

Cu/Cl 杂质对再生 LiFePO₄ 正极材料性能影响的第一性原理研究

张友昊^{1,2,3}, 张瑞寒^{2,3,4,*}, 郗文龙⁵, 程海梅^{2,3,*}, 苑明哲^{2,3}, 孟庆国^{2,3}

(1. 武汉科技大学 冶金与能源学院, 湖北 武汉 430081; 2. 广州工业智能研究院, 广东 广州 511458; 3. 广东省环境净化与功能材料工程技术研究中心, 广东 广州 511458; 4. 香港大学 机械工程系 香港 999077; 5. 香港城市大学 能源与环境学院, 香港 999077)

摘要: 在废旧磷酸铁锂电池(LiFePO₄, LFP)直接修复再生过程中,通常会残留 Cu、Cl 等杂质,为探究将 Cu、Cl 杂质转化为有益共掺杂剂的可能性,采用密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)研究了 Cu/Cl 共掺杂对再生 LFP 的影响。结果表明,Cu/Cl 共掺杂 LFP 正极材料的晶格常数和体积变化率均小于 3%,且形成能较低(-1.27 eV),说明 Cu/Cl 共掺杂未破坏 LFP 的晶体结构,也满足热力学稳定性要求。Cu/Cl 共掺杂在价带引入 Cu 3d 电子态,也促进了导带下移,使带隙从 3.85 eV 下降至 1.36 eV,提高了材料的电子导电性。同时,Cu/Cl 共掺杂降低了迁移能垒,说明共掺杂改善了 LFP 正极材料中锂离子的扩散性能。去锂化过程中,Cu/Cl 共掺杂体系的去锂化电压上升,体积变化率下降,说明共掺杂提高了 LFP 正极材料的能量密度和循环稳定性。力学分析表明,Cu/Cl 共掺杂能够显著提升 LFP 正极材料的弹性模量与整体刚度,改善材料的各向异性,有助于抑制微裂纹的产生。该研究为废旧 LFP 电池直接再生过程中的杂质调控及高性能再生正极材料设计提供了理论依据。

关键词: 废旧磷酸铁锂电池; 直接修复再生; 元素掺杂; 第一性原理分析; 密度泛函理论
中图分类号: X705 **文献标识码:** A

First-Principles Study on the Effects of Cu/Cl Impurities on the Performance of Regenerated LiFePO₄ Cathode Materials

Zhang Youhao^{1,2,3}, Zhang Ruihan^{2,3,4,*}, Xi Wenlong⁵, CHENG Haimei^{2,3,*}, Yuan Mingzhe^{2,3}, Meng Qingguo^{2,3}

(1. *School of Metallurgy and Energy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;* 2. *Guangzhou Institute of Industrial Intelligence, Guangzhou 511458, China;* 3. *Guangdong Provincial Engineering Research Center for Environmental Purification and Functional Materials, Guangzhou 511458, China;* 4. *Department of Mechanical Engineering, The University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China;* 5. *School of Energy and Environment, City University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China*)

Abstract: During the direct repair and regeneration of spent lithium iron phosphate (LiFePO₄, LFP) batteries, residual impurities such as Cu and Cl are difficult to remove completely and may affect the structural integrity, ion transport, and electrochemical performance of the regenerated cathodes. In this study, density functional theory (DFT) calculations were performed to evaluate the feasibility of transforming residual Cu and Cl impurities into beneficial co-dopants, and to clarify their modulatory

收稿日期: 2026-04-16 修回日期: 2026-05-19 接受日期: 2026-05-21 DOI: 10.20078/j.eep.20260503

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52361145714); 广东省广州市南沙区重点基金项目(2023ZD015)

第一作者: 张友昊(2001—), 男, 山东济南人, 硕士研究生, 主要研究方向为第一性原理分析在废旧锂电池回收再生中的应用。

E-mail: zyh1301223254@163.com

*通讯作者: 张瑞寒(1990—), 男, 山东泰安人, 高级工程师, 主要研究方向为废旧锂电池回收再生。E-mail: rzhangao@connect.ust.hk

程海梅(1982—), 女, 河北邯郸人, 高级工程师, 主要研究方向为废旧锂电池回收再生。E-mail: chenghaimei@gz.sia.cn

mechanisms in regenerated LFP in terms of structural stability, electron transport, Li-ion diffusion, delithiation behavior, and mechanical reliability. A Cu/Cl co-doped LFP model was constructed by substituting Cu for Fe and Cl for O, with a Li vacancy introduced for charge compensation, reflecting the possible defect configurations during impurity incorporation. Structural optimization results show that the co-doped system retains the olivine Pnma framework, and the variations in lattice parameters and cell volume are less than 3%, indicating that Cu/Cl co-doping does not cause severe lattice distortion or structural collapse. A calculated formation energy of -1.27 eV further demonstrates that the co-doped system is thermodynamically favorable. Electronic structure analysis reveals that Cu/Cl co-doping introduces Cu 3d states near the valence band maximum and promotes a downward shift of the conduction band, thereby narrowing the bandgap from 3.85 eV to 1.36 eV. The reduced bandgap and redistribution of electronic states near the Fermi level suggest weakened electron localization and enhanced electron transport capability in the co-doped system. Climbing image nudged elastic band (CI-NEB) calculations further reveal that the Li-ion migration energy barrier along the one-dimensional [010] channel decreases from 0.56 eV for pristine LFP to 0.31 eV for Cu/Cl co-doped LFP, indicating improved Li-ion diffusion kinetics. During delithiation, the average delithiation voltage increases from 3.42 V to 3.58 V, while the volume change is reduced to 2.09%, suggesting that Cu/Cl co-doping can simultaneously improve energy density and alleviate structural strain during charge/discharge cycling. Mechanical property calculations show that the bulk modulus, shear modulus, and Young's modulus of the co-doped system are all increased, demonstrating enhanced resistance to compression, shear deformation, and elastic deformation. In addition, the decrease in the universal elastic anisotropy index indicates a more uniform mechanical response, which is beneficial for suppressing stress concentration and microcrack formation in regenerated LFP particles. Overall, Cu/Cl co-doping is theoretically feasible and can synergistically improve the electronic conductivity, Li-ion transport, structural stability, and mechanical reliability of LFP cathodes. These findings provide a theoretical basis for impurity regulation in the direct regeneration of spent LFP batteries and offer a practical strategy for converting unavoidable residual impurities into functional dopants for high-performance regenerated cathode materials.

