

Na⁺ 替位掺杂对 Li₂MnSiO₄ 的电子结构以及 Li⁺ 迁移过程的影响

嘉明珍 王红艳 陈元正 马存良

Effect of Na substitution on the electronic structure and ion diffusion in Li₂MnSiO₄

Jia Ming-Zhen Wang Hong-Yan Chen Yuan-Zheng Ma Cun-Liang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 057101 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.057101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.057101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I5>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

强激光照射对 2H-SiC 晶体电子特性的影响

Effect of intense laser irradiation on the electronic properties of 2H-SiC

物理学报.2015, 64(22): 227101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.227101>

Ti 掺杂 NbSe₂ 电子结构的第一性原理研究

First-principles study on the electronic structure of Ti-doped NbSe₂

物理学报.2015, 64(20): 207101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.207101>

Al Fe Mg 掺杂 Li₂MnSiO₄ 的电子结构和电化学性能的第一性原理研究

First-principles study of electronic structures and electrochemical properties for Al Fe and Mg doped Li₂MnSiO₄

物理学报.2015, 64(8): 087101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.087101>

(TiO₂)₁₂ 量子环及过渡金属化合物掺杂对其电子性质影响的密度泛函理论研究

Density functional theory studies of (TiO₂)₁₂ quantum ring and its electronic properties when doped with transition metal compounds

物理学报.2015, 64(7): 077102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.077102>

V 高掺杂量对 ZnO(GGA+U) 导电性能和吸收光谱影响的研究

Effects of V-heavy-doped ZnO on electric conductivity performance and absorption spectrum

物理学报.2014, 63(19): 197102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.197102>

Na⁺ 替位掺杂对Li₂MnSiO₄的电子结构以及Li⁺迁移过程的影响*

嘉明珍¹⁾²⁾ 王红艳^{1)2)†} 陈元正^{1)2)‡} 马存良¹⁾

1) (西南交通大学物理科学与技术学院, 成都 610031)

2) (西南交通大学材料先进技术教育部重点实验室, 成都 610031)

(2015年11月4日收到; 2015年12月18日收到修改稿)

在锂离子电池中, 硅酸锰锂作为正极材料得到广泛研究, 但其固有的电子和离子电导率较低, 直接影响着电池的功率密度和充放电速率. 本文建立了不同浓度的Na⁺离子替位掺杂Li⁺离子形成的Li_{1-x}Na_xMnSiO₄ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.5$) 结构, 采用第一性原理的方法, 研究了掺杂前后硅酸锰锂的电子结构以及Li⁺离子的跃迁势垒. 发现在Li⁺位替代掺杂Na⁺, 导带底的能级向低能方向发生移动, 降低了Li₂MnSiO₄材料的禁带宽度, 有利于提升材料的电子导电性能. 随着掺杂浓度的升高, 禁带宽度逐渐变窄. CI-NEB结果表明, 在Li₂MnSiO₄体系中具有两条有效的Li⁺离子迁移通道, 掺杂Na⁺以后扩大了Li⁺离子在[100]晶向上的迁移通道, Li⁺离子的跃迁势垒由0.64 eV降低为0.48, 0.52和0.55 eV. 掺杂浓度为 $x = 0.125$ 时, 离子迁移效果最佳. 研究表明Na⁺掺杂有利于提高Li₂MnSiO₄材料的离子和电子电导率.

关键词: 锂离子电池, Na离子掺杂, 电子结构, Li离子扩散, 跃迁势垒

PACS: 71.15.-m, 71.20.-b, 82.56.Lz

DOI: 10.7498/aps.65.057101

1 引言

20世纪90年代, 日本Sony公司第一次实现了锂离子电池的商业化, 自此锂离子电池被广泛应用到便携式电子设备、电动汽车以及医疗航天等诸多领域^[1-4]. 随着锂离子电池工业化的发展, 获得高比容量、高循环性能以及高充放电速率的电池是其发展的最终目标. 聚阴离子型硅酸锰锂Li₂MnSiO₄作为锂离子电池正极材料, 因其具有高的理论电容量(333 mAh/g)而得到广泛的关注^[5,6], 但是其固有电子电导率以及Li⁺离子的迁移率较低^[7], 成为制约Li₂MnSiO₄发展的重要因素. 通过离子掺杂、减小材料的尺寸以及包覆碳等可以改善电极材料的性能^[8,9]. 人们通过离子掺杂改善电极材料的

电子电导率已取得一些进展, 采用Al, Ga, Fe, Cr, Mg等离子掺杂Li₂MnSiO₄材料的过渡金属Mn位, 可以提高电极的循环性能和电化学性能^[10-13].

Li⁺离子的迁移率直接决定电极材料的充放电速率, 因此Li⁺离子的扩散问题近来也备受关注^[14]. Na和Li属于同族元素, 具有许多相似的性质, Na⁺离子半径(0.97 Å)大于Li⁺离子半径(0.68 Å), 用Na⁺离子替换Li⁺可以改变材料扩散通道, 近年来实验和理论上均有相关的报道. Wu等^[15]和Zhang等^[16]在理论方面建立了Na⁺离子掺杂的Li_{1.5}Na_{0.5}CoSiO₄结构, 研究表明Na⁺离子替位Li⁺离子可以降低Li₂CoSiO₄材料的禁带宽度, 同时掺杂扩大了层间的距离, 导致离子迁移通道膨胀, 有效地降低了材料中Li⁺离子的跃迁势垒, 增强了Li⁺离子扩散速率. 基于此点出

