

二价金属元素掺杂对 LiCoO_2 体系 电子输运性质的影响*

金胜哲¹⁾²⁾ 黄祖飞¹⁾ 明星¹⁾ 王春忠¹⁾ 孟醒¹⁾ 陈岗^{1)†}

1) 吉林大学材料科学与工程学院材料科学系, 长春 130012)

2) 朝鲜金日成综合大学物理系, 平壤)

(2007 年 3 月 11 日收到, 2007 年 3 月 24 日收到修改稿)

为了解释 Ca 掺杂与 Mg 掺杂在影响锂离子二次电池正极材料 LiCoO_2 体系电子输运性质方面的不同效应, 采用基于密度泛函理论的第一性原理方法研究了该体系的电子结构. 计算结果表明, 虽然在 LiCoO_2 体系中用 Ca 或 Mg 替代 Co 都会在费米能级附近产生部分占据的受主带, 但两者对应的电子态都具有明显的局域化特征. 此外, 与 Mg 掺杂体系明显不同的是, Ca 掺杂体系的受主带与价带之间存在清晰的带隙. 这一带隙的存在正是 Ca 掺杂不能明显提高 LiCoO_2 体系电导率的主要原因. 此外, Ca^{2+} 与 Mg^{2+} 离子半径的较大差别也是造成这两个掺杂体系的电导率存在明显差异的一个重要因素.

关键词: LiCoO_2 , 电子输运性质, 第一性原理计算, 掺杂

PACC: 7280G, 7200, 7115A, 7155

1. 引 言

基于过渡金属氧化物 CoO_2 的层状材料在基础物理和技术应用两个方面都不断展现出丰富的性质而成为当前的研究热点之一. 例如, Na_xCoO_2 材料具有反常的高热电产率^[1], 而且该材料的水合物在温度低于 5 K 时会变成超导体^[2]; LiCoO_2 则是最先得到应用的, 也是目前市场占有率最高、综合性能最优的锂离子二次电池正极材料^[3-7]. 但是, 由于 LiCoO_2 电导率较低, 会在使用过程中产生安全隐患, 从而限制了锂离子二次电池的应用领域. 为了提高 LiCoO_2 体系的电化学性能, 人们尝试了将 Co 原子替换为一种或多种其他金属元素的掺杂方法^[7-10]. Tukamoto 等人^[10]发现, 在 LiCoO_2 中掺杂少量二价元素 Mg 就可以在不改变晶体结构的前提下使该材料的电导率提高约三个数量级, 他们认为, 掺杂的 Mg 占据了 LiCoO_2 晶格中的 Co 位置, 从而按照 $2\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{Co}^{4+}$ 的电荷平衡机理产生了 Co^{4+} 离子, 即空穴, 因此半导体 LiCoO_2 的电导率在 Mg 掺杂后能够大幅提

高. 但是, Tukamoto 等人的实验结果却同时表明, 与 Mg 同族的 Ca 元素掺杂几乎不能提高 LiCoO_2 的电导率. 那么, 为什么 Ca 与 Mg 的掺杂效应会有如此巨大的区别?

Tukamoto 等人的实验结果表明, LiCoO_2 体系的电导以电子电导为主, 即该材料的电导性质取决于电子在材料中的运动^[10]. 由于材料中电子运动的本质是电子在能带中分布状态的变化, 所以, 要从本质上解释 Ca 与 Mg 掺杂效应的区别, 必须把握住这两个体系在电子结构上的区别. 为此, 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法研究了 Ca 掺杂与 Mg 掺杂对 LiCoO_2 电子结构的影响, 以期找到 Ca 掺杂与 Mg 掺杂体系的电导率存在巨大差别的主要原因, 并更深入地理解空穴掺杂 LiCoO_2 体系的电导机理. 已有的文献报道已经证明了第一性原理计算方法在研究 LiCoO_2 等正极材料时的有效性^[11-17]. 此外, 与实验方法相比, 第一性原理计算方法可以独立控制影响材料电子结构的各种因素, 如化学组分、晶体结构、掺杂元素在晶格上的位置等, 有助于找到影响材料性质的本质原因.

* 国家重点基础研究发展计划(973)项目(批准号: 2002CB211802)和教育部科学技术研究重大项目(批准号: 10411)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: gchen@jlu.edu.cn

2. 计算方法

计算时使用的程序包是在 Accelrys 公司 Materials Studio 4.0 软件平台上集成的 CASTEP 模块. 本文在局域密度近似下采用超软赝势平面波法计算了 LiCoO_2 在纯相、 $1/12 \text{ Mg}$ 掺杂与 $1/12 \text{ Ca}$ 掺杂这三种化学组分下的电子结构. 结构模型的构建方法、计算参数的具体设置及计算步骤详见文献 [11—13].