Keywords: Spent lithium iron phosphate batteries; Direct repair and regeneration; Element doping; First-principles analysis; Density functional theory (DFT)

0 引 言

在全球能源转型和可持续发展的背景下, 锂离子电池已成为推动电动汽车、可再生能源存储和便携式电子设备发展的核心驱动力^[1-2]。随着气候变化问题的日益严峻, 多个国家制定了碳中和目标, 例如我国计划在 2030 年前实现碳达峰, 欧盟计划到 2050 年实现碳中和^[3]。这些战略需求推动了锂离子电池产业的迅猛发展。据预测, 2030 年全球锂离子电池的需求量将达到 3 500 GW·h^[4]。

正极材料是决定锂离子电池能量密度与循环稳定性的关键^[5-7]。目前商用正极材料主要包括层状过渡金属氧化物、尖晶石结构材料以及橄榄石结构材料等。磷酸铁锂(LiFePO₄, LFP) 凭借安

全性高、循环寿命长以及环境友好等优点, 在动力电池和储能系统中表现出良好的应用潜力^[8-10]。然而, 锂离子电池的服役寿命有限, LFP 电池的实际使用寿命一般为 5~8 年。随着早期投入市场的 LFP 电池陆续进入退役阶段, 未来几年 LFP 电池退役数量将会激增。回收废旧 LFP 电池有助于提高资源利用率, 降低环境污染。根据 TrendForce 预测, 到 2030 年, 全球电动汽车和固定式储能电池的回收规模将超过 1 TW·h, LFP 电池的回收占比将超过 58%^[11]。目前, 锂离子电池回收方法主要包括火法冶金、湿法冶金、生物冶金以及直接修复再生等^[12]。与火法、湿法等破坏性回收技术不同, 直接修复再生技术在保留正极材料原有晶体骨架完整性的前提下, 通过补充活性锂源修复

其结构缺陷,具有工艺流程短、能耗低、无二次污染等优点。LFP 正极材料原料成本较低,采用直接修复再生技术能最大程度保留其加工附加值,因此该技术在 LFP 正极材料回收中具有良好的应用前景。

在 LFP 的直接修复再生过程中,往往不可避免地混入 Cu、Al、F、Cl 等杂质元素。然而,要将这些杂质从黑粉中除净十分困难。若将这些杂质的浓度控制在合理范围内,并使其在再生过程中有目的地掺杂进入 LFP 晶格,这些杂质反而可能转化为有益掺杂剂,从而提升再生 LFP 材料的电化学性能。该策略既能从根本上规避杂质去除的技术瓶颈,又能显著增强再生正极材料的实用价值,进而提升直接修复再生工艺的经济性。面对再生体系中多种杂质并存的实际情况,实施“杂质向掺杂剂转化”策略前,必须明确杂质元素是否具备掺杂潜力,同时需考察不同杂质元素之间是否存在协同掺杂效应。目前,Zeng 等^[13]结合密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)与再生实验研究了残余 Cu 对废旧 LFP 再生行为的影响,DFT 结果表明,适量 Cu 进入 LFP 晶格有助于促进 Li⁺扩散并改善电子传输,实验证明调控残余 Cu 可提升再生材料的储锂容量和循环可逆性。Zaki 等^[14]采用引入 Hubbard U 校正的密度泛函理论,即 DFT+U 方法,研究了 Cl 掺杂 LFP,发现 Cl 取代 O 位可扩大晶格常数、降低带隙并减小 Li⁺迁移活化能。Qu 等^[15]通过 DFT 计算证明了 Cl 掺杂能够提升 LFP 的电子导电性,降低 Li⁺迁移势垒并增强结构稳定性;此外,通过在废旧 LFP 氧化再生过程中添加少量 NH₄Cl,使 Cl⁻进入 LFP 晶格,实验结果表明,再生 LFP 材料具有更均匀的颗粒形貌和较好的倍率/循环性能。近年来,研究人员开始探究阴阳离子共掺杂对 LFP 的调控作用。例如,Wang 等^[16]证明了 Mn/N 共掺杂可以提升 LFP 的延展性,并抑制微裂纹的生成;Li 等^[17]和 Zhan 等^[18]的实验结果表明,V/F 共掺杂不会破坏 LFP 的橄榄石结构,还有助于稳定晶体结构,提高材料的循环性能和电化学性能;Wang 等^[19]证明了 Y/F 共掺杂能够提高 LFP 的倍率性能和循环稳定性;Cui 等^[20]通过 DFT 模拟了 Co/Mn/S 多元素共掺杂对 LFP 的影响,计算得出该三元共掺杂体系具有优异的电化学性能。上述研究表明,阴阳离子协同掺杂可有效改善 LFP 的结构稳定性和电化学性能,这也意味着若能将回收过程中残留的部分杂质阴阳离子转化为掺杂剂,可能会对废旧

LFP 产生积极影响。

为探究将回收再生 LFP 过程中可能共存的 Cu、Cl 杂质转变为有益共掺杂的可能性,并从理论层面揭示 Cu/Cl 共掺杂对 LFP 结构与性能的调控机制,本文采用第一性原理计算方法,构建了 Cu/Cl 共掺杂 LFP 理论模型,系统研究了其晶体结构稳定性、电子结构特征、Li⁺扩散动力学、去锂化电压、脱嵌锂过程中的体积变化及机械性能,为再生 LFP 正极材料的杂质调控与性能优化提供理论依据。

1 计算方法

本文使用 Quantum ESPRESSO (QE)^[21-22]软件,基于密度泛函理论对 Cu/Cl 共掺杂 LFP 体系进行系统研究。交换-关联泛函选用广义梯度近似中的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)形式。考虑到过渡金属 d 电子的强关联效应,计算中引入 DFT+U 修正,Fe、Cu 的 Hubbard U 值分别设定为 4.3 eV^[23]、6.0 eV^[13]。所有体系均开启自旋极化,并以反铁磁构型作为初始磁序进行弛豫与性质计算。离子实采用投影缀加波(Projector Augmented Wave, PAW)赝势描述,以平面波基组展开 Kohn-Sham 波函数。