* 国家自然科学基金(批准号: 11174237, 11404268)、四川省应用基础项目(批准号: 2013JY0035)和中央高校基本科研业务费(批准号: 2682014ZT30, 2682015QM04)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hongyanw@home.swjtu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: cyz@calypso.org.cn

发, Wang等^[17]通过对 $Pmn21$ 相的 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料进行 Na^+ 离子掺杂,合成了两种不同浓度的掺杂结构 $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{MnSiO}_4$ ($x = 0.1, 0.2$),实验结果表明掺杂少量的 Na^+ 有益于 Li^+ 的迁移,放电容量得到提升,其中 $\text{Li}_{1.9}\text{Na}_{0.1}\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 的电化学性能最佳.同时,实验上已经合成了性能良好的 Pn 相的 LiNaMnSiO_4 混合正极材料^[18],理论研究表明在 LiNaMnSiO_4 材料中, Li^+/Na^+ 离子的迁移率比 Li^+ 在 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料的迁移速率更快^[19].近来Fisher等^[20]分别研究了四种不同结构的 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ ($Pmn21, Pmnb, P21/n$ 和 Pn 相)材料的 Li^+ 离子的扩散问题,计算结果表明结构不同, Li^+ 离子的迁移路径存在很大的差别, $Pmn21$ 相中离子迁移率较低.

本文选择对 $Pmn21$ 相的 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料进行不同浓度 Na^+ 离子掺杂,建立 $Pmn21$ 相 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料中 Li^+ 位替代掺杂不同浓度的 Na^+ 离子形成 $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{MnSiO}_4$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.5$)结构,采用密度泛函理论并结合CI-NEB的方法,研究掺杂前后硅酸锰锂正极材料的电子结构以及 Li^+ 离子迁移过程,分析掺杂 Na^+ 离子后 $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{MnSiO}_4$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.5$)的态密度分布以及 Li^+ 离子跃迁过程,在理论上找出提高材料的电子电导和离子电导的方法.

2 计算方法和模型

2.1 计算方法

本文采用密度泛函理论框架下的广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA),结合投影缀加平面波 (projected augmented wave, PAW) 方法的VASP软件包进行计算^[21,22],交换关联采用Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)泛函^[23].在计算过程中,布里渊区采用 $2 \times 2 \times 2$ Monkhorst-Pack型 K 点网格,截断能选取的是500 eV,能量的收敛标准为 1.0×10^{-5} eV,作用在每个原子上的力不大于0.2 eV/nm.为了得到准确的态密度,采用了Blöchl校正的四面体方法, K 点选取的是 $5 \times 5 \times 5$ 的网格.对于Mn-3d态电子采用Anisimov等^[24]提出的GGA+ U 方法来进行修正,等效势 $U_{\text{eff}} = 5$ eV^[5].几何优化和电子结构部分均采用自旋极化处理.对于 Li^+ 离子的迁移路径和迁移势垒,采用单个锂空位的条件,运用CI-NEB的方法进行搜索计算^[25].

2.2 计算模型

图1(a)所示为 $Pmn21$ 相的 $2 \times 2 \times 2$ 超晶胞结构图^[26],其中包含32个Li,16个Mn,16个Si和64个O原子,四面体 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{MnO}_4]$ 沿着同一个方向形成周期性的交互排列,通过共角O方式连接, Li 离子位于 $[\text{MnSiO}_4]$ 层间的位置. Na^+ 离子掺杂位点根据结构的对称性原理选取,既要考虑到结构的稳定性,又要保证锂离子迁移的一致性,即比较掺杂前后相同位点的锂离子迁移.选取的 Na^+ 离子的掺杂位点如图1(b)所示,图中标注符号Na为掺杂位点,分别表示两个(Na1-Na2),四个(Na1-Na4)和八个(Na1-Na8)替代相应的 Li^+ 离子,得到了三种不同浓度的掺杂结构 $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{MnSiO}_4$ ($x = 0.125, 0.25, 0.5$).从结构图1中可以看出,锂离子具有三条可能的迁移路径:1)沿着 $[100]$ 晶向

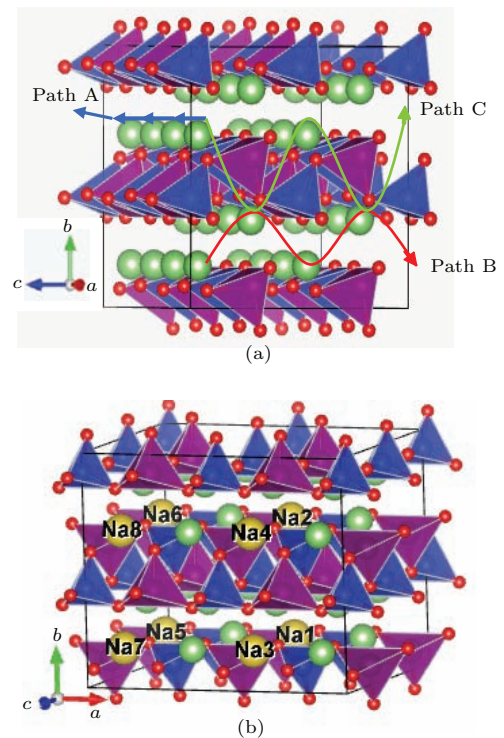


图1 (网刊彩色) $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ ($2 \times 2 \times 2$) 晶胞结构, $[\text{MnO}_4]$ 显示为深紫色, $[\text{SiO}_4]$ 显示为深蓝色, 绿色代表Li, 红色代表O (a) Pathway A, B, C 分别代表 Li^+ 离子三种可能的迁移路径; (b) Na^+ 离子掺杂位点
Fig. 1. (color online) Schematic crystal of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$. The $[\text{MnO}_4]$ tetrahedral are shown by dark purple, and the $[\text{SiO}_4]$ tetrahedral by dark blue. The Li atoms are shown by green, connecting the four nearest O atoms which are shown by red: (a) Pathway A, B and C represent three migration paths; (b) the crystal of Na^+ doped in $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$.

