

# Mg, Al 掺杂对 $\text{LiCoO}_2$ 体系电子结构影响的第一原理研究\*

徐晓光<sup>†</sup> 魏英进 孟 醒 王春忠 黄祖飞 陈 岗

(吉林大学麦克德米德实验室, 吉林大学材料科学与工程学院,  
汽车材料教育部重点实验室, 长春 130023)

(2003 年 5 月 29 日收到, 2003 年 6 月 18 日收到修改稿)

为了研究 Mg, Al 掺杂对锂二次电池正极材料  $\text{LiCoO}_2$  体系的电子结构的影响, 进而揭示 Mg 掺杂的  $\text{LiCoO}_2$  具有高电导率的机理, 对  $\text{LiCoO}_2$  和  $\text{LiCo}_2\text{O}_7$  进行了基于密度泛函理论的第一原理研究. 通过对能带及态密度的分析, 发现在 Mg 掺杂后价带出现电子态空穴, 提高了电导, 并且通过歧化效应 (disproportionation) 改变了 Co-3d 电子在各能级的分布, 而 Al 掺杂则没有这些作用.  $\text{O}^{2-}$  的离子性在掺杂后明显增强.

关键词:  $\text{LiCoO}_2$ , 电子结构, 第一原理, 电导

PACC: 7115, 7120, 7125, 7130

## 1. 引 言

过渡金属氧化物  $\text{LiCoO}_2$  以其优异的电化学性能已经在二次锂离子电池中作为正极材料得到广泛应用, 但是由于它的电导率低, 在放电过程中内阻能耗大, 使锂离子电池的应用受到制约. 为提高材料的综合性能, 人们做了多方面的努力<sup>[1-4]</sup>. 1997 年 Tukamoto 等人<sup>[2]</sup>报道了关于电导率提高的新发现, 在  $\text{LiCoO}_2$  中掺杂微量二价元素 Mg 可以在不改变晶体结构的前提下使材料的电导率从  $1 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$  提高到  $0.5 \text{Scm}^{-1}$ , 同时在充放电循环过程中材料呈单相结构. 1998 年 Ceder 等人<sup>[3]</sup>研究发现 Al 掺杂可以得到结构相同并且具有更高 Li 脱出/嵌入电压的材料, 但电导明显下降. 这些材料结构相似但是性能迥异. 而材料的物理性能又是由它的电子结构决定的, 根据歧化理论<sup>[5]</sup>异价掺杂将引起材料电子结构的变化从而导致性质的改变. 第一原理赝势计算方法广泛用于材料模拟<sup>[6-8]</sup>, 并且已经成功地应用于  $\text{LiCoO}_2$  电子结构的研究<sup>[9-12]</sup>, 并得到了令人满意的结果. 因此为了探索不同元素掺杂对  $\text{LiCoO}_2$  系列材料电化学性能的影响, 我们采用第一原理计算分别对 Mg, Al 掺杂体系的电子结构进行了深入研究, 以揭示影响体系电导率的决定性因素.

## 2. 计算方法

根据 Mg, Al 掺杂的实验结果<sup>[2, 13]</sup>, 我们将四个空间群为  $R\bar{3}m$  的  $\text{LiCoO}_2$  单胞合并为一个超晶格,

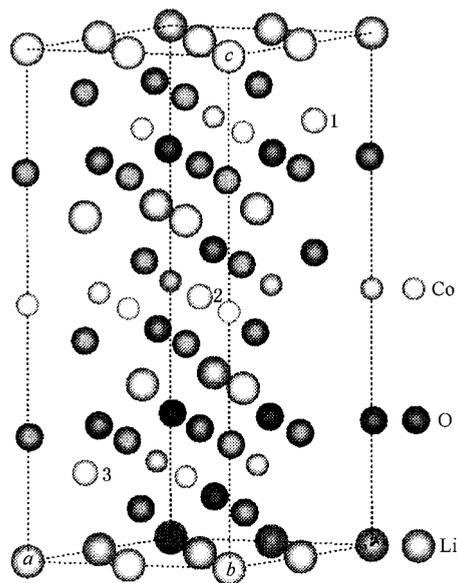


图 1 晶体结构模型

如图 1 所示, 分别将其中 1/12 (位置 2) 和 1/4 (位置 1, 2, 3) 的 Co 替换为 Mg 和 Al, 依据实验测得的晶胞参数值构造了掺杂后的晶体结构模型. 计算采用

\* 国家自然科学基金(批准号 50272023)和国家重点基础研究发展规划项目(批准号 2002CB211802)资助的课题.