平面波截断能设置为 500 eV,结构弛豫采用 2×3×4 的 Monkhorst-Pack k 点网格,电子性质计算采用更高精度的 3×4×5 的 k 点网格。电子占据采用高斯展宽方法,展宽设为 0.2 eV。能量与力的收敛阈值分别设定为 1×10⁻⁶ 与 0.01 eV/Å。

采用爬山图像弹性带方法(Climbing-Image Nudged Elastic Band, CI-NEB)计算迁移能垒^[24]。Li⁺的迁移路径沿 LFP 晶体 b 轴方向构建,以相邻 Li 位点之间的迁移过程为研究对象,分别构建 Li⁺位于初始 Li 位点和迁移至相邻空位后的初态构型与终态构型,并在二者之间插值生成 5 个中间像以搜索势能面上的最小能量路径^[25];力收敛阈值设为 0.01 eV/Å。

2 结果与讨论

2.1 结构稳定性分析

本文以橄榄石结构 LFP(空间群 Pnma)为基体,构建了 1×2×1 的超胞作为基础计算单元,其中 Li、Fe、P 各 8 个和 O 32 个,LFP 超胞的晶格常数为 a=10.43 Å, b=11.96 Å, c=4.66 Å,体积 V_{cell}=581.30 Å³。如图 1(a)所示,优化后 LFP 超胞的晶

体结构由 LiO_6 八面体、 PO_4 四面体和 FeO_6 八面体共同构成,形成了稳定的三维空间框架。本研究借鉴前人经验,采用了 Cu 取代 Fe、Cl 取代 O 的共掺杂策略^[14, 26]。Cl、O 的化合价分别为 -1、-2,因此,Cl 取代 O^{2-} 会使体系失去部分负电荷从而导致电荷不平衡。为维持计算体系的整体电中性,通过引入 1 个 Li 空位 (V_{Li}) 进行电荷补偿。最终构建的 Cu/Cl 共掺杂 LFP 体系的化学式为 $\text{Li}_{7/8}\text{Fe}_{7/8}\text{Cu}_{1/8}\text{PO}_{31/8}\text{Cl}_{1/8}$ (Cu/Cl-LFP)。如图 1(b) 所示,优化后 Cu/Cl-LFP 体系的晶体结构仍保持橄榄石型 Pnma 骨架的基本特征,未出现结构坍塌或相变现象,说明该体系具有良好的结构稳定性。表 1 总结了结构优化后本征 LFP 和 Cu/Cl-LFP 体系的晶格常数, LFP 体系的晶格常数 $a=10.57 \text{ \AA}$, $b=12.07 \text{ \AA}$, $c=4.62 \text{ \AA}$, 体积 $V=589.42 \text{ \AA}^3$, 与其他研

究的模拟值和实验值接近^[27-29]。这表明本研究采用的模型和计算参数具有较好的可靠性。相较于本征 LFP 体系, Cu/Cl-LFP 体系的晶格常数 a 、 b 和 c 均小幅增加, 体积的变化率小于 3%, 说明 Cu/Cl 共掺杂不会破坏 LFP 的晶体结构。

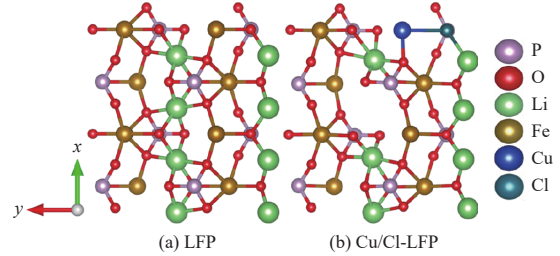


图 1 结构优化后的 LFP 和 Cu/Cl-LFP 晶胞结构
Fig. 1 Optimized unit cell structures of LFP and Cu/Cl-LFP

表 1 LiFePO_4 掺杂前后晶格常数与体积对比

Table 1 Comparison of lattice constants and volumes of LiFePO_4 before and after doping

体系	来源	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V_{\text{cell}}/\text{\AA}^3$
LFP	本文	10.57	12.07	4.62	589.42
	模拟值 ^[27]	10.35	12.06	4.72	589.16
	模拟值 ^[28]	10.49	11.83	4.75	589.46
	实验值 ^[29]	10.34	12.02	4.70	583.52
Cu/Cl-LFP	本文	10.61	12.12	4.72	606.96

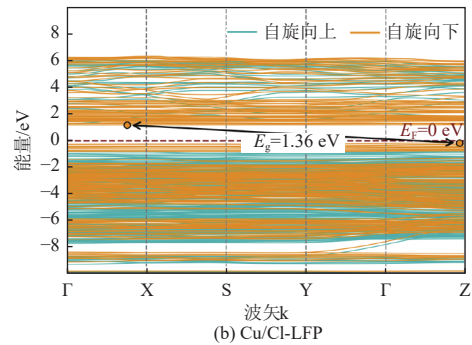
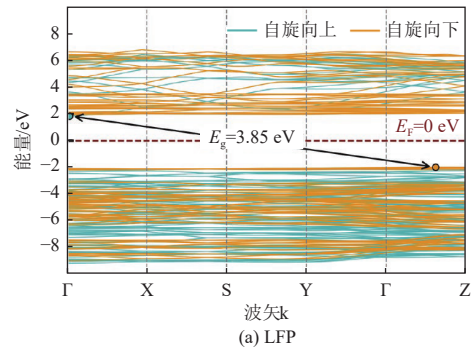
为评估 Cu/Cl-LFP 体系的热力学可形成性, 本文计算了掺杂体系的形成能 (E_f , eV)。 E_f 越小, 体系越稳定, 也更容易生成。形成能的计算公式见式(1):

$$E_f = E_{\text{doped}} - E_{\text{LFP}} + E_{\text{Fe}} + E_{\text{O}} + E_{\text{Li}} - E_{\text{Cu}} + E_{\text{Cl}} \quad (1)$$

式中: E_{doped} 和 E_{LFP} 分别表示 Cu/Cl 共掺杂体系和本征 LFP 体系的总能量, eV; E_{Fe} 、 E_{O} 、 E_{Li} 、 E_{Cu} 、 E_{Cl} 分别表示各元素在标准状态下的单质能量, eV。计算得到掺杂体系的 E_f 为 -1.27 eV, 说明掺杂体系比较稳定。