上的迁移, 即图中标注的 Pathway A; 2) 在 (1 0 0) 晶面上, 形成“之”字形路径, 路径较短的方向上迁移, 即图中 Pathway B; 3) 同样在 (1 0 0) 晶面上“之”字形路径, 但是需穿过 [SiO₄] 和 [MnO₄] 四面体, 即图中的 Pathway C.

3 结果讨论与分析

3.1 几何结构优化分析

采用 GGA+*U* 的方法并考虑电子自旋极化状态, 经过几何优化得到 Li₂MnSiO₄ 以及 Na⁺ 掺杂的 Li_{2-x}Na_xMnSiO₄ (*x* = 0.125, 0.25, 0.5) 体系的晶格常数、体积以及折合能量(单胞的能量)值列

于表 1 中. 优化后得到晶胞参数 $a = 6.3654 \text{ \AA}$, $b = 5.4247 \text{ \AA}$, $c = 5.0325 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. 与实验结果^[10,17] 和其他理论计算^[27] 结果基本一致, 说明采用 GGA+*U* 的方法适合该体系的计算. 在 Li₂MnSiO₄ 体系中掺入 Na⁺ 离子以后, 由于 Na⁺ 离子的半径 (0.97 Å) 大于 Li⁺ 离子的半径 (0.68 Å), 半径大的 Na⁺ 离子部分的替代半径较小的 Li⁺ 离子以后, 晶格常数 *a*, *b*, *c* 均有所增加, 从而晶体结构的体积有所增加, 随着掺杂量的增加 *x* = 0.125, 0.25, 0.5, 晶体结构的体积分别增加了 1.40%, 2.65% 和 5.25%. 在实验中, 对于 Na⁺ 离子掺杂 Li₂MnSiO₄ 材料, 随着掺杂浓度的增加, 体积逐渐增大^[17], 我们的计算结果和实验一致.

表 1 结构优化后晶胞参数和折合能量

Table 1. Lattice parameters, volumes and energies per formula unit for Li_{2-x}Na_xMnSiO₄ (*x* = 0, 0.125, 0.25, 0.5) compared with available experimental and theoretical results.

结构	<i>a</i> /Å	<i>b</i> /Å	<i>c</i> /Å	<i>V</i> /Å ³	<i>E</i> /eV	
Li ₂ MnSiO ₄	6.3654	5.4247	5.0325	173.78	-54.9976	本文结果
	6.468	5.429	5.039	176.96	—	理论 ^[27]
	6.3077	5.3884	4.9753	169.10	—	实验 ^[17]
	6.311	5.380	4.966	168.62	—	实验 ^[10]
Li _{1.875} Na _{0.125} MnSiO ₄	6.3732	5.4664	5.0579	176.21	-54.8116	本文结果
Li _{1.750} Na _{0.250} MnSiO ₄	6.3814	5.5031	5.0799	178.39	-54.6439	本文结果
Li _{1.5} Na _{0.5} MnSiO ₄	6.3906	5.5915	5.1190	182.92	-54.2921	本文结果
Li _{1.9} Na _{0.1} MnSiO ₄	6.3132	5.3858	4.9749	169.15	—	实验 ^[17]
Li _{1.8} Na _{0.2} MnSiO ₄	6.3171	5.3796	4.9835	169.36	—	实验 ^[17]

3.2 态密度和导电性分析

为了提高锂离子电池充放电过程中的综合性能, 需要保证锂离子和电子在正负极材料中穿梭时, 材料具有较高的电子电导和离子电导. 图 2 分别列出了掺杂前后材料的总态密度图以及分波态密度图, 图中费米能级均为能量为零的位置, 阴影部分代表的是 Mn-3d 的态密度分布. 图 2(a) 为 Li₂MnSiO₄ 结构的态密度图, 主要是由 Mn-3d 和 O-2p 组成, 为了与后面掺杂的 Na 相比较, 图中给出了 Li-s 和 Li-p 的分布. 从图 2 中可以看出材料表现出强的铁磁性质, 因为体系中 Mn 离子是 +2 价态, 其价电子形成稳定的半满壳层 3d⁵ 排列, 电子处于高自旋态, 自旋向上轨道被 Mn-3d⁵ 全部占据,

且分布在 -5.1—0 eV 之间, 自旋向下的轨道全部为空带, 主要分布在 5.1—6.5 eV 之间, 计算得到 Mn 的磁矩均为 4.66 μ_B, 和其他计算结果 4.70 μ_B^[28], 4.28 μ_B^[5] 基本一致. O-2p 和 Li-s, p 态则主要占据着费米能级以下部分, 计算得到纯净的 Li₂MnSiO₄ 材料的禁带宽度为 3.28 eV, 和其他理论计算结果 3.40 eV 接近^[28]. 图 2 (b), (c) 和 (d) 分别代表掺杂后 Li_{2-x}Na_xMnSiO₄ (*x* = 0.125, 0.25, 0.5) 态密度图, 并且给出了掺杂原子 Na 的态密度分布情况. 由于 Li 和 Na 属于同一主族的元素, 具有相似的化学性质, 图 2 (a) 中 Li 离子的态密度分布和图 2 (b), (c) 及 (d) 中 Na⁺ 离子的态密度分布形态基本一致, 占据着费米能级附近价带顶的位置, 掺杂 Na⁺ 离子后, 导带底的能级向低能方向发生移动, 材料的

禁带宽度有所降低, 表明在 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 中掺杂 Na^+ 有利于材料导电性能的提升, 随着掺杂浓度的提升, Na^+ 离子的态密度占据逐渐增加, 禁带宽度逐

渐变窄, 分别为 3.23, 3.19 和 3.08 eV. 掺杂前后 Mn 的磁矩均为 $4.66\mu_B$, 说明 Mn 的铁磁性质不变, 价电子仍为 Mn-3d^5 .

