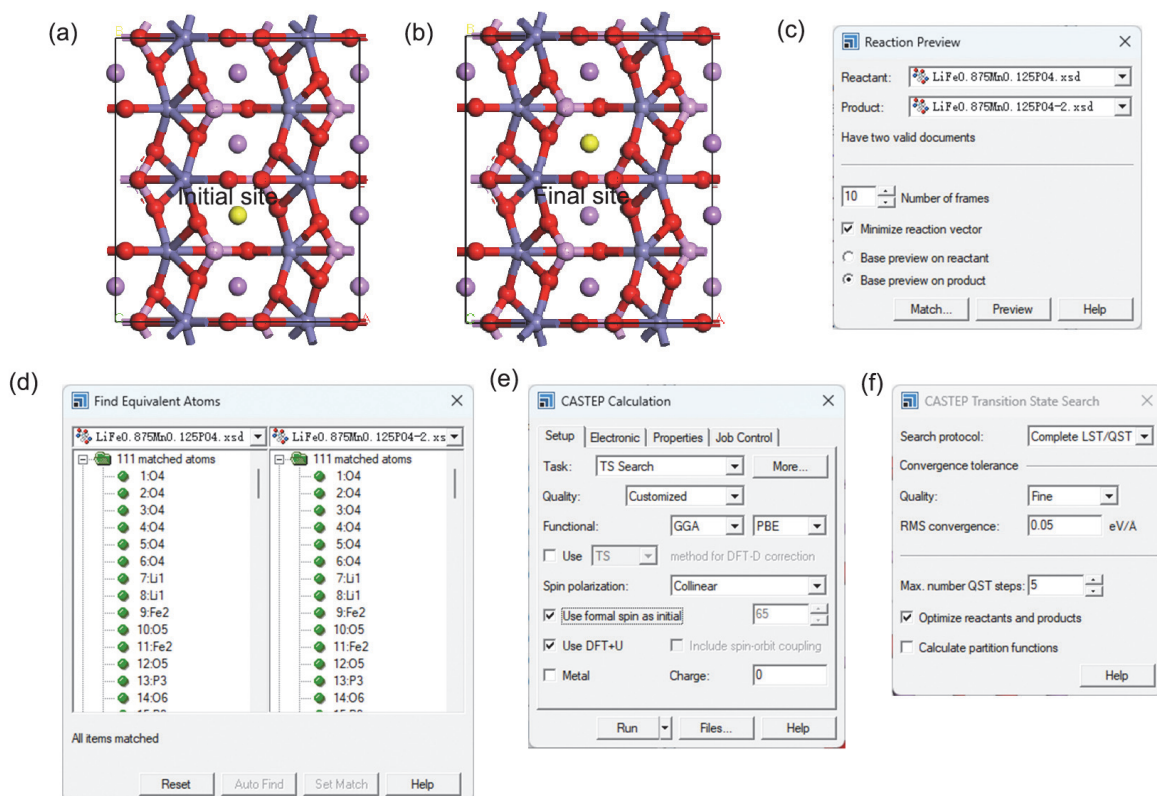


图5 $\text{LiMn}_{0.125}\text{Fe}_{0.875}\text{PO}_4$ 掺杂结构中锂离子扩散过渡态计算参数设置

电子版为彩图，后同

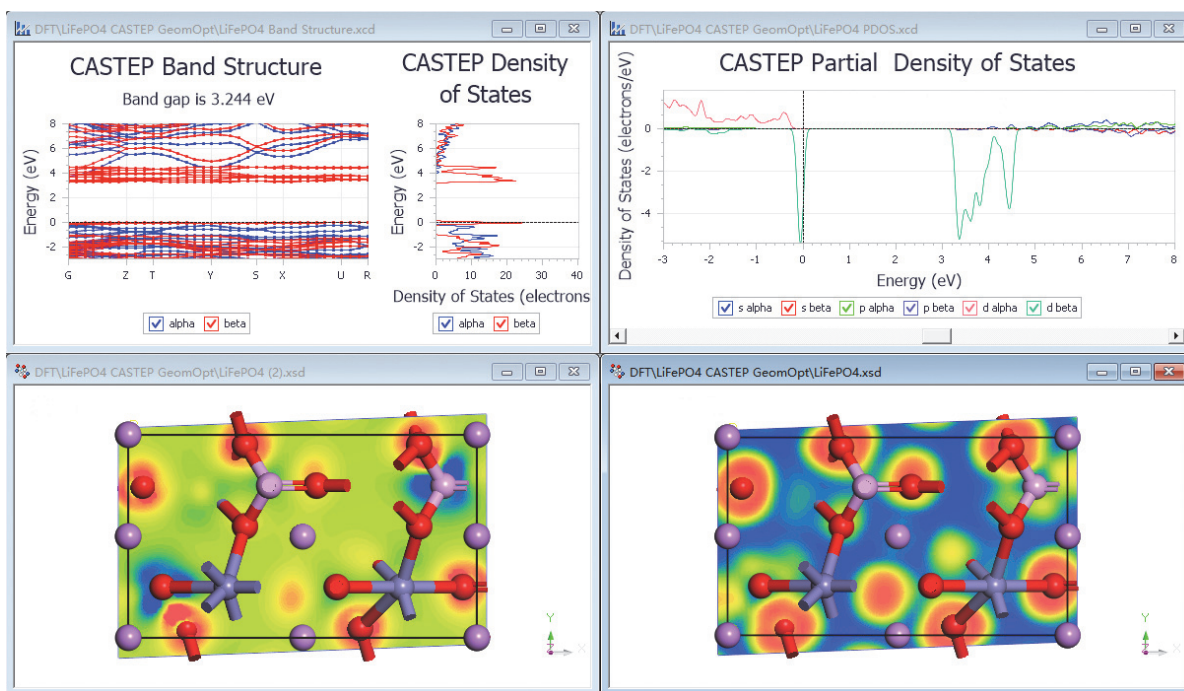


图6 LiFePO_4 电子结构计算结果

左上：能带和总电子态密度；右上：Fe元素电子态密度；

左下：差分电荷密度[001]方向截面图；右下：电子局域函数[001]方向截面图

5.5.3 锂离子扩散性质分析