2.2 电子结构分析

能带结构和态密度是表征电子特性的关键。图 2 为 LFP 和 Cu/Cl-LFP 体系的能带结构图。由图 2(a) 可知, 本征 LFP 的间接带隙为 3.85 eV, 与已有实验和理论研究报道的 3.58~4.00 eV 范围一致^[30-31], 呈现典型的半导体特征^[32]。如图 2(b) 所示, Cu/Cl 共掺杂体系的带隙降低至 1.36 eV, 带隙的减小有利于降低电子从价带跃迁至导带的能量, 说明共掺杂提高了 LFP 的电子电导率。



注: E_f 为费米能级, eV; E_g 为带隙, eV。

图 2 能带结构

Fig. 2 Band structures

为深入探究掺杂元素对 LFP 电子结构的微观作用机制, 计算了考虑自旋极化的轨道投影态密度 (Projected Density of States, PDOS), 图 3 为元素投影态密度、图 4 为轨道投影态密度, TDOS 为总态密度。结合图 3(a) 和图 4(a) 可知, 本征 LFP 体系的价带主要由 Fe 3d 和 O 2p 轨道贡献, 二者之间存在一定的重叠, 说明 Fe—O 配位键之间具有一定的杂化作用, 导带主要由 Fe 3d 和 P 3p 轨道影响。在较低能级区间, O 2p 与 P 3p 轨道之间存在明显的轨道重叠现象, 反映出 PO₄ 四面体内部存在一定的共价杂化作用, 对维持 LFP 骨架结构稳定性具有重要意义。

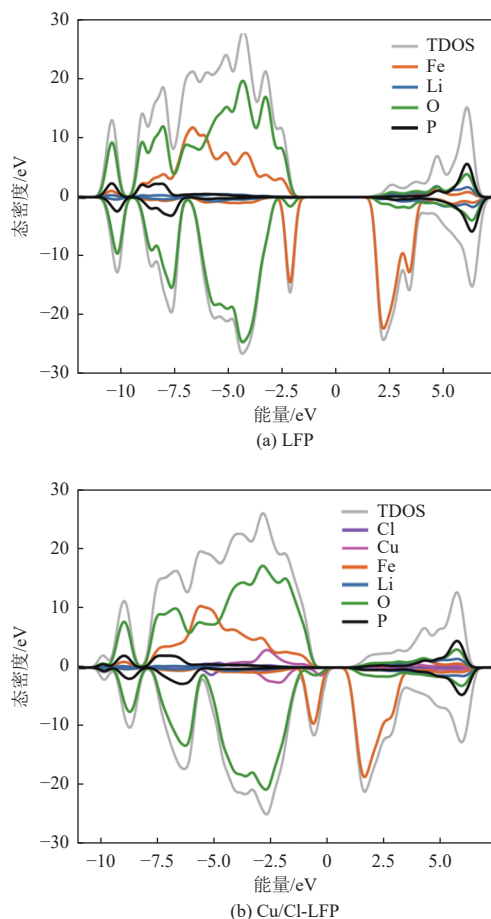


图 3 掺杂前后的元素 PDOS 图

Fig. 3 Element-projected partial density of states before and after doping

由图 3(b) 和图 4(b) 可知, 共掺杂重构了费米能级附近的轨道分布。共掺杂体系的价带仍以 Fe 3d 和 O 2p 轨道为主, 但其峰位、峰形及峰值均发生了变化, 说明共掺杂改变了 Fe—O 局域配位环境及其电子相互作用方式; Cu 掺杂在费米能级附近引入了 Cu 3d 电子态, 与 Fe 3d 和 O 2p 轨道发

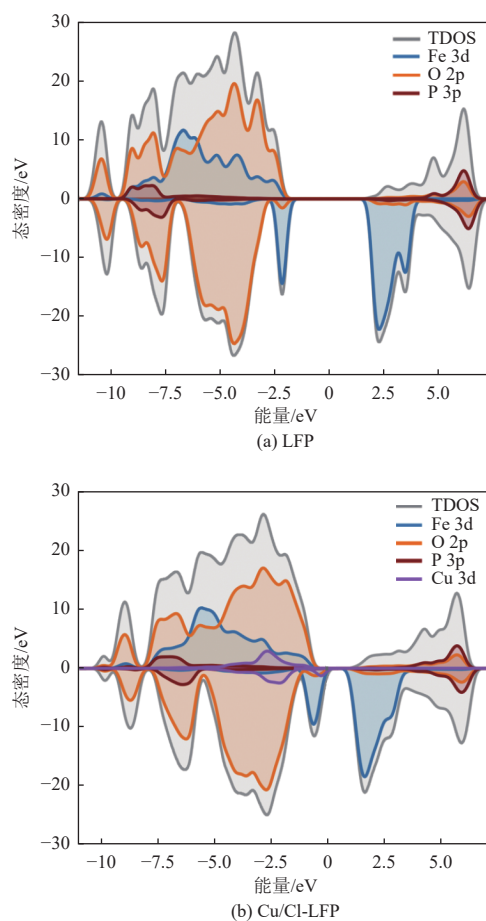


图 4 掺杂前后的轨道 PDOS 图

Fig. 4 Orbital-projected partial density of states before and after doping

生耦合作用, 使带边附近的电子态分布更加均匀, 从而促进价带上移。由图 3(b) 和图 4(b) 可知, 价带顶部已经非常接近费米能级。Cl 掺杂并未表现出直接轨道贡献, 更多体现为对局域电荷分布和周围原子轨道能级的调节, 进而间接影响 Fe 3d 和 O 2p 的轨道分布特征及杂化方式。综上, Cu/Cl 共掺杂改变了体系的带边电子结构, 促进了电子的传输。

2.3 锂离子扩散性能

锂离子的扩散速率是决定 LFP 正极材料倍率性能和循环稳定性的关键^[33]。已有研究表明, LFP 中的 Li⁺ 主要沿 b[010] 方向的一维通道迁移^[34], 因此该方向扩散过程的能垒高低可直接反映材料的离子传输能力。为研究 Cu/Cl 共掺杂对 Li⁺ 扩散行为的影响, 本文分别在本征 LFP 和共掺杂模型中去除 1 个 Li 原子构建锂空位, 以相邻 Li⁺ 从初始占位向空位迁移作为扩散过程, 通过 CI-NEB 方法确定初始态与末态之间的最小能量迁移路径及其迁移能垒。如图 5 所示, b 通道内 Li⁺ 并非沿理想直