3. 计算结果与讨论

图 1 是未掺杂 LiCoO_2 体系在费米能级 (E_F , 统一设定为 0 eV) 附近的电子结构. 为了与掺杂体系的电子结构进行直接比较, 计算中采用的结构模型为 $2a \times 2b \times 1c$ 超晶胞. 图 1 显示能量最高的满带(价带)与能量最低的空带(导带)间存在清晰的带隙, 说明未掺杂 LiCoO_2 体系是典型的能带绝缘体, 这与 Ceder 等人的研究报道^[14,15]相一致.

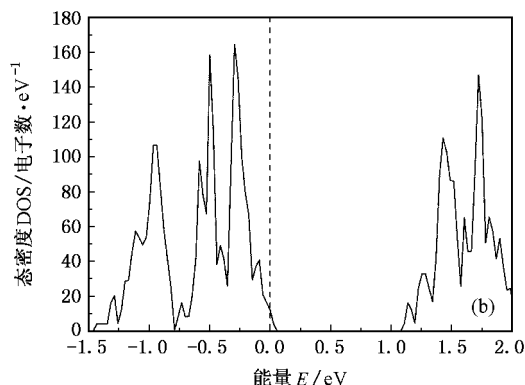
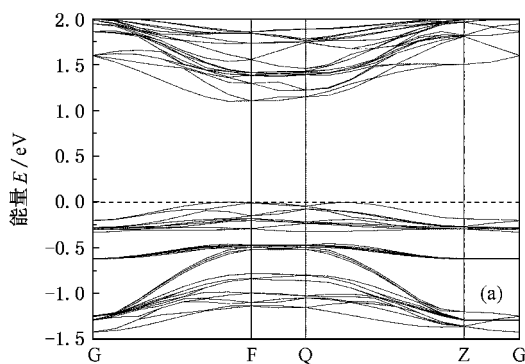


图 1 未掺杂 LiCoO_2 体系的电子结构 (a)能带 (b)总态密度 (TDOS)

图 2 是 Ca 掺杂 LiCoO_2 体系的能带与态密度图. 与未掺杂体系的电子结构(图 1)相比可发现如下明显区别: Ca 掺杂在费米能及附近引入了一个部分占据的“受主带”(acceptor band). 为了揭示这一“受主带”的本质, 我们研究了该体系的总态密度 (TDOS) 与部分态密度 (PDOS), 如图 2(b)所示. 可见“受主态”主要由 p 态和 d 态构成, 即 Ca 掺杂产生的“受主态”主要来源于 $\text{O}-2p$ 和 $\text{Co}-3d$ 轨道.