<sup>†</sup>E-mail: xuxiaoguang@yahoo.com.cn.

了美国 Accelrys 公司 Cerius2 软件中基于密度泛函理论的 CASTEP 量子力学模块. 首先用局域密度近似法对晶体模型进行结构优化, 对不同元素均采用超软赝势, 为了得到精确的结果, 动能截止能量设为 900 eV, 倒空间中  $k$  点间的距离选为  $0.005 \text{ nm}^{-1}$ . 接下来用同样的方法对优化后的理论模型进行单晶电子能量计算, 最后对单电子能量计算的结果进行能带、态密度(DOS)以及部分态密度(PDOS)的分析.

### 3. 结果与讨论

由表 1 可见, 几何优化得到的理论晶胞参数与

表 1 实验与几何优化晶胞参数值

	$a/\text{nm}$		$c/\text{nm}$		$c/a$	
	实验值	计算值	实验值	计算值	实验值	计算值
LiCoO <sub>2</sub> <sup>(a)</sup>	0.2823	0.2838	1.3890	1.3862	4.92	4.88
Li(Co, Mg)O <sub>2</sub> <sup>(b)</sup>	0.2818	0.2835	1.4067	1.3942	4.99	4.92
Li(Co, Al)O <sub>2</sub> <sup>(c)</sup>	0.2809	0.2801	1.4115	1.3963	5.02	4.99

(a) 440145 号 PDF 卡片 (b) 文献 2] (c) 文献 13].

级的占据情况基本相同, Al 掺杂的结果中, 费米面以上的第一个  $e_g^*$  峰的强度有所降低. 为了定量分析态密度, 我们对  $-50 \text{ eV}$  到价带顶间的态密度做了积分, LiCoO<sub>2</sub> 为 288, Li(Co, Mg)O<sub>2</sub> 为 288, Li(Co, Al)O<sub>2</sub> 为 270, 这些数值分别代表了各体系中外层电子可填充的能级的电子态数目. 在计算中我们所选用的超软赝势考虑的各元素的亚电子层分别是 Li 的 2s2p 层, Mg 的 2p3s 层, Al 的 3s3p 层, Co 的 3d4s 层, O 的 2s2p 层, 这样各元素对电子结构的贡献就分别考虑了 3, 8, 3, 9, 6 个外层电子. 因此每个体系的超晶格结构单元中含有的价电子总数分别为 Li<sub>12</sub>Co<sub>12</sub>O<sub>24</sub> 包含 288 个, Li<sub>12</sub>(Co<sub>11</sub>Mg)O<sub>24</sub> 包含 287 个, Li<sub>12</sub>(Co<sub>9</sub>Al<sub>3</sub>)O<sub>24</sub> 包含 270 个. 通过比较可填充能级电子态数目和价电子的数目, 我们知道 LiCoO<sub>2</sub> 与 Li(Co, Al)O<sub>2</sub> 的价带处于满填充状态, 费米面恰好位于价带顶, 而 Li(Co, Mg)O<sub>2</sub> 的可填充能级电子态数目比价电子数目多 1, 这样, 处于费米面附近的第一个有电子填充的能带, 即价带的填充情况是不满的, 有一个电子的空穴态出现, 费米面降低到价带中. 掺杂前后能带结构的变化可以简单地总结为图 3, 其中黑色部分是价带中电子填充的区域. 根据半

实验数值非常接近, 误差小于 1%. 理论计算得到的表征材料层状属性的  $c/a$  比值在 Mg, Al 掺杂后分别从 LiCoO<sub>2</sub> 的 4.88 增加到 4.92 和 4.99, 与实验得到的晶胞参数的变化趋势相一致. 几何优化结果与实验值的比较表明二者符合得很好, 该软件包的计算精确度高, 计算结果非常可靠.

