

Mg 掺杂对 $\text{Li}(\text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ 电子结构影响的 第一原理研究*

徐晓光 王春忠 刘伟 孟醒 孙源 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 10 月 8 日收到 2004 年 5 月 25 日收到修改稿)

基于密度泛函理论的第一原理赝势法, 研究了 Mg 在 $\text{Li}(\text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ 中掺杂前后的电子结构的变化. 通过能带和态密度的分析, 发现 Mg 掺杂后在价带中引入了电子空穴, 同时价带展宽, 这两个电子结构的显著变化是引起 $\text{Li}(\text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ 导电率提高的主要机理. 通过对 Co3d 电子态密度的分析发现, 在二价 Mg 掺杂后, $\text{Li}(\text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ 中的 Co 价态升高, 介于 Co^{3+} 和 Co^{4+} 之间. 从能带计算出发, 进一步定量给出了 Co 和 O 的平均价态的变化.

关键词: $\text{Li}(\text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$, 电子结构, 第一原理, 电导

PACC: 7115, 7120, 7125, 7130

1. 引言

近年来, 锂离子二次电池的广泛应用对决定其性能的正极材料提出了更高的要求. 目前 LiCoO_2 是较为优越的正极材料, 但是它的工作电压, 导电率, 储能密度等性能仍有待进一步提高. 为此, 科学工作者做了多方努力^[1-4]. Tukamoto 等人^[2]研究表明微量二价元素 Mg 掺杂可以在不破坏晶体结构的前提下使 LiCoO_2 的导电率从 $1 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ 提高到 0.5Scm^{-1} . Ceder 等人^[3]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 $\text{Li}(\text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ 体系的导电率随 Al 增加显著下降. 我们在此基础上对 $\text{Li}(\text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ 进行二价 Mg 掺杂, 得到了综合性能更为优异的 $\text{LiAl}_{0.3}\text{Co}_{0.7-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 材料^[1]. 由歧化理论^[5]可知, 异价 Mg 掺杂会引起 $\text{Li}(\text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ 电子结构的变化, 从而导致性质的改变. 第一原理赝势计算法已经被广泛应用于材料模拟^[6,7] 并且成功地应用于 LiCoO_2 电子结构的研究^[8-12], 因此我们采用第一原理法对 Mg 掺杂前后 $\text{Li}(\text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ 的电子结构进行计算, 并由此建立电子结构与电性能之间的关系.

2. 计算方法

Mg 在 $\text{Li}(\text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ 中掺杂前后的晶体结构与 LiCoO_2 相似^[1,43], 因此我们基于 LiCoO_2 晶胞构造了 Mg 掺杂前后的晶体结构模型. 将四个空间群为 $R\bar{3}m$ 的 LiCoO_2 单胞合并为一个超晶格, 如图 1 所示, 其中位置 1, 2, 3 被 Al 占据, Mg 在掺杂后的晶体

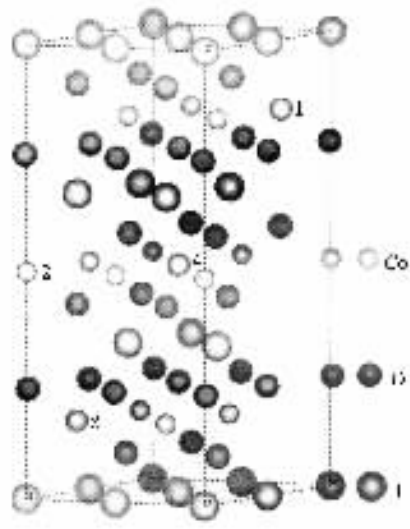


图 1 晶体结构模型

* 国家自然科学基金(批准号: 50272023), 教育部科学技术研究重大项目(批准号: 重大 10411) 和吉林省基础研究计划(批准号: 20030504)资助的课题.

† E-mail: jgchen@jlu.edu.cn; 电话: 0431-5168446.

中占据位置 4. 计算采用美国 Accelrys 公司 Cerius2 软件中基于密度泛函理论的量子力学模块 CASTEP^[14]. 首先用局域密度近似法对晶体模型进行几何优化, 为提高计算速度, 对不同元素均采用超软赝势, 动能截止能量设为 900eV 以得到精确的结果, 倒空间中 k 点间的距离选为 0.005nm^{-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, 并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. 为了研究与材料电学性质密切相关的导带特征, 计算中所选取的能带数均多于费米面以下能带数.