图7为 $\text{LiMn}_{0.125}\text{Fe}_{0.875}\text{PO}_4$ 过渡态TS Search计算结果, 锂离子扩散过渡态(鞍点)位于始末两个Li位点正中间, 其扩散能垒为0.375 eV。

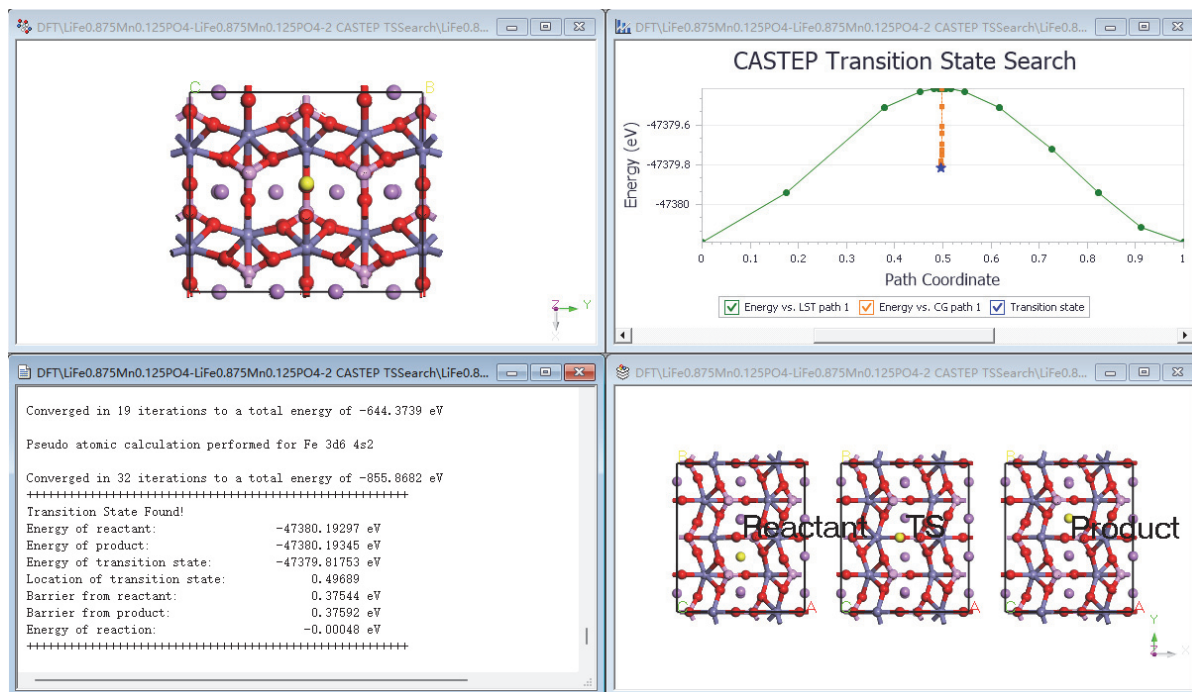


图7 $\text{LiMn}_{0.125}\text{Fe}_{0.875}\text{PO}_4$ 晶体中锂离子扩散路径及其能量变化

左上: 晶体结构; 右上: 扩散过程能量曲线; 左下: 扩散能垒信息; 右下: 扩散始末和过渡态结构

6 实验考核内容和考核方式

考核内容(100分):