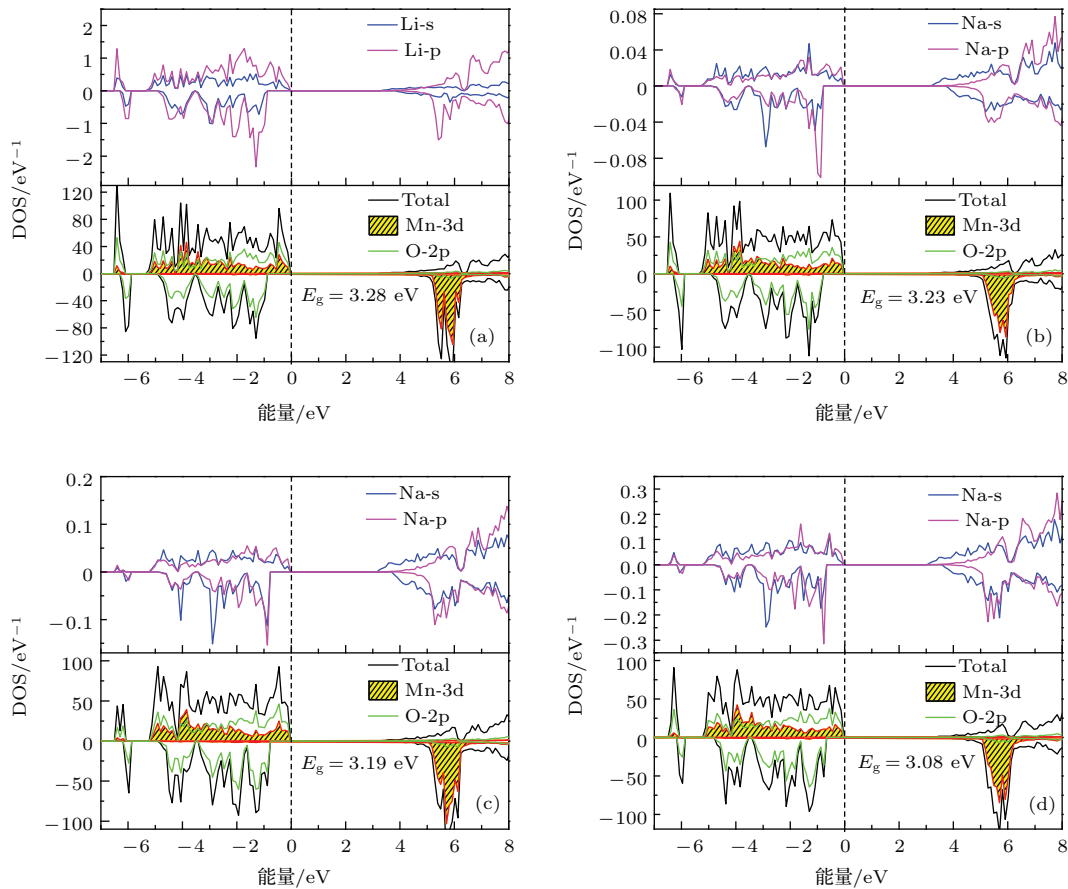


图 2 (网刊彩色) 掺杂前后的态密度图 (a) $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$; (b) $\text{Li}_{1.875}\text{Na}_{0.125}\text{MnSiO}_4$; (c) $\text{Li}_{1.750}\text{Na}_{0.250}\text{MnSiO}_4$; (d) $\text{Li}_{1.5}\text{Na}_{0.5}\text{MnSiO}_4$

Fig. 2. (color online) Density of states: (a) $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$; (b) $\text{Li}_{1.875}\text{Na}_{0.125}\text{MnSiO}_4$; (c) $\text{Li}_{1.750}\text{Na}_{0.250}\text{MnSiO}_4$; (d) $\text{Li}_{1.5}\text{Na}_{0.5}\text{MnSiO}_4$.

3.3 $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{MnSiO}_4$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.5$) 中 Li^+ 离子扩散研究