3. 结果与讨论

该软件包计算精度曾经在以前的文献中做了评价, 对于 Mg、Al 掺杂 LiCoO_2 体系, 几何优化后得到的理论晶胞参数与实验值间的误差小于 1%^[8], 说明理论计算的结果具有很高的可靠性. 几何优化得到的 Mg 掺杂前后 $\text{Li}(\text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ 的理论晶胞参数发生有规律的变化, a 由 0.2801nm 伸长到 0.2811nm , c 由 1.3963nm 伸长到 1.3971nm , 这一伸长是由于 Mg 的原子半径较大, 使晶胞参数变大, 这一变化趋势与实验结果相一致^[1].

$\text{Li}(\text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ 与 Mg 掺杂的 $\text{Li}(\text{Co}, \text{Al}, \text{Mg})\text{O}_2$ 的能带结构如图 2 所示, 价带顶与导带底之间均存在约 1.5eV 的带隙, 材料呈现明显的半导体能带结构的特征. 从图中还可以看到在 $\text{Li}(\text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ 中费米面以下价带与下面的能带之间存在一个能隙, 而在 Mg 掺杂之后, 这一能隙发生关闭, 使原本分立的两个能带合并, 呈现连续的展宽价带.

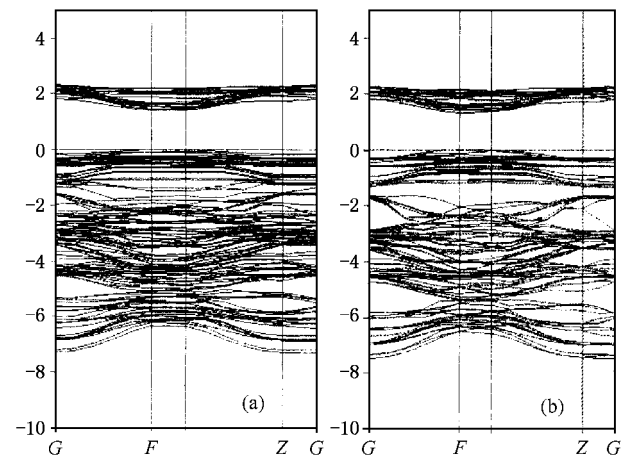


图 2 $\text{Li}(\text{Co}, \text{Al}, \text{Mg})\text{O}_2$ (a) 与 $\text{Li}(\text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ (b) 的能带结构

Mg 掺杂前后各体系总电子态密度如图 3 所示, 电子在各能级的填充情况基本相同, 并且从 -50eV 到价带顶之间态密度的积分值, 即基态时体系外层电子可填充的能级所能容纳的电子态数目, 均为 270. 计算所选用的超软赝势所包含的各元素亚电子层分别是 Li 的 $2s2p$ 层, Mg 的 $2p3s$ 层, Al 的 $3s3p$ 层, Co 的 $3d4s$ 层和 O 的 $2s2p$ 层. 超晶格的化学式分别是 $\text{Li}_{12}(\text{Co}_9\text{Al}_3)\text{O}_{24}$ 和 $\text{Li}_{12}(\text{Co}_8\text{Al}_3\text{Mg})\text{O}_{24}$. 因此, 计算中考虑的掺杂前后的超晶格所包含的电子数目分别是 $\text{Li}_{12}(\text{Co}_9\text{Al}_3)\text{O}_{24}$ 为 270 个, $\text{Li}_{12}(\text{Co}_8\text{Al}_3\text{Mg})\text{O}_{24}$ 为 269 个, 由态密度积分得到的基态下外层电子可填充能级所能容纳的电子态数目与超晶格实际包含的电子数目的比较可知, 在 Mg 掺杂前, $\text{Li}_{12}(\text{Co}_9\text{Al}_3)\text{O}_{24}$ 的价带是满填充的, 费米面恰好处于价带顶, 而在 Mg 掺杂后, 价带处于未饱和状态, 出现了一个电子的空穴, 费米面降低而进入到价带中. 根据半导体受主能级掺杂机理^[15], Mg 掺杂提供电子的受主能级, 使电子易于跃迁, 从而提高了材料的电导. 这一电子结构变化所诱导的电导提高解释了实验测得的 Mg 掺杂后电导提高的事实^[16].