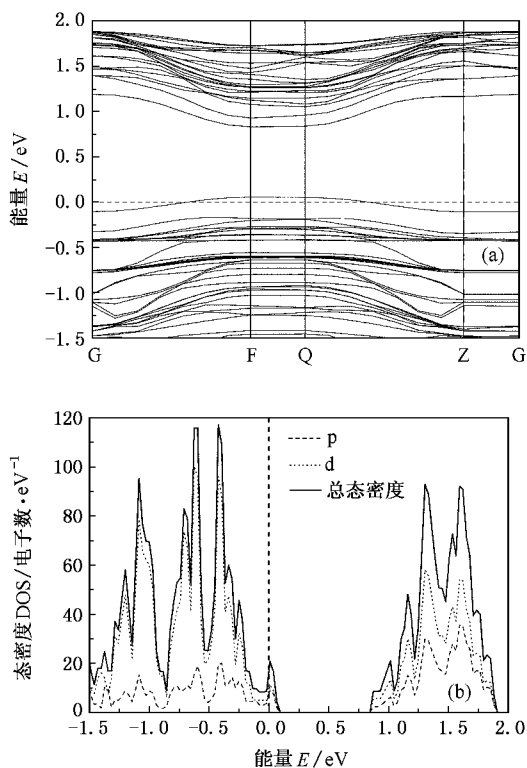


图 2 Ca 掺杂 LiCoO_2 体系的电子结构 (a)能带 (b)TDOS 与 PDOS

为了更直观地理解 Ca 掺杂 LiCoO_2 体系的电子结构, 我们在图 3 中给出了过 $[\text{CaO}_6]$ 八面体赤道面的电子密度差图, 它反映了该体系中各原子在化学成键后的电子密度变化. 从图 3 可以发现以下主要特点: 首先, 距 Ca 原子最近邻 Co 原子的电子密度比次近邻 Co 原子的电子密度明显减少, 说明最近邻 Co 原子失去了更多的电子, 这与二价元素 Ca 掺杂会产生四价 Co 离子的化学观点定性一致; 其次, 距 Ca 原子最近邻 O 原子的电子密度明显比次近邻 O 原子的多, 这意味着 Ca 掺杂导致部分电子从最近邻 Co 原子迁移到了最近邻 O 原子上, 使 O 的离子化程度显著增强, 更接近满壳层结构; 最后, 由于未掺杂体系的电子密度差图(未显示)与图 3 中远离 Ca 原

子区域显示的相同,说明掺杂在体系中造成的电子密度变化主要发生在 Ca 杂质及其最近邻的 O 和 Co 原子上,也就是说, Ca 掺杂造成的空穴态具有很强的

的局域化特征,这与很窄的杂质带宽度(约为 0.15 eV,见图 2)所揭示出的信息一致.

由于 Ca 掺杂造成的空穴态具有很强的局域化

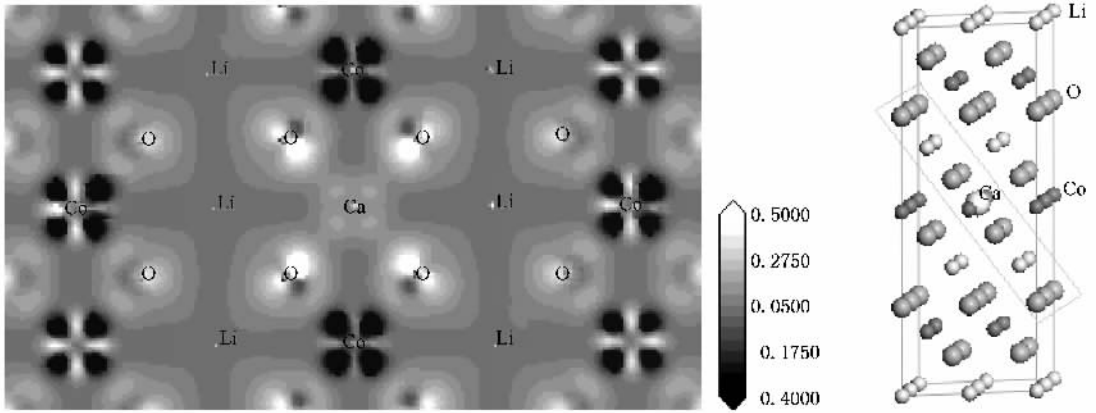


图 3 Ca 掺杂 LiCoO₂ 体系的电子密度差图

特征,因此在有限温度下,杂质带中激发到空态的电子与伴随而来的空穴都不能自由流动,只能采用跳跃机理(hopping mechanism)参加导电过程. Kushida 等人的近期实验结果已经证明 LiCoO₂ 体系的电导机理确为变程跳跃(variable range hopping 或称为 Mott-type hopping)^[18]. 跳跃是电子借助于声子而从一个定域态转变到另一个定域态的量子力学隧穿过程^[19]. 根据 Mott 理论,在一定的温度 T 下变程跳跃的电导率可表示为

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-B/T^{1/4}), \quad (1)$$

式中

$$B \approx 2 \left[\frac{\alpha^3}{k_B N(E_F)} \right]^{1/4}, \quad (2)$$

其中 α 为局域化长度的倒数, $N(E_F)$ 为费米能级上的电子态密度^[19]. 由此可知 $N(E_F)$ 越小,材料的跳跃电导率越小. 由图 2(b)可知, Ca 掺杂体系的 $N(E_F)$ 确实很小,这与 Ca 掺杂几乎不能提高材料电导率的实验事实一致.

不过,尽管 Mg 掺杂体系同样会在费米能级附近产生‘受主带’(见图 4(b)). Mg 掺杂体系的更详细的电子结构可参考文献 [11, 13],而且对应的杂质态也具有较强的局域性,但实验结果却表明 Mg 掺杂能显著提高材料的电导率. 这说明 Ca 掺杂与 Mg 掺杂在影响 LiCoO₂ 体系电导率方面还存在杂质带以外的其他重要机理.