- (1) 在MP数据库中, 搜寻所有铁氧化物, 确定每一化学组分下热力学最稳定相结构; (15分)
- (2) 结合 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 正极材料相关文献, 分别构建 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 晶体结构模型; (15分)
- (3) 结合 $\text{LiMn}_{0.125}\text{Fe}_{0.875}\text{PO}_4$ 等DFT能量数据, 计算Mn掺杂形成能; (15分)
- (4) 结合 LiFePO_4 的能带、电子态密度等数据, 分析磁性性质(自旋极化); (15分)
- (5) 结合 LiFePO_4 差分电荷密度图、电子局域函数, 分析Fe—O、P—O键电子得失情况; (15分)
- (6) 完成 $\text{LiMn}_{0.125}\text{Fe}_{0.875}\text{PO}_4$ 掺杂体系的电子结构计算, 包括自旋极化性质、能带、电子态密度、差分电荷密度和电子局域函数, 并比 LiFePO_4 对照分析差异。(25分)

考核方式: 以小组合作形式, 完成考核内容(计算+分析), 最后独立撰写实验报告。

7 实验时间安排

本实验面向高年级本科生或低年级研究生开设, 实验前主讲教师指导学生安装所需软件并注册Materials Project数据库账号, 对第一性原理计算的基本原理和流程进行简要说明, 并进行主要实验流程的演示。本实验由课上3个学时完成, 其中锂离子扩散性质计算部分实验计算量较大, 耗时较长, 可以作为课后作业安排。课后安排学生独立撰写实验报告, 完成思考题。

8 结语

本文采用项目式教学方式, 基于锂离子电池 LiFePO_4 正极材料科研实践案例设计一个第一性原理计算综合实验, 展示如何将科研计算模拟案例及其软件操作有机融合到计算材料学实验教学过程,

实现高水平科研反哺高质量教学。通过本实验计算案例学习和计算操作, 学生可以掌握计算材料数据库使用方法和晶体结构建模方法, 进一步理解密度泛函理论、交换关联泛函、自旋极化、平面波截断动能、波矢 K 、倒易空间、布里渊区、赝势等第一性原理计算方法中的核心概念, 掌握能带、态密度等电子结构性质计算方法以及离子扩散动力学计算方法, 实现理论方法水平和软件操作技能的双重提升。本实验可作为单独设课的计算材料学等理论课程的补充教学内容, 使理论课程教学内容变得形象具体, 培养学生的科研思维和探索能力, 实现教学支撑高水平科研, 亦可作为化学、材料学实验的拓展实验开设。

参 考 文 献

- [1] 徐香兰, 王翔. 大学化学, **2018**, 33 (2), 22.
- [2] 张春芳, 张翠妙, 李江涛, 韩琳玉, 顾芳, 王海军. 大学化学, **2019**, 34 (6), 81.
- [3] 樊桂兰, 许秀芳. 大学化学, **2018**, 33 (1), 49.
- [4] 王溢磊, 李隽. 大学化学, **2018**, 33 (10), 25.
- [5] Chen, S.-P.; Lv, D.; Chen, J.; Zhang, Y.-H.; Shi, F.-N. *Energy Fuels* **2022**, 36 (3), 1232.
- [6] Lee, H.; Kim, S.; Parmar, N. S.; Song, J.-H.; Chung, K. Y.; Kim, K. B.; Choi, J. W. *J. Power Sources* **2019**, 434, 226713.
- [7] Xu, J.; Chen, J. *Physica B* **2010**, 405 (3), 803.
- [8] 胡英, 刘洪来. 密度泛函理论. 北京: 科学出版社, 2020: 47–72.
- [9] 周健, 梁奇锋. 第一性原理材料计算基础. 北京: 科学出版社, 2019: 79–113.
- [10] Meunier, M.; Robertson, S. *Mol. Simul.* **2021**, 47, 537.
- [11] Jain, A.; Ong, S. P.; Hautier, G.; Chen, W.; Richards, W. D.; Dacek, S.; Cholia, S.; Gunter, D.; Skinner, D.; Ceder, G.; *et al.* *APL Mater.* **2013**, 1, 011002.
- [12] Milošević, M.; Jugović, D.; Cvjetičanin, N.; Uskoković, D.; Milošević, A. S.; Popović, Z. S.; Vukajlović, F. R. *J. Power Sources* **2013**, 241, 70.
- [13] Clark, S. J.; Segall, M. D.; Pickard, C. J.; Hasnip, P. J.; Probert, M. I. J.; Refson, K.; Payne, M. C. *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* **2009**, 220, 567.
- [14] Zhou, F.; Cococcioni, M.; Kang, K.; Ceder, G. *Electrochem. Commun.* **2004**, 6, 1144.