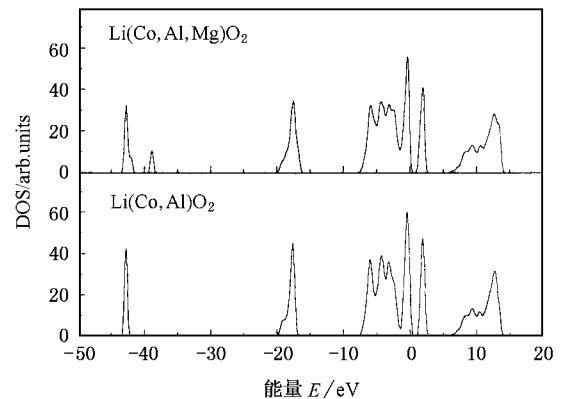


图 3 Mg 掺杂前后各体系总电子态密度

由于过渡金属氧化物的性质主要取决于过渡金属的 d 电子与氧 p 电子的杂化状态^[17], 我们需进一步研究 $\text{Co}3d$ 和 $\text{O}2p$ 电子的 PDOS. 如图 4 所示, 与能带图中价带合并相对应, -1.5eV 处电子态密度显著增加, 原来分立的两个能带在 Mg 掺杂后合并, 费米面以下第一个占据能带的宽度由 2eV 增加到 7eV . 这样过渡金属的 d 电子变得非局域化, 从而使材料由窄带半导体变为宽带半导体. 根据半导体的电导率与带宽的关系可知^[5], $\text{Li}(\text{Co}, \text{Al}, \text{Mg})\text{O}_2$ 价带宽度的展宽有助于该材料电导率的提高. 这是新

$\text{Li}(\text{Co}, \text{Al}, \text{Mg})\text{O}_2$ 体系电导提高的第二原因.

根据 Aydinol 等人^[17]的理论,图 4 中 d 电子态密度可以划分为空的反键的 e_g^* 带,占据的未成键 t_{2g} 带和占据的成键 e_g^b 带,电子在 t_{2g} 和 e_g^b 带的填充状况反映了参与成键电子的数目的多少,由此可以推出价态的变化.从图中可以看出,在 Mg 掺杂后 e_g^b 的占据态数有所增加,相应的 t_{2g} 有所减少,即填充到成键带的 d 电子数目增多,而填充到未成键带的 d 电子减少,所以,Co 的价态升高,介于 Co^{3+} 和 Co^{4+} 之间,这与 EELS 实验结果相符合^[18,10].

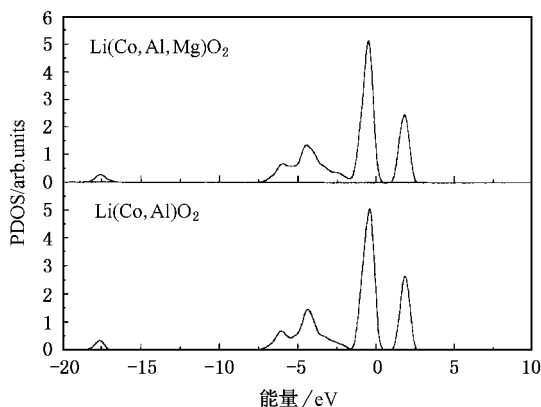


图 4 Mg 掺杂前后 Co3d 电子态密度

$\text{O}2p$ 态密度如图 5 所示,与 Co 的价态变化相对应, O 的空态 e_g^* 略有降低,证明 O 的价态有所升高,更接近 -2 价.为了定量给出 Mg 掺杂所引起的价态的变化,我们从能带论出发,对各能带进行定量积分,如表 1 所示.由于 Mg 掺杂影响 p-d 杂化强度,改变了键的共价性,从而影响电子在 e_g^* 和 e_g^b 带的分布,因此,Co 的价态变化由未参与成键的 t_{2g} 决定, Mg 掺杂后, t_{2g} 减少 0.14171,所以 Co 平均价态升高 0.14171 价. O 的价态变化可由未填充的 e_g^* 推出, Mg 掺杂后, e_g^* 减少 0.05083,所以 O 平均价态的绝对值升高 0.05083 价,更接近理想的 -2 价满壳层结构.由此,我们定量地得到了 Mg 掺杂后

$\text{Li}(\text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ 中 Co 和 O 价态变化.