线迁移,而是在邻近 Fe^{2+} 的静电斥力影响下,沿弧形路径在通道表面迁移。如图 6 所示,本文计算的本征 LFP 迁移能垒为 0.56 eV,与多个研究结果^[25, 35-36]接近,说明本文采用的计算模型和计算方法可靠。共掺杂体系的迁移能垒降低至 0.31 eV,说明共掺杂显著降低了 Li^+ 扩散过程中的迁移能垒,有利于改善 Li^+ 扩散动力学。

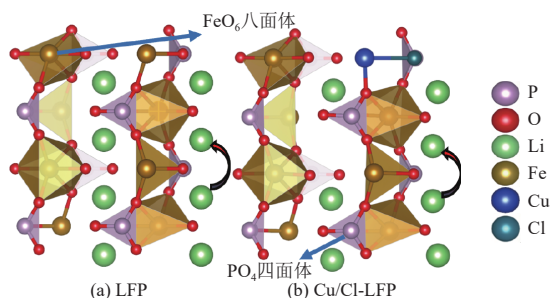


图 5 锂离子迁移路径图

Fig. 5 Li-ion migration paths

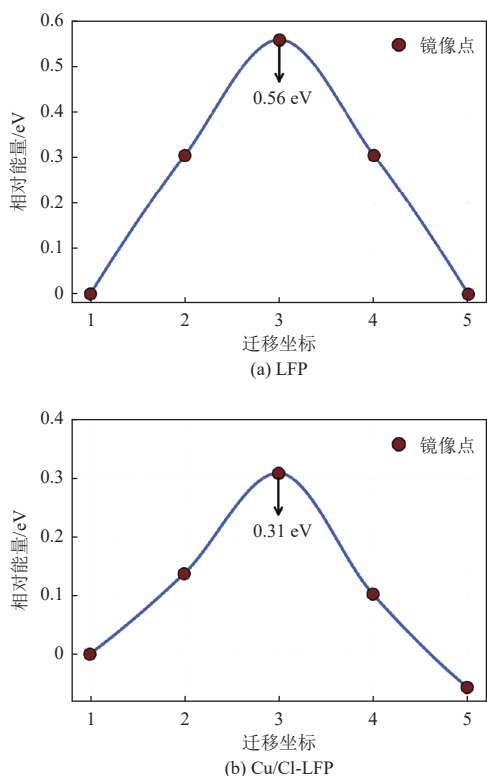


图 6 锂离子迁移能垒图

Fig. 6 Lithium-ion migration energy barrier

2.4 去锂化电压与体积变化

去锂化电压和体积变化是衡量 LFP 正极材料能量密度及结构稳定性的关键。去锂化电压的提高表明正极材料能量密度的提升^[37]。体积变化反映脱锂过程中晶体结构的变化幅度,较小的体积变化有助于减缓循环过程中应力积累,降低微裂

纹产生的风险。本征 LFP 体系和 Cu/Cl 共掺杂 LFP 体系的去锂化电压 (\bar{V}_{LFP} , \bar{V}_{doped}) 分别由式(2)(3)求得。

$$\bar{V}_{\text{LFP}} = \frac{E(\text{Li}_{x_1}\text{FePO}_4) - E(\text{Li}_{x_2}\text{FePO}_4) + (x_2 - x_1)E(\text{Li})}{(x_2 - x_1)} \quad (2)$$

$$\bar{V}_{\text{doped}} = \frac{E(\text{Li}_{x_1}\text{MPN}) - E(\text{Li}_{x_2}\text{MPN}) + (x_2 - x_1)E(\text{Li})}{(x_2 - x_1)} \quad (3)$$

式中: $E(\text{Li}_{x_1}\text{FePO}_4)$ 和 $E(\text{Li}_{x_2}\text{FePO}_4)$ 分别为去锂化前后 LFP 体系的总能量; $E(\text{Li}_{x_1}\text{MPN})$ 和 $E(\text{Li}_{x_2}\text{MPN})$ 分别表示 Cu/Cl-LFP 体系去锂化前后体系的总能量; $E(\text{Li})$ 为单个锂原子的能量; $(x_2 - x_1)$ 表示在去锂化过程中脱出的锂离子数量。

通过构建 FePO_4 和 $\text{Fe}_{7/8}\text{Cu}_{1/8}\text{PO}_{31/8}\text{Cl}_{1/8}$ 完全脱锂体系,计算了掺杂前后 LFP 体系的去锂化电压和体积变化率。如图 7 所示,本征 LFP 的去锂化电压为 3.42 V,与文献报道的 LFP 平台电压基本一致^[38-39]。共掺杂体系的去锂化电压上升至 3.58 V,体积变化率下降至 2.09%,说明 Cu/Cl 共掺杂能有效提升 LFP 的能量密度,抑制充放电过程中的体积变化。

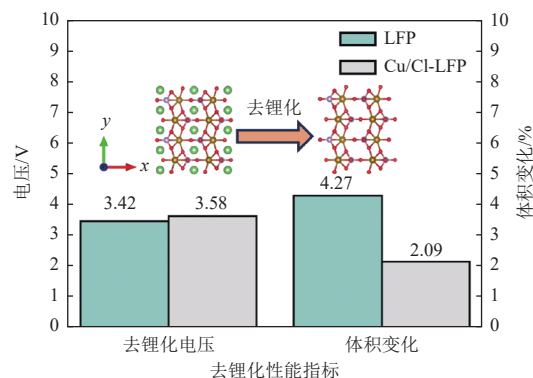


图 7 去锂化电压和体积变化率

Fig. 7 Delithiation voltages and volume change rates

2.5 机械性能

2.5.1 弹性性能分析

在锂离子电池充放电循环过程中,随着锂离子的嵌入和脱出,正极材料的晶格体积发生周期性膨胀与收缩,从而在颗粒内部诱发显著的结构应力。若材料机械稳定性不足,持续累积的应力容易产生颗粒内部微裂纹,甚至造成局部结构坍塌,导致电池循环寿命缩短和容量衰减。因此,研究正极材料的机械性能具有重要意义。表 2 为本征 LFP 和 Cu/Cl-LFP 体系的弹性常数 (C_{ij})。对于正交晶系 LFP, C_{11} 、 C_{22} 和 C_{33} 分别反映晶体沿 a 、

