锂离子电池富锂锰基三元材料中氧空位簇的形成: 第一原理计算*

史晓红[1)] 侯滨朋[1)] 李祇烁[1)] 陈京金[1)] 师小文[2)] 朱梓忠[1)†]

1) (厦门大学物理科学与技术学院, 厦门 361005)

2) (鸿之微科技 (上海) 股份有限公司, 上海 200120)

(2022 年 12 月 3 日收到; 2023 年 1 月 5 日收到修改稿)

采用第一原理方法计算了两种不同镍含量的锂离子电池富锂锰基三元正极材料 $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$ (空间群为 $R\bar{3}m$) 和 $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ (空间群为 $C2/m$) 中氧空位簇的形成能. 结果表明, 含镍量较少的 $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ 正极材料中氧空位簇的形成能总是高于含镍量较多的 $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$ 材料中的氧空位簇形成能, 这说明含镍量较高的正极材料中氧空位簇更容易形成. 无论是含镍量较高的富锂锰基材料, 还是含镍量较少的同类材料, 过渡金属边上的氧空位簇的形成能总是大于锂离子附近空位簇的形成能, 说明氧的脱去更趋向于在 Li 离子附近发生. 较低的温度和较高的氧分压会使氧空位簇的形成能增加, 从而抑制氧空位簇的形成. 此外, 还计算了空位簇边上的过渡金属原子被其它过渡金属原子 (Ti 和 Mo) 替位后的氧空位簇形成能. 结果表明, 除了 $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$ 材料中双氧空位 $V_{2O\text{-}Li}$ 附近的 Ni 元素被 Ti 替位外, 其余情况下过渡金属 Ni 和 Mn 分别被 Ti 或 Mo 替位后均能够增大 $V_{nO\text{-}Li}$ 空位簇的形成能, 故替位点缺陷的掺杂有抑制氧的损失和提高材料的结构稳定性的作用.

关键词: 富锂锰基三元材料, 氧空位簇, 形成能, 第一性原理计算

PACS: 82.47.Aa, 82.45.Fk, 61.72.–y, 82.20.Wt **DOI:** 10.7498/aps.72.20222300

1 引 言

制约锂离子电池容量的主要因素为正极材料[1,2]. 传统的锂离子电池正极材料, 如 $LiCoO_2$, $LiFePO_4$ 等实际容量均小于 200 mA·h·g^{-1} [3,4]. 富锂锰基三元材料是一种很有前景的锂离子电池正极材料, 它不仅有高的能量密度, 还兼具成本低和毒性小等优点[5]. 三元富锂锰基材料的通式可写成 $xLi_2MnO_3\cdot(1–x)\ LiMO_2$ (M 为过渡金属), 它可以看成是空间群为 $C2/m$ 的单斜相 Li_2MnO_3 和空间群为 $R\bar{3}m$ 的层状六方相 $LiMO_2$ 的固溶体. 富锂锰基材料虽然因优异的容量而备受关注, 但其析氧、安全性、容量衰减等问题一直困扰着人们, 其中容量衰减与氧气的释放有很大关系[6–8]. 氧空位缺陷是过渡金属层状氧化物正极材料中最常见的缺陷之一, 所以理解材料中的氧空位形成非常重要. 氧空位的存在以及氧空位的扩散可能会明显地影响电极材料的电化学性能[9–11], 合理地控制氧空位缺陷能调节材料的一些重要性质.

氧空位的形成取决于材料本身以及工作环境. 理论上, 材料中氧气的释放取决于氧空位 (包括单空位, 双空位和空位簇等) 的形成能. 我们已经对空间群为 $C2/m$ 的富锂锰基三元正极材料 $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ 中单氧空位的形成进行了研究[12]. 在这里, 对氧空位簇 (定义为大于一个氧空

* 国家重点研发计划 (批准号: 2016YFA0202601) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zzhu@xmu.edu.cn

© 2023 中国物理学会 Chinese Physical Society

位的体系) 的形成进行了第一原理的理论计算. 本文研究两种不同镍含量的富锂锰基材料 $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$ (空间群为 $R3m$) 和 $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ (空间群为 $C2/m$) 中氧空位簇的形成能. 计算结果发现, 在这两种材料中, 氧的脱去更趋向于在锂离子附近发生, 同时氧空位簇边上的锂离子也趋向于伴随着氧被同时脱去. 另外, 无论空位簇发生在锂离子周围还是发生在过渡金属边上, 含镍量较少的 $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ 三元材料中氧空位簇的形成能总是高于含镍量较多的 $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$ 正极材料中氧空位簇的形成能, 说明了含镍量较高的三元材料中氧空位簇更容易形成. 对氧空位簇的形成能随温度和氧分压的变化关系的计算显示, 较高的温度和较低的氧分压使得氧空位簇的形成能降低. 最后, 还计算了上述两种三元材料中用 Mo 和 Ti 原子替位 $V_{nO\text{-}Li}$ 空位簇 (即 $V_{2O\text{-}Li}$, $V_{3O\text{-}Li}$, $V_{4O\text{-}Li}$) 边上的 Ni 和 Mn 之后对 $V_{nO\text{-}Li}$ 空位簇形成能的影响, 说明了用金属原子替位材料中的过渡金属 Ni 或 Mn 原子可能起到抑制氧气释放的作用. 本文的研究有助于理解富锂锰基三元正极材料中氧空位的形成, 可以为实验上控制氧空位缺陷的形成提供理论帮助.

2 计算方法

本文的计算使用的是基于密度泛函理论、原子轨道基和赝势的理论框架, 在实空间中求解 Kohn-Sham 方程, 其计算程序包为 RESCU (Real space Electronic Structure CalcUlator [13]). 交换关联泛函选取的是广义梯度近似 (GGA) 下的 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE) 泛函 [14]. 布里渊区的积分采用了 Monkhorst-