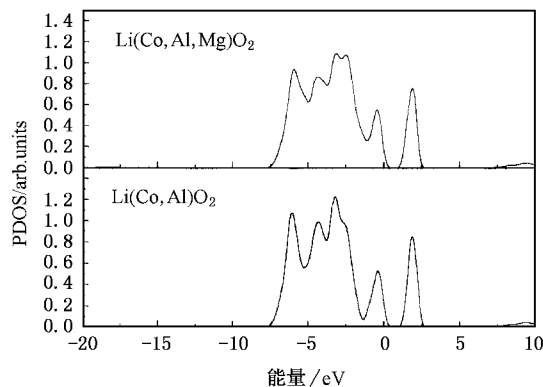


图 5 Mg 掺杂前后 $\text{O}2p$ 电子态密度

表 1 各能带电子态数目

	e_g^*	t_{2g}	e_g^b	Total
Co^a	2.00386	4.59013	3.11202	9.70794
Co^b	1.94101	4.44842	3.30758	9.69701
O^a	0.63637	0.47563	4.33987	5.45187
O^b	0.58554	0.46506	4.41067	5.46127

^a $\text{Li}(\text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ 中的原子 ^b $\text{Li}(\text{Co}, \text{Al}, \text{Mg})\text{O}_2$ 中的原子.

Co 和 O 价态的变化,对于提高材料的电导是有益的. Co 平均价态的升高,表明 Co 进入了混价状态, O 更接近 -2 价的满壳层结构表明体系更接近于双交换所要求的氧离子的状态.所以 Co 和 O 价态的改变,是电导提高的第三个原因.

4. 结 论

本文用第一原理赝势法对 Mg 掺杂前后 $\text{Li}(\text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ 的电子结构进行了研究,结果表明, Mg 掺杂在 $\text{Li}(\text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ 价带中引入电子空穴,使价带宽度大.异价 Mg 掺杂使 Co 的价态升高,介于 Co^{3+} 和 Co^{4+} 之间,而 O 的价态也相应升高,更接近理想满壳层结构,这些变化都有助于材料电导的提高.

[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** 1027 (in Chinese) [郝万军、李 畅、魏英进、陈 岗、许 武 2003 物理学报 **52** 1027]

- [5] Wang Z L and Kang Z C 1998 *Functional and Smart Materials Structural Evolution and Structure Analysis* (New York : Plenum) p64 , 121
- [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] Xu X G , Wei Y J , Meng X , Wang C Z , Huang Z F and Chen G 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 210(in Chinese)[徐晓光、魏英进、孟醒、王春忠、黄祖飞、陈 岗 2004 物理学报 **53** 210]
- [9] Vander Ven A , Aydinol M K and Ceder G 1998 *Phys. Rev. B* **58** 2975
- [10] Czyzyk M T , Potze R and Sawatzky G A 1992 *Phys. Rev. B* **46** 3729
- [11] Arroyoyde 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] Payne M C , Teter M P , Allan D C , Arias T A and Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [15] Huang K and Hah R Q 1988 *Solid State Physics* (Beijing : Higher Education Press) p325
- [16] Li C , Xu X , Wang C Z , Xu Y , Xu W and Chen G 2003 *J. Mat. Sci. Lett.* **22** 1183
- [17] Aydinol M K , Kohan A F and Ceder G 1997 *Phys. Rev. B* **56** 1354
- [18] Chen G , Li C , Xu X , Li J and Kolb U 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 1142
- [19] Xu X G , Li C , Li J X , Kolb U , Wu F and Chen G 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 11648

Ab initio study of the effects of Mg doping on electronic structure of $\text{Li}(\text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ *

Xu Xiao-Guang Wang Chun-Zhong Liu Wei Meng Xing Sun Yuan 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 8 October 2003 ; revised manuscript received 25 May 2004)

Abstract

Electronic structures of $\text{Li}(\text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ and Mg-doped $\text{Li}(\text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$ were studied theoretically via *ab initio* calculation based on density-functional theory. Studies of band structures and density of states show that hole states appear in the valence bands of the Mg-doped material as well as an increase in bandwidth , which are in charge of the increase in the observed electronic conductivity. It was found by analysis of Co3d density of states that the divalence Mg doping induces a higher cobalt valence state between Co^{3+} and Co^{4+} in $\text{Li}(\text{Co}, \text{Al}, \text{Mg})\text{O}_2$, which is in good agreement with experimental results. Using the band theory , we have calculated the average valence states of Co and O.

Keywords : $\text{Li}(\text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$, electronic structure , first-principles , conductivity

PACC : 7115 , 7120 , 7125 , 7130

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50272023) , the Key Project of Ministry of Education , China (Grant No. 10411) , and the Jilin Provincial Project for Basic Research (Grant No. 20030504).

[†] E-mail : gchen@jlu.edu.cn. Tel. 0431-5168446