表 2 LFP 和 Cu/Cl-LFP 体系的 C_{ij}

Table 2 Elastic constants C_{ij} of LFP and Cu/Cl-LFP systems

GPa

体系	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{23}
LFP	132.5	193.1	171.6	42.7	45.8	41.1	70.7	53.8	46.4
模拟值 ^[36]	140.7	188.0	172.9	37.0	51.4	46.1	69.9	59.4	47.8
模拟值 ^[40]	138.9	198.0	173.0	36.8	50.6	47.6	72.8	52.5	45.8
Cu/Cl-LFP	156.7	221.6	159.2	47.6	53.6	50.1	75.2	53.2	50.5

b 、 c 三个晶轴方向抵抗正向变形的能力； C_{44} 、 C_{55} 和 C_{66} 用于表征晶体在不同剪切方向上的抗剪切变形能力； C_{12} 、 C_{13} 和 C_{23} 代表不同晶轴方向之间的弹性耦合作用。为判断共掺杂体系在力学上的稳定性，采用 Born 判据对计算得到的弹性常数进行分析^[33]，公式如下所示：

$$\begin{aligned}
 C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0, \\
 C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23}) > 0, \\
 (C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) > 0, \\
 (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0, \\
 (C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0
 \end{aligned} \quad (4)$$

从表 2 可以看出，本文计算得到的本征 LFP 弹性常数与文献报道结果基本一致^[36, 40]。计算结果表明，LFP 和 Cu/Cl-LFP 体系均满足力学稳定性条件。与本征 LFP 相比，共掺杂体系的 C_{11} 和 C_{22} 上升， C_{33} 降低至 159.2 GPa，说明材料沿 a 轴和 b 轴方向抵抗变形的能力增强，沿 c 轴方向抵抗变形的能力减弱；同时， C_{44} 、 C_{55} 和 C_{66} 增大表明体系的抗剪切变形能力提升。

由于实际 LFP 材料并非理想单晶，而是由大量不同取向晶粒组成，材料的宏观力学性能本质上是各向弹性响应的结果。因此，在单晶弹性常数分析基础上，本文进一步采用 Voigt-Reuss-Hill (VRH) 近似方法计算体积模量 (B) 和剪切模量 (G)，以表征体系的整体弹性特征，计算公式如下：

$$B_H = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (5)$$

表 3 LFP 和 Cu/Cl-LFP 体系体积模量、剪切模量、杨氏模量、泊松比及 Pugh 比值

Table 3 Bulk modulus, shear modulus, Young's modulus, Poisson's ratio, and Pugh's ratio of LFP and Cu/Cl-LFP systems

体系	G_R	G_V	G_H	B_R	B_V	B_H	E	ν	B/G
LFP	45.8	47.7	46.7	91.5	93.2	92.4	119.9	0.28	1.98
模拟值 ^[36]	46.6	48.5	47.6	94.3	95.1	94.7	122.2	0.28	1.99
模拟值 ^[40]	47.2	49.6	48.4	93.0	94.7	93.9	123.9	0.28	1.94
Cu/Cl-LFP	52.8	54.2	53.5	96.4	99.5	98.0	135.8	0.27	1.83

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (6)$$

式中： B_V 和 G_V 分别为 Voigt 近似下得到的体积模量和剪切模量，表示均匀应变假设下的弹性模量上限； B_R 和 G_R 分别为 Reuss 近似下得到的体积模量和剪切模量，表示均匀应力假设下的弹性模量下限； B_H 和 G_H 分别为 Hill 平均体积模量和 Hill 平均剪切模量，即 Voigt 与 Reuss 计算结果的算术平均值，可作为多晶材料等效弹性模量的近似值。

在此基础上，杨氏模量 (E) 与泊松比 (ν) 的计算公式如下：

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (7)$$

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (8)$$

体积模量主要反映材料抵抗体积压缩的能力，剪切模量表征材料抵抗剪切变形的能力。杨氏模量用于衡量材料的整体刚度，其值越大，说明材料越难发生弹性变形。泊松比反映材料受力时横向与纵向应变之间的关系，可用于表征材料的变形协调特征。通常情况下，较高的 B 、 G 和 E 意味着材料具有更好的抗形变能力， ν 越小，说明材料越不容易发生侧向变形。此外，Pugh 比值 (B/G) 常用于判断材料的韧性：当 $B/G > 1.75$ 时，材料通常表现出良好的延展性；当 $B/G < 1.75$ 时，材料更偏脆性^[41]。本文计算了本征 LFP 和 Cu/Cl-LFP 体系的 B 、 G 、 E 、 ν 及 B/G (表 3)。

与本征 LFP 相比，Cu/Cl-LFP 体系的 B_H 、 G_H 和 E 均明显增大，说明材料的抗体积压缩能力、

抗剪切变形能力及整体刚度均得到提升; ν 略有降低, 说明材料侧向变形能力减弱; B/G 由 1.98 降至 1.83, 仍大于 1.75, 说明掺杂体系保持了良好的延展性。

2.5.2 弹性各向异性分析

弹性各向异性是衡量正极材料力学性能的重要指标之一。在充放电循环过程中, 不同晶向上的弹性响应差异会导致颗粒内部应力分布不均, 从而加剧局部应力集中, 导致微裂纹的产生^[42]。