过渡金属氧化物的性能与电子结构有着密切的关系, 为了研究材料性能变化的机理, 我们对电子结构进行了深入分析. 由能带分析的结果可见, 三种材料的能带结构均呈半导体特征, 且在 Mg 和 Al 掺杂后, 带隙与 LiCoO<sub>2</sub> 基本相同, 没有明显的变化. 三个体系总的态密度的结果如图 2 所示, 电子在各能

导体的导电机理<sup>[14]</sup>, Mg 掺杂提供了可接受电子的受

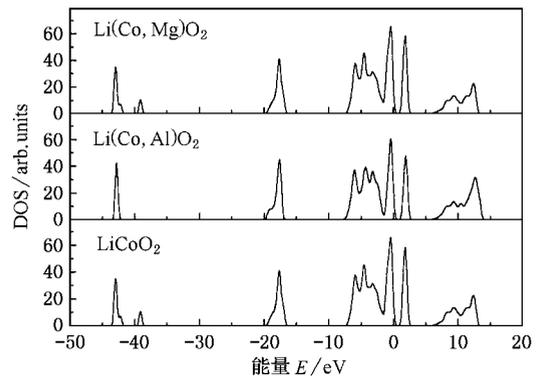
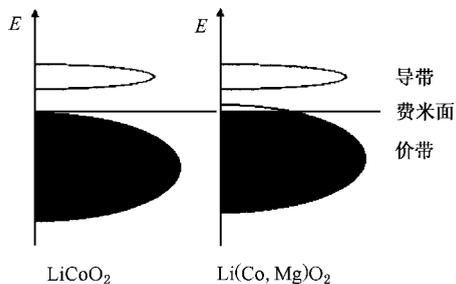


图 2 各体系总的电子态密度

主能级, 具有这种能带结构的 Mg 掺杂体系的电导率将远高于母体 LiCoO<sub>2</sub> 的电导率. Tukamoto 等人<sup>[2]</sup>认为, p 型半导体 LiCoO<sub>2</sub> 在 Mg 掺杂后电荷守恒,  $2\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{Co}^{4+}$ , 这样  $\text{Co}^{4+}$  的空穴密度增加. 电子结构第一原理计算的结果与 Tukamoto 报道的实验结果符合, 证明 Mg 掺杂提高了空穴密度, 从而引起电导的提高.

各体系中的 Co-3d 电子态密度如图 4 所示. Al 掺杂后没有发现明显的变化, 而 Mg 掺杂后 d 电子

图3 LiCoO<sub>2</sub> 和 Li(Co, Mg)O<sub>2</sub> 能带结构简图

在  $-2$  eV 附近的态密度增加,使原来孤立的价带与更低的能级发生交叠,这是因为 Mg 异价掺杂后歧化效应的引入改变了 Co 与 O 的 p-d 杂化状态,使成键的  $e_g^b$  带上移,因此 Co-3d 电子态在各能级的分布发生相应的变化. 图 5 是各体系中 O-2p 电子态密度图. Al 掺杂后,  $2$  eV 附近的  $e_g^*$  的态数发生显

著降低, Mg 掺杂同样引起该能级处电子态密度的降低,但是变化较 Al 掺杂要弱.  $e_g^*$  的强度是  $O^{2-}$  离子性的标志,可见 Mg, Al 掺杂均使  $O^{2-}$  的离子性增强,进而更接近满壳层结构.

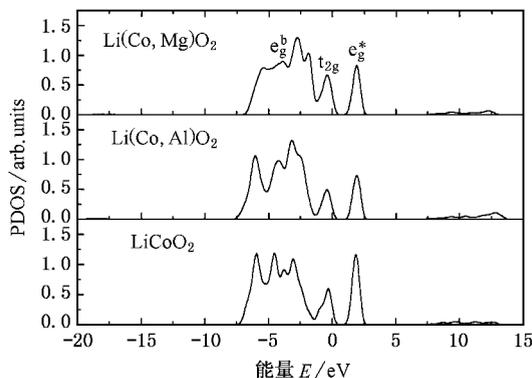


图5 O-2p 电子态密度

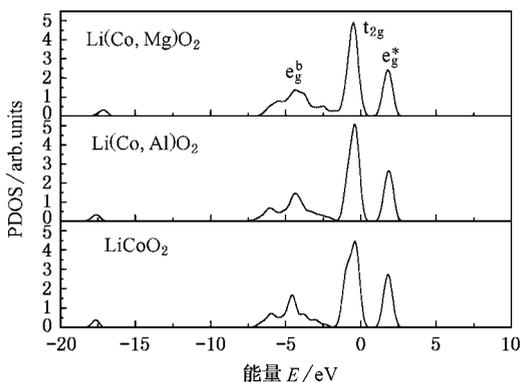


图4 Co-3d 电子态密度

## 4. 结 论

我们用第一原理法对 LiCoO<sub>2</sub> 以及 Mg, Al 掺杂体系的电子结构进行了研究,结果表明在 Mg 掺杂后价带出现电子态空穴,提高了电导,并且通过歧化效应改变了 Co-3d 电子在各能级的分布,而 Al 掺杂则没有引起这些变化.  $O^{2-}$  的离子性在掺杂后明显增强,并且 Al 掺杂比 Mg 掺杂引起的氧的离子性的变化更显著. 理论计算的结果与前人实验结论相一致.