选取单个锂空位和 CI-NEB 方法模拟锂离子迁移过程, 对于未掺杂的 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 结构, 每个晶胞包括 31 个 Li^+ 离子和 1 个 Li^+ 空位, 选取图 1(a) 中 Pathway A, Pathway B, Pathway C 三条迁移路径. 图 3 给出了三种不同的路径上 Li^+ 离子的迁移过程以及跃迁势垒图, 为了计算结果的准确性, $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 晶体中 Li^+ 离子在每个路径上进行两次跃迁. 在 Pathway A 方向上(即图 3(a) 和图 3(b)), Li^+ 离子的跃迁距离分别为 3.57 和 3.52 Å, 对应的跃迁势垒为 0.61 和 0.64 eV. 在晶胞 b - c 轴形成的面上, 存在两条可能的路径: 在 Path-

way B 方向上(即图 3(c) 和图 3(d)), Li^+ 离子的跃迁距离分别为 4.29 和 4.12 Å, 对应的跃迁势垒为 0.57 和 0.59 eV; 在 Pathway C 方向上(即图 3(e) 和图 3(f)), Li^+ 离子的跃迁距离分别为 5.55 和 5.83 Å, 对应的跃迁势垒为 1.40 和 1.38 eV. 可以看出迁移路径 C 比 A, B 需要的跃迁势垒大一半以上, 由此可以看出锂离子在跃迁过程中只有路径 A 和 B 是可行的, 和其他文献 [16,20] 中相似结构考虑的迁移路径一致的. 将每条路径上势垒稍大的值作为最终的 Li^+ 离子跃迁势垒, 即在 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 结构中 Li^+ 离子在 Pathway A 和 Pathway B 方向的跃迁势垒分别为 0.64 和 0.59 eV. 表 2 列出了掺杂前后 $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{MnSiO}_4$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.5$) 体系和其他相似体系的 Li^+ 离子跃迁势垒值. 在 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$

表2 不同的体系中Li⁺离子的迁移势垒

Table 2. The activation barriers of Li_{2-x}Na_xMnSiO₄ (x = 0, 0.125, 0.25, 0.5) compared with other theoretical results.

结构	空间群	跃迁势垒/eV	方法	Ref.
Li ₂ MnSiO ₄	<i>Pmn</i> 21	0.64 ^A /0.59 ^B	VASP/CI-NEB	本文结果 ^a
Li _{1.875} Na _{0.125} MnSiO ₄	<i>Pmn</i> 21	0.48 ^A /0.63 ^B	VASP/CI-NEB	本文结果 ^a
Li _{1.750} Na _{0.250} MnSiO ₄	<i>Pmn</i> 21	0.55 ^A /0.68 ^B	VASP/CI-NEB	本文结果 ^a
Li _{1.5} Na _{0.5} MnSiO ₄	<i>Pmn</i> 21	0.52 ^A /0.64 ^B	VASP/CI-NEB	本文结果 ^a
Li ₂ CoSiO ₄	<i>Pmn</i> 21	0.74 ^A /0.72 ^B	VASP/NEB	文献[16] ^a
Li _{1.5} Na _{0.5} CoSiO ₄	<i>Pmn</i> 21	0.66 ^A /0.79 ^B	VASP/NEB	文献[16] ^a
Li ₂ MnSiO ₄	<i>Pn</i>	1.06/0.54/0.81/0.79	VASP/NEB	文献[19] ^a
Li ₂ MnSiO ₄	<i>Pn</i>	1.72/0.65/1.02/1.00	GULP	文献[20] ^b
Li ₂ MnSiO ₄	<i>Pmn</i> 21	1.13 ^A /1.03 ^B	GULP	文献[20] ^b

注: 其中 a 标注的代表计算过程中含有一个锂空位, b 标注的代表含有两个锂空位, A, B 代表 Pathway A 和 Pathway B.