对于正交晶系 LFP, 本文采用剪切各向异性因子 A_1 、 A_2 和 A_3 分别表征晶体在 $\{100\}$ 、 $\{010\}$ 和 $\{001\}$ 晶面上的剪切各向异性, 公式如下^[40]:

$$A_1 = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}} \quad (9)$$

$$A_2 = \frac{4C_{55}}{C_{22} + C_{33} - 2C_{23}} \quad (10)$$

$$A_3 = \frac{4C_{66}}{C_{11} + C_{22} - 2C_{12}} \quad (11)$$

表 4 LFP 和 Cu/Cl-LFP 体系的弹性各向异性参数

Table 4 Elastic anisotropy parameters of LFP and Cu/Cl-LFP systems

体系	A_1	A_2	A_3	A^U	$A_B/\%$	$A_G/\%$
LFP	0.87	0.67	0.89	0.23	0.92	2.03
Cu/Cl-LFP	0.91	0.77	0.88	0.16	1.56	1.23

本征 LFP 体系的 3 个剪切各向异性因子 $A_1=0.87$ 、 $A_2=0.67$ 和 $A_3=0.89$, 表明材料在不同晶面上的剪切响应存在一定程度的各向异性。相较于本征 LFP, Cu/Cl-LFP 体系的 A_1 、 A_2 以及 A_B 均增加, 说明 $\{100\}$ 、 $\{010\}$ 晶面上的剪切应力分布趋向于各向同性, 体模量各向异性加剧; A_3 略微下降, 说明材料在 $\{001\}$ 晶面上趋向于各向异性; A^U 和 A_G 均减小, 说明材料的整体力学各向同性和剪切均匀性得到增强。

3 结 论

本文基于密度泛函理论系统研究了 Cu/Cl 共掺杂对 LFP 正极材料性能的影响, 其中 Cu 取代 Fe 位, Cl 取代 O 位, 并通过引入 Li 空位进行电荷补偿。结果表明, 掺杂后体系仍保持稳定的橄榄石结构, 晶格常数变化较小, 说明 Cu/Cl 共掺杂不会破坏 LFP 的基本晶体结构。电子结构分析表明, 共掺杂在费米能级附近引入 Cu 3d 态, 使带隙由 3.85 eV 降低至 1.36 eV, 提高了 LFP 电子导电性。CI-NEB 计算结果显示, 共掺杂使 Li^+ 的迁移能垒由 0.56 eV 降低至 0.31 eV, 显著改善了锂离子

扩散动力学性能。共掺杂体系的去锂化电压由 3.42 V 提高至 3.58 V, 同时体积变化率降低至 2.09%, 说明材料在提升能量密度的同时具有更好的结构稳定性。力学性能分析表明, Cu/Cl 共掺杂后体系的体积模量由 92.4 GPa 提高至 98.0 GPa, 剪切模量由 46.7 GPa 提高至 53.5 GPa, 杨氏模量由 119.9 GPa 提高至 135.8 GPa, 说明共掺杂增强了 LFP 正极材料抵抗压缩变形、剪切变形和弹性变形的能力。同时, Pugh 比值由 1.98 降低至 1.83, 但仍大于 1.75, 表明共掺杂体系仍保持一定延展性。各向异性分析结果显示, 通用弹性各向异性指数由 0.23 降低至 0.16, 剪切各向异性指数由 2.03% 降低至 1.23%, 说明体系整体弹性各向异性和剪切响应不均匀性有所减弱, 有利于缓解充放电循环过程中的应力集中和微裂纹形成。综上所述, Cu/Cl 共掺杂 LFP 表现出优异的性能, 为回收再生背景下杂质调控和高性能 LFP 正极材料设计提供了理论依据。

为进一步综合评价材料整体的弹性各向异性, 本文还引入 A^U 、 A_B 和 A_G , 其计算公式如下:

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (12)$$

$$A_B = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R} \times 100\% \quad (13)$$

$$A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} \times 100\% \quad (14)$$

式中: A^U 用于衡量材料整体弹性各向异性的强弱, A_B 和 A_G 分别反映材料在体积压缩和剪切变形过程中的各向异性程度, 数值越接近于 0, 说明材料在相应力学响应中越接近各向同性^[43-44]。基于上述公式计算得到的掺杂前后体系的弹性各向异性指数见表 4。

参考文献 (References):

- [1] Aguilar Lopez F, Lauinger D, Vuille F, et al. On the

- potential of vehicle-to-grid and second-life batteries to provide energy and material security[J]. *Nature Communications*, 2024, 15: 4179.
- [2] Nasajpour Esfahani N, Garmestani H, Bagheritabar M, et al. Comprehensive review of lithium-ion battery materials and development challenges[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2024, 203: 114783.
- [3] Degen F, Winter M, Bendig D, et al. Energy consumption of current and future production of lithium-ion and post lithium-ion battery cells[J]. *Nature Energy*, 2023, 8(11): 1284–1295.
- [4] Park G T, Park N Y, Ryu J H, et al. Zero-strain Mn-rich layered cathode for sustainable and high-energy next-generation batteries[J]. *Nature Energy*, 2025, 10(10): 1215–1225.
- [5] Chen Xing, Sun Yulin, Lin Xiumei, et al. In situ studies of electrochemical energy conversion and storage technologies: From materials, intermediates, and products to surroundings[J]. *Nano-Micro Letters*, 2026, 18: 170.
- [6] Zhang Zhenjun, Wu Yilong, Mo Zuxue, et al. Research progress of silicon-based anode materials for lithium-ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2025, 15(14): 10731–10753.
- [7] Choi K H, Azimi G. Crystallization of nickel sulfate and its purification process: Towards efficient production of nickel-rich cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2023, 13(41): 28501–28512.
- [8] Tepe B, Jablonski S, Hesse H, et al. Lithium-ion battery utilization in various modes of e-transportation[J]. *eTransportation*, 2023, 18: 100274.
- [9] Ou Yudie, Yan Shuxuan, Yuan Lu, et al. Novel strategy towards in-situ recycling of valuable metals from spent lithium-ion batteries through endogenous advanced oxidation process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 457: 131818.
- [10] Lin Qing, Dong Liuyi, Zhang Jianbiao, et al. Structure and magnetic properties of Cu-doped LiFePO₄ olivine-type material prepared by sol-gel[J]. *Science of Advanced Materials*, 2019, 11(4): 588–596.
- [11] Yan Jin, Qian Ji, Li Yu, et al. Toward sustainable lithium iron phosphate in lithium-ion batteries: Regeneration strategies and their challenges[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(44): 2405055.
- [12] Shi Ruyu, Wang Boran, Tang Di, et al. Towards high value-added recycling of spent lithium-ion batteries for catalysis application[J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2024, 7: 28.
- [13] Zeng Zihao, Lei Hai, Li Jiexiang, et al. Regenerated spent LiFePO₄ with tailored residual copper-atoms towards improved energy-storage capacity and reversibility[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 499: 155616.
- [14] Zaki N H M, Ahmad S I, Sazman F N, et al. The influence of Cl doping on the structural, electronic properties and Li-ion migration of LiFePO₄: A DFT study[J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2023, 1221: 114029.
- [15] Qu Xuanyi, Li Jianben, Gao Yinyi, et al. Direct regeneration of spent LiFePO₄ cathodes with Cl-doping assisted oxidative regeneration strategy[J]. *Energy Storage Materials*, 2025, 82: 104658.
- [16] Wang Shucheng, Wang Fazhan. Effect of Mn, N co-doped LiFePO₄ on electrochemical and mechanical properties: A DFT study[J]. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 2023, 125: 108604.
- [17] Li Xuetian, Yu Lina, Cui Yonghui, et al. Enhanced properties of LiFePO₄/C cathode materials co-doped with V and F ions via high-temperature ball milling route[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(50): 27204–27213.
- [18] Zhan Taotao, Li Chao, Jin Yunxia, et al. Enhanced electrochemical performances of LiFePO₄/C via V and F co-doping for lithium-ion batteries[J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2016, 29(3): 303–307.
- [19] Wang Hongqiang, Lai Anjie, Huang Dequan, et al. Y–F co-doping behavior of LiFePO₄/C nanocomposites for high-rate lithium-ion batteries[J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(12): 5695–5703.
- [20] Cui Zhihong, Guo Xin, Ren Junqiang, et al. Enhanced electrochemical performance and storage mechanism of LiFePO₄ doped by Co, Mn and S elements for lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 388: 138592.
- [21] Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, et al. Quantum ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009, 21(39): 395502.
- [22] Giannozzi P, Andreussi O, Brumme T, et al. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2017, 29(46): 465901.
- [23] Zhou F, Cococcioni M, Marianetti C A, et al. First-principles prediction of redox potentials in transition-metal compounds with LDA+U[J]. *Physical Review B*, 2004, 70(23): 235121.
- [24] Henkelman G, Uberuaga B P, Jónsson H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2000, 113(22): 9901–9904.
- [25] Wang Ziwei, Kong Xiangpeng, Fan Zhiwei, et al. A first-principles study of anion doping in LiFePO₄ cathode materials for Li-ion batteries[J]. *ChemPhysChem*, 2024, 25(3): e202300756.
- [26] Wu Gang, Wu Peng, Huang Bo, et al. Theory and experimental study on electrochemical performance of LiFePO₄ by Cu and Mg co-doped based on density functional theory[J]. *Electrochimica Acta*, 2025, 533: 146534.
- [27] Zhang Dongxu, Wang Jie, Dong Kangze, et al. First prin-