为了找出这一机理,我们进一步对比研究了这两个体系在 E_F 附近的能带结构(见图 4). 结果发

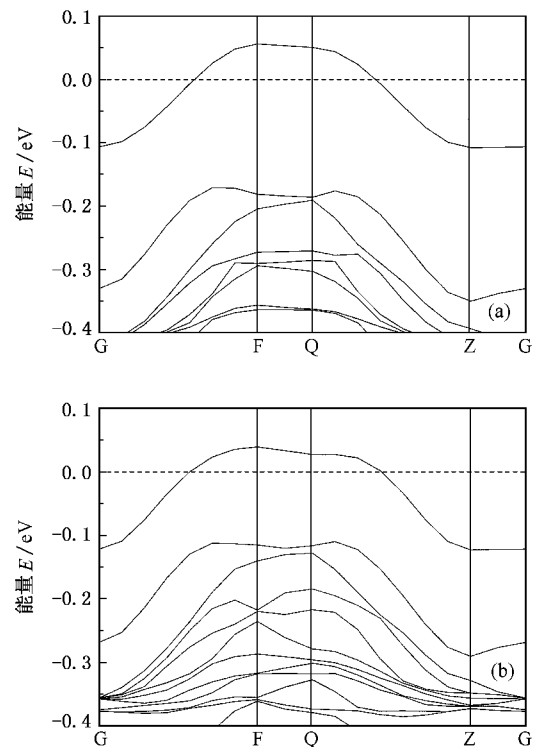


图 4 Ca 掺杂(a)与 Mg 掺杂(b) LiCoO₂ 体系的能带结构对比图

现在 Ca 掺杂体系的能带中,杂质带与价带完全分离,两者之间存在约 0.07 eV 的清晰带隙;而在 Mg 掺杂体系中,杂质带与价带却有部分重叠. 与局域化程度很高、同时态密度很小的杂质态不同,价带的态密度要大得多,因此在价带中产生的空穴发生跳跃式运输的概率,即对材料电导率的贡献要远比杂质带中的空穴大. Ca 掺杂体系中存在的带隙意味着电

子从价带激发到杂质带而产生空穴态时需要很大的热激发能量(0.07 eV,相当于 812 K,远高于室温 300 K).也就是说,与 Mg 掺杂体系相比,在 Ca 掺杂体系的价带中产生空穴显得非常困难.这就是 Mg 掺杂能显著提高 LiCoO_2 体系的电导率,而 Ca 掺杂却不能的主要原因.需要指出的是,在二价元素掺杂的 LiCoO_2 体系中,在价带中产生的空穴与电子一样,只能通过跳跃机理参加导电过程,因此与典型的空穴掺杂半导体(例如 B 掺杂 Si 体系)的自由载流子导电机理相比具有本质的区别.

此外, Ca^{2+} (半径为 0.100 nm)与 Mg^{2+} (半径为 0.072 nm)^[20]在离子半径大小上的较大差别也可能导致不同的掺杂效应. Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的离子半径分别比 Co^{3+} (半径为 0.053 nm)^[20]的大 89%与 36%.因此, Ca^{2+} 与 Co^{3+} 在离子半径上的巨大差异使得只有少量的 Ca^{2+} 能替代 Co^{3+} 的位置,即 Ca 掺杂只能在体系的电子结构中产生很少的空穴态;相对地, Mg 掺杂的固溶度则会比 Ca 掺杂的大很多.这与掺杂比例为 5%时 Mg 掺杂产物为纯相而 Ca 掺杂产物则存在较多 CaO 杂质相的实验事实相一致^[10].能占据 Co

位置的 Ca 很少,意味着掺杂造成的杂质态密度与 $N(E_F)$ 都很小,因此材料的电导率自然不会有明显的提高.

4. 结 论

基于密度泛函理论的第一性原理计算结果表明, Ca 掺杂与 Mg 掺杂都会在 LiCoO_2 体系的价带顶附近产生部分占据的杂质带.这一杂质态具有较强的局域化特征,而且态密度很小,说明杂质带本身产生的载流子对材料电导率的贡献不大.因此,为了显著提高电导率,还必须在态密度很大的价带内产生空穴.但与 Mg 掺杂体系不同, Ca 掺杂体系的杂质带与价带之间具有清晰的带隙,这种电子结构上的区别正是导致 Ca 掺杂不能像 Mg 掺杂那样显著提高材料电导率的主要原因.此外, Ca^{2+} 与 Co^{3+} 在离子半径上的巨大差异限制了 Ca 掺杂的固溶度,结果只能产生很小的杂质态密度,这同样不利于材料电导率的提高.