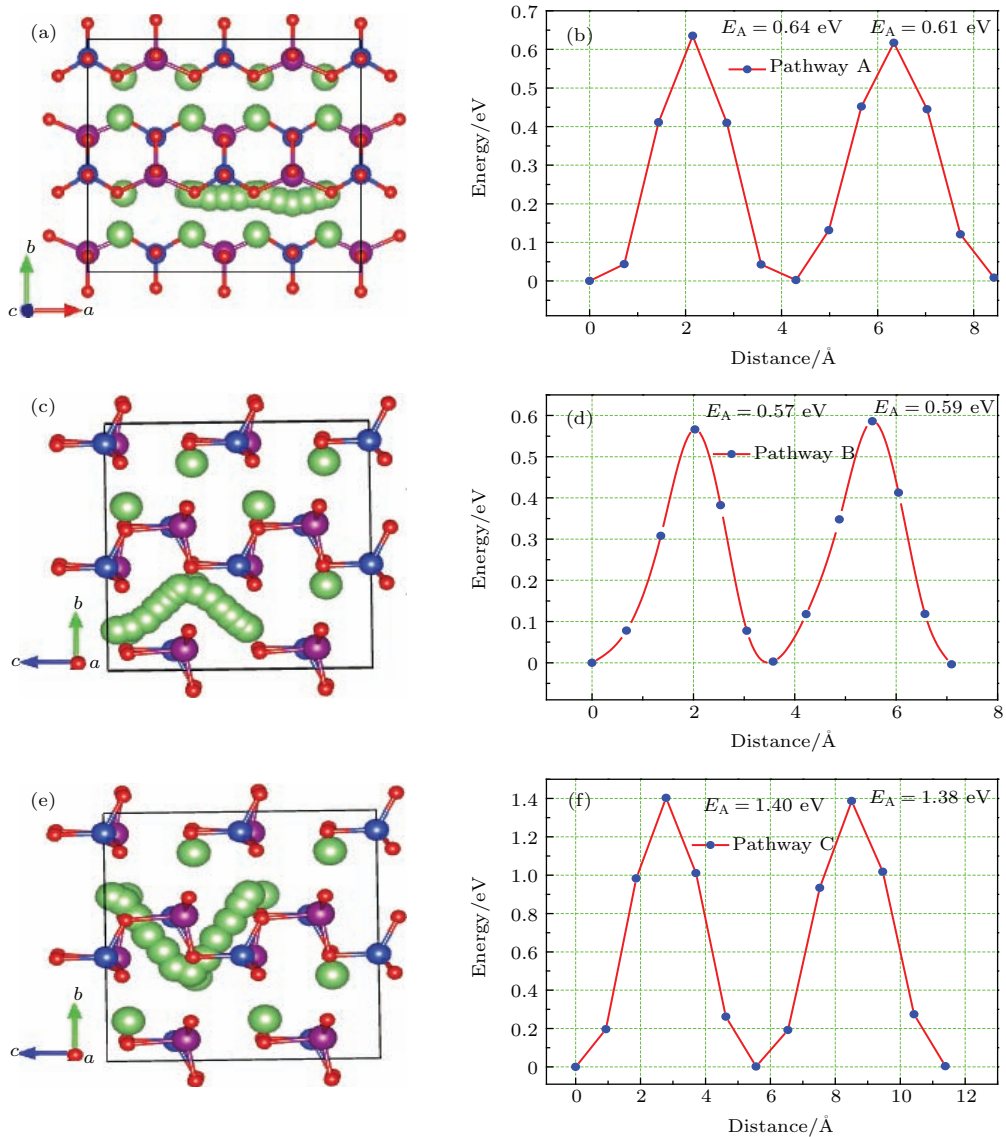


图3 (网刊彩色) Li₂MnSiO₄ 结构中沿着不同路径的 Li⁺ 离子迁移过程及跃迁势垒 (a), (b) 沿着 Pathway A 方向的迁移过程及跃迁势垒; (c), (d) 沿着 Pathway B 方向的迁移过程及跃迁势垒; (e), (f) 沿着 Pathway C 方向的迁移过程及跃迁势垒

Fig. 3. (color online) Li⁺ ion migration pathways and activation barriers: (a), (b) Along Pathway A; (c), (d) along pathway B; (e), (f) along pathway C.

结构中Li⁺离子跃迁势垒(0.64 eV, 0.59 eV)稍小于Li₂CoSiO₄晶体中的跃迁势垒(0.74 eV, 0.72 eV). 文献[20]中给出Li₂MnSiO₄结构中Li⁺离子跃迁势垒为1.13和1.03 eV, 与我们计算结果相差较大, 是因为文献[20]主要研究Li₂MnSiO₄晶体的缺陷特性, 采用了相邻两个锂空位的模型模拟Li⁺离子迁移, 而本文采用的是单个锂空位方法计算. 在空

位较少时, Li₂MnSiO₄晶体结构稳定性比较好, 不易发生形变[5,28], Li⁺离子容易发生迁移. 随着锂离子的脱出量的增加, 跃迁势垒逐渐增大. 因此在实验上[6]一次循环过程中, 随着锂离子脱出量的增加, 空位浓度增加, Li⁺离子的迁移势垒值增大, 锂离子的跃迁更加困难. 因此在充电过程中随着容量逐渐升高, 所需的脱嵌电压将逐渐升高.

表3 不同体系中迁移位置的Li—O键长
Table 3. Bond lengths of Li—O for the migration location.

键长/Å		Li ₂ MnSiO ₄	Li _{1.875} Na _{0.125} MnSiO ₄	Li _{1.75} Na _{0.25} MnSiO ₄	Li _{1.5} Na _{0.5} MnSiO ₄
Pathway A	IS	1.986	2.00	1.997	2.29
	FS	1.986	1.997	2.001	2.31
Pathway B	IS	1.986	1.984	1.977	1.968
	FS	1.986	1.997	2.010	2.030

掺杂Na⁺离子后, 由于Na⁺离子的半径为Li⁺离子半径的1.4倍, 因此掺杂后Li₂MnSiO₄的体积有所增加. 图4给出了掺杂后Li⁺离子的跃迁势垒图, 随着掺杂浓度的升高, 体系的晶格常数逐渐增加, Li⁺离子的迁移距离逐渐增大. 图4(a)是沿着Pathway A方向的迁移图, 不同浓度下Li_{2-x}Na_xMnSiO₄ (x = 0.125, 0.25, 0.5)的跃迁势垒分别为0.48, 0.55, 0.52 eV, 比未掺杂时的0.64 eV有了明显的降低, 说明掺杂后Pathway A方向的Li⁺离子迁移速率增加. 因为掺杂Na⁺离子以后, 引起Li—O键长变化, Li—O之间的相互作用也发生改变. 表3列出初态(IS)和末态(FS)迁移位置处的Li—O键长, 可以看出三种掺杂浓度下, 在Pathway A方向上Li—O键长均增加, 锂离子的扩散通道变宽, 离子间相互作用减弱, Li⁺离子更容易发生跃迁. 但是随着浓度的增加, 迁移位点处[LiO₄]四面体的形变加剧, 稳定性减弱, 使得x = 0.25时的跃迁势垒比x = 0.125时升高了0.07 eV, 在掺杂浓度x = 0.5时, 体积增加了5.25%, 在键长增加以及四面体形变共同的作用下, 使得跃迁势垒值处于x = 0.125和0.25之间.

键长变短, 从而使得锂离子跃迁阻力加剧, 迁移势垒变大. 浓度对其影响和Pathway A路径类似.