- ciples investigation on the elastic and electronic properties of Mn, Co, Nb, Mo doped LiFePO_4 [J]. *Computational Materials Science*, 2018, 155: 410–415.
- [28] Hao Guodong, Lai Qinzi, Zhang Hongzhang. Nanostructured Mn-based oxides as high-performance cathodes for next generation Li-ion batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 59: 547–571.
- [29] Milović M, Jugović D, Cvjetičanin N, et al. Crystal structure analysis and first principle investigation of F doping in LiFePO_4 [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 241: 70–79.
- [30] Lin Hao, Wen Yanwei, Zhang Chenxi, et al. A GGA+U study of lithium diffusion in vanadium doped LiFePO_4 [J]. *Solid State Communications*, 2012, 152(12): 999–1003.
- [31] Zhou Fei, Kang K, Maxisch T, et al. The electronic structure and band gap of LiFePO_4 and LiMnPO_4 [J]. *Solid State Communications*, 2004, 132(3-4): 181–186.
- [32] Shi Siqi, Liu Lijun, Ouyang Chuying, et al. Enhancement of electronic conductivity of LiFePO_4 by Cr doping and its identification by first-principles calculations[J]. *Physical Review B*, 2003, 68(19): 195108.
- [33] Wu Zhijian, Zhao Erjun, Xiang Hongping, et al. Crystal structures and elastic properties of superhard IrN_2 and IrN_3 from first principles[J]. *Physical Review B*, 2007, 76(5): 054115.
- [34] Nishimura S I, Kobayashi G, Ohoyama K, et al. Experimental visualization of lithium diffusion in Li_xFePO_4 [J]. *Nature Materials*, 2008, 7(9): 707–711.
- [35] Ouyang Chuying, SHI Siqi, Wang Zhaoxiang, et al. First-principles study of Li ion diffusion in LiFePO_4 [J]. *Physical Review B*, 2004, 69(10): 104303.
- [36] Cai Yumeng, Wang Fazhan, Jiang Kai, et al. First-principles investigation of electrochemical and mechanical properties of V and Si co-doped LiFePO_4 [J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2025, 1254: 115540.
- [37] Chen Jiaolan, Wang Fazhan, Yin Manxiang, et al. First-principles study on the electronic properties and mechanical stabilities of anion-cation multiple-doped LiFePO_4 [J]. *ChemistrySelect*, 2022, 7(38): e202202834.
- [38] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144(4): 1188–1194.
- [39] Castro L, Dedryvère R, El Khalifi M, et al. The spin-polarized electronic structure of LiFePO_4 and FePO_4 evidenced by in-lab XPS[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(41): 17995–18000.
- [40] Maxisch T, Ceder G. Elastic properties of olivine Li_xFePO_4 from first principles[J]. *Physical Review B*, 2006, 73(17): 174112.
- [41] Torii M, Sakuda A, Motohashi K, et al. First-principles evaluation of the elastic properties of crystalline Li-ion conductors[J]. *Materials Advances*, 2025, 6(18) : 6445–6453.
- [42] Jiang Kai, Wang Fazhan, Wang Shucheng, et al. Enhancing the electrochemical and mechanical performance of LiFePO_4 cathode material by ternary doping of Mn, Ti, and N[J]. *Chemical Physics*, 2024, 582: 112273.
- [43] Lyu Zhi, Li Minglin, Yang Hai, et al. The first-principles study on electrochemical performance, mechanical properties, and lithium-ion migration of LiFePO_4 modified by doping with Co and Nb[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2024, 28(8): 2873–2883.
- [44] Liu Jiahua, Lin Weicheng, Wang Zhu, et al. Elastic mechanics study of layered $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ [J]. *PRX Energy*, 2024, 3: 013012.