- [1] Li C, Xu X G, Meng X, Wang C Z, Du F, Jing Y, Huang G C and Chen G 2003 *Chem. J. Chinese Universities* **24** 462 (in Chinese) [李 畅、徐晓光、孟 醒、王春忠、杜 菲、景 岩、黄桂春、陈 岗 2003 高等学校化学学报 **24** 462]
- [2] Tukamoto H and West A R 1997 *J. Electrochem. Soc.* **144** 3164
- [3] Ceder G, Chiang Y M, Sadoway D R, Aydinol M K, Jang Y I and Huang B 1998 *Nature* **392** 694
- [4] Hao W J, Li C, Wei Y J, Chen G and Xu W 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1023 (in Chinese) [郝万君、李 畅、魏英进、陈 岗、许武 2003 物理学报 **52** 1023]
- [5] Wang Z L and Kang Z C 1998 *Functional and Smart Materials Structural Evolution and Structure Analysis* (New York: Plenum) p121
- [6] Shen Y W and Kang J Y 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 645 (in Chinese) [沈耀文、康俊勇 2002 物理学报 **51** 645]
- [7] Wang Y X 2002 *Chin. Phys.* **11** 714

- [8] Tan M Q, Tao X M and Xu X J 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 463 (in Chinese) [谭明秋、陶向明、徐小军 2003 物理学报 **52** 463]
- [9] Van der Ven A, Aydinol M K and Ceder G 1998 *Phys. Rev. B* **58** 2975
- [10] Czyżyk M T, Potze R and Sawatzky G A 1992 *Phys. Rev. B* **46** 3729
- [11] Arroyo y de Dompablo M E, Marianetti C, Van der Ven A and Ceder G 2001 *Phys. Rev. B* **63** 144107
- [12] Marianetti C A, Morgan D and Ceder G 2001 *Phys. Rev. B* **63** 224304
- [13] Jang Y I, Huang B Y, Wang H F, Maskaly G R and Ceder G 1999 *J. Power Sources* **81** 589
- [14] Huang K and Han R Q 1988 *Solid State Physics* (Beijing: Higher Education Press) p325

# Ab initio study of the effects of Mg, Al doping on the electronic structure of LiCoO<sub>2</sub><sup>\*</sup>

Xu Xiao-Guang<sup>†</sup> Wei Ying-Jin Meng Xing Wang Chun-Zhong Huang Zu-Fei Chen Gang

( Alan G. MacDermid Institute, College of Materials Science and Engineering, Key Laboratory of Automobile

Materials of Ministry of Education, Jilin University, Changchun 130023, China )

( Received 29 May 2003 ; revised manuscript received 18 June 2003 )

## Abstract

In order to investigate the effect of Mg, Al doping on the electronic structure of LiCoO<sub>2</sub>, and to find the mechanism of high electronic conductivity in Mg-doped LiCoO<sub>2</sub>, we have carried out first-principles calculations based on density-functional theory (DFT) for LiCoO<sub>2</sub>, Li<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> and Li<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>(Mg)<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> systems. Studies of band structures and densities of states show that hole states, which enhance the conductivity of semiconductor, appear in the valence bands of Mg-doped material, and the effect of charge disproportionation changes the distribution of Co-3d states in different energy levels. The ionicity of O<sup>2-</sup> increases with Mg and Al doping.

**Keywords** : LiCoO<sub>2</sub>, electronic structure, first-principles, conductivity

**PACC** : 7115, 7120, 7125, 7130

<sup>\*</sup> Project Supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50272023 ), and the State Key Development Program for Basic Research of China ( Grant No. 2002CB211802 ).

<sup>†</sup>E-mail : xuxiaoguangcn@yahoo.com.cn.