- [1] Terasaki I, Sasago Y, Uchinokura K 1997 *Phys. Rev. B* **56** 12685
- [2] Takada K, Hakurai H, Takayama-Muromachi E, Izumi F, Dilanian R A, Sasaki T 2003 *Nature* **422** 53
- [3] Mizushima K, Jones P C, Wiseman P J, Goodenough J B 1980 *Mater. Res. Bull.* **15** 783
- [4] Nagaura T, Tozawa K 1990 *Prog. Batt. Solar Cells* **9** 209
- [5] Antaya M, Dahn J R, Preston J S, Rossen E, Reimers J N 1993 *J. Electrochem. Soc.* **140** 575
- [6] Wang B, Bates J B, Hart F X, Sales B C, Zuhr R A, Robertson J D 1996 *J. Electrochem. Soc.* **143** 3203
- [7] Jin Y, Lin P, Chen C H 2006 *Solid State Ionics* **177** 317
- [8] Hao W J, Li C, Wei Y J, Chen G, 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]
- [9] Ceder G, Chiang Y-M, Sadoway D R, Aydinol M K, Jang Y-I, Huang B 1998 *Nature* **392** 694
- [10] Tukamoto H, West A R 1997 *J. Electrochem. Soc.* **144** 3164
- [11] Xu X G, Wei Y J, Meng X, Wang C Z, Huang Z F, 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]
- [12] Xu X G, Wang C Z, Liu W, Meng X, Sun Y, Chen G 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 313 (in Chinese) [徐晓光, 王春忠, 刘 伟, 孟醒, 孙 源, 陈 岗 2005 物理学报 **54** 313]
- [13] Xu X G, Li C, Li J X, Kolb U, Wu F, Chen G 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 11648
- [14] Aydinol M K, Ceder G 1997 *J. Electrochem. Soc.* **144** 3832
- [15] Aydinol M K, Kohan A F, Ceder G, Cho K, Joannopolous J 1997 *Phys. Rev. B* **56** 1354
- [16] Ceder G, Aydinol M K, Kohan A F 1997 *Comp. Mater. Sci.* **8** 161
- [17] Marianetti C A, Kotliar G, Ceder G 2004 *Nature Materials* **3** 627
- [18] Kushida K, Kuriyama K 2004 *Solid State Commun.* **129** 525
- [19] Li Z Z 2003 *Solid State Theory* (2nd ed.) (Beijing: Advanced Education Press) p512 (in Chinese) [李正中 2003 固体理论(第二版)北京:高等教育出版社,第 512 页]
- [20] Shannon R D, Prewitt C T 1969 *Acta Cryst. B* **25** 925 (With Corrections in 1970 *Ibid.* **B 26** 1046)

Effect of bivalent metal element doping on the electronic transport properties of LiCoO_2 *

Kim Sung-Chol^{1,2)} Huang Zu-Fei¹⁾ Ming Xing¹⁾

Wang Chun-Zhong¹⁾ Meng Xing¹⁾ Chen Gang^{1)†}

¹ *Department of Materials Science, College of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China*

² *Department of Physics, Kim Il Sung University, Pyongyang, D. P. R. Korea*

(Received 11 March 2007; revised manuscript received 24 March 2007)

Abstract

In order to understand the different effects of Ca and Mg doping on the electronic transport properties of LiCoO_2 , which is the primary cathode material in Li-ion secondary batteries, the electronic structures of the relevant systems are studied with the *ab initio* method based on the density-functional theory. It is found that both Ca and Mg partial substitution for Co in LiCoO_2 crystal will give rise to partially occupied acceptor band near the Fermi level, but these bands are substantially localized. Moreover, Ca-doped system has a clear energy gap between the acceptor band and the valence band, whereas for the Mg-doped system there isn't such a gap. It's believed that the existence of this gap is the main factor resulting in the non-significant increase of the electronic conductivity in the Ca-doped LiCoO_2 . In addition, the remarkable distinction in the ionic radii of Ca^{2+} and Mg^{2+} can also induce noticeably different effects on the electronic conductivities.

Keywords : LiCoO_2 , electronic transport properties, *ab initio* calculations, doping

PACC : 7280G, 7200, 7115A, 7155

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2002CB211802) and the Foundation for Key Program of Ministry of Education, China (Grant No. 10411).

† Corresponding author. E-mail: gchen@jlu.edu.cn