当Li⁺离子沿图4(b)的Pathway B方向迁移时, 跃迁势垒分别为0.63, 0.68和0.64 eV, 在Pathway B方向Li⁺离子迁移速率并未得到提升. 因为在这一路径上的初态位置处, 紧邻着Na⁺离子, Na—O的平均键长为2.185 Å, 掺入Li₂MnSiO₄以后, 使得掺杂位点近邻处的Li—O相互作用加强,

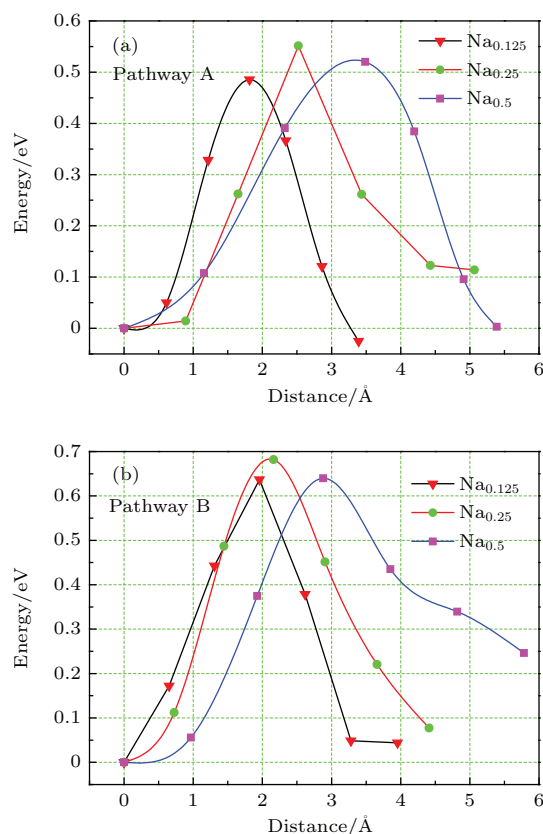


图4 (网刊彩色) Li_{2-x}Na_xMnSiO₄ (x = 0.125, 0.25, 0.5) 结构中Li⁺离子跃迁势垒 (a) 沿着 Pathway A 跃迁势垒图; (b) 沿着 Pathway B 跃迁势垒图

Fig. 4. (color online) Li⁺ ion migration barriers of Li_{2-x}Na_xMnSiO₄ (x = 0.125, 0.25, 0.5): (a) Along Pathway A; (b) along Pathway B.

从图4中还可以看出,对于同一条路径Li⁺空位位置的不同,体系的总能量则不尽相同, Li更易占据和Na近邻位置处,即Li—O键长较短的位置,此时结构更加稳定;对于未掺杂的Li₂MnSiO₄结构每个Li与周围O的相互作用相同,空位位置对结构的总能量并没有影响.因此, Li⁺离子跃迁势垒和其周围的结构有很大的关系,在外在条件相同情况下, Li⁺离子优先会选择跃迁势垒低的方向进行迁移, Na⁺离子的掺杂在一定程度上有利于Li₂MnSiO₄材料中锂离子的跃迁,且在本文所选定的浓度范围内, $x = 0.125$ 时迁移效果最佳.

4 结 论

本文建立了三种不同浓度的Na⁺离子替位掺杂Li⁺离子的Li_{2-x}Na_xMnSiO₄ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.5$)结构,在自旋极化状态下通过GGA+U的方法研究了掺杂前后的电子结构,结果表明:掺杂Na⁺离子以后, Li₂MnSiO₄的禁带宽度有所降低,由3.28 eV变为3.23, 3.19和3.08 eV,说明掺杂Na有利于体系电子电导率的提升,且掺杂浓度越大,体系的禁带宽度越窄.同时运用CI-NEB的方法,通过单个锂空位的方式,研究了Li⁺离子迁移过程.结果表明在Li₂MnSiO₄体系中Li⁺离子具有两条有效的迁移路径, Pathway A位于[100]晶向上的迁移, Pathway B在(1 0 0)晶面上形成的“之”字形路径,沿着这两条路径Li⁺离子的跃迁势垒分别为0.64和0.59 eV,掺杂Na⁺离子以后,增加了其近邻的Li—O之间的相互作用, Li—O键长变短,使得在Pathway B方向的迁移势垒增加. Pathway A路径上Li—O间距变大,迁移通道变宽,跃迁势垒分别降低至0.48, 0.52和0.55 eV,掺杂浓度 $x = 0.125$ 时,离子迁移效果最佳.由此可见,在Li₂MnSiO₄体系中掺杂Na⁺离子有利于提高其电子电导率和离子电导率.

参考文献

- [1] Nagaura T, Tozawa K 1990 *Prog. Batteries Sol. Cells* **9** 209
- [2] Xin X G, Shen J Q, Shi S Q 2012 *Chin. Phys. B* **21** 128202

- [3] Gummow R J, He Y 2014 *J. Power Sources* **253** 315
- [4] Guo Z F, Pan K, Wang X J 2016 *Chin. Phys. B* **25** 017801
- [5] Zhong G H, Li Y L, Yan P, Liu Z, Xie M H, Lin H Q 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 3693
- [6] Rangappa D, Murukanahally K D, Tomai T, Unemoto A, Honma I 2012 *Nano Lett.* **12** 1146
- [7] Dominko R, Bele M, Kokalj A, Gaberscek M, Jamnik J 2007 *J. Power Sources* **174** 457
- [8] Ellis B, Kan W H, Makahnouk W R M, Nazar L F 2007 *J. Mater. Chem.* **17** 3248
- [9] Huang X B, Li X, Wang H Y, Pan Z L, Qu M Z, Yu Z L 2010 *Electrochim. Acta* **55** 7362
- [10] Zhang S, Lin Z, Ji L W, Li Y, Xu G J, Xue L G, Li S, Lu Y, Toprakci O, Zhang X W 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 14661
- [11] Chen R Y, Heinzmann R, Mangold S, Chakravadhanula K, Hahn H, Indris S 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 884
- [12] Jia M Z, Wang H Y, Chen Y Z, Ma C L, Wang H 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 087101 (in Chinese) [嘉明珍, 王红艳, 陈元正, 马存良, 王辉 2015 物理学报 **64** 087101]
- [13] Kuganathan N, Islam M S 2009 *Chem. Mater.* **21** 5196
- [14] Ong S P, Chevrier V L, Hautier G, Jain A, Moore C, Kim S, Ma X H, Ceder G 2011 *Energy Environ. Sci.* **4** 3680
- [15] Wu S Q, Zhu Z Z, Yang Y, Hou Z F 2009 *T. Nonferr. Metal. Soc.* **19** 182
- [16] Zhang P, Li X D, Yu S, Wu S Q, Zhu Z Z, Yang Y 2013 *J. Electrochem. Soc.* **160** A658
- [17] Wang M, Yang M, Ma L Q, Shen X D 2015 *Chem. Phys. Lett.* **619** 39
- [18] Duncan H, Kondamreddy A, Mercier P H J, Page Y L, Abu-Lebdeh Y, Couillard M, Whitfield P S, Davidson I J 2011 *Chem. Mater.* **23** 5446
- [19] Zhang P, Xu Y X, Zheng F, Wu S Q, Yang Y, Zhu Z Z 2015 *Cryst. Eng. Comm.* **17** 2123
- [20] Fisher C A J, Kuganathan N, Islam M S 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 4207
- [21] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [22] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comp. Mater. Sci.* **6** 15
- [23] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [24] Anisimov V I, Zaanen J, Andersen O K 1991 *Phys. Rev. B* **44** 943
- [25] Henkelman G, Uberuaga B P, Jónsson H 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9901
- [26] Nyttén A, Abouimrane A, Armand M, Gustafsson T, Thomas J O 2005 *Electrochem. Commun.* **7** 156
- [27] Lee H, Park S D, Moon J, Lee H, Cho K, Cho M, Kim S Y 2014 *Chem. Mater.* **26** 3896
- [28] Wu S Q, Zhu Z Z, Yang Y, Hou Z F 2009 *Comp. Mater. Sci.* **44** 1243

Effect of Na substitution on the electronic structure and ion diffusion in $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ *

Jia Ming-Zhen¹⁾²⁾ Wang Hong-Yan^{1)2)†} Chen Yuan-Zheng^{1)2)‡} Ma Cun-Liang¹⁾

1) (School of Physical Science and Technology, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

2) (Key Laboratory of Advanced Technologies of Materials, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

(Received 4 November 2015; revised manuscript received 18 December 2015)

Abstract

With the developments of electric vehicles, the portable electronics and the large-scale storage systems, the research of the Li-ion rechargeable battery has focused on its high gravimetric and volumetric capacity. As a potential cathode, the $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ structure has been intensively studied, in which two lithium ions of per formula unit (f.u.) can be extracted, and it exhibits a high theoretical capacity of about 330 mAh/g. However the low intrinsic electron conductivity and the slow lithium diffusion prevent its further development. In this paper, we build three structures with different Na^+ doping concentrations in $Pmn21$ symmetric $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$, the electronic properties and Li^+ ion diffusion behavior are studied by using the first principle and considering the transition barrier of the Mn-3d. Within the GGA+ U scheme, the pure $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ structure is semiconducting with a large band gap (3.28 eV), which is primarily derived from Mn-3d and O-2p states. Because lithium and sodium ions in the same main group have similar chemical properties, all the doped $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{MnSiO}_4$ ($x = 0.125, 0.25, 0.5$) are still semiconducting with the analogous densities of state (DOSs) to the pure $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$, however the band gaps reduce to 3.23 eV, 3.19 eV and 3.08 eV, respectively. Thus Na^+ substitution can improve the electron conductivity. In $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$, the Li^+ ions have two major diffusion channels predicted by the climbing image-nudged elastic band (CI-NEB) method. Channel A is along the a -direction [100], and channel B is in the bc plane with a zigzag trajectory. In the migration process, each of all the structures has only one migration pathway of Li ions. In the doped structures, the volumes of the crystal structures are increased by 1.40%, 2.65% and 5.25% for $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{MnSiO}_4$ ($x = 0.125, 0.25, 0.5$), and thus enlarge the hopping distances. Along channel A, the longer Li—O bond makes the ionic diffusion channel wider, therefore $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{MnSiO}_4$ ($x = 0.125, 0.25, 0.5$) have lower activation barriers of 0.48, 0.52 and 0.55 eV than the pure $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ (0.64 eV). However, in channel B, the strong Li—O bonds increase the activation barriers of Li ion migration. When the doping concentration is $x = 0.125$, the Li^+ ion migration effect is strongest. For the Li^+ ion migration pathways, it is easier for Li ion to hop into the site near Na ion. It means that the crystal structures are stabler at the short Li—O bond site. Therefore, doping Na^+ ions would be a feasible method to improve the electron conductivity and Li^+ ion migration rate in $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ of $Pmn21$ phase.

Keywords: Li-ion battery, Na^+ doped, electronic structure, Li^+ ion diffuse, migration barrier

PACS: 71.15.-m, 71.20.-b, 82.56.Lz

DOI: 10.7498/aps.65.057101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11174237, 11404268), the Applied Science and Technology Project of Sichuan Province, China (Grant No. 2013JY0035), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant Nos. 2682014ZT30, 2682015QM04).

† Corresponding author. E-mail: hongyanw@home.swjtu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: cyz@calypso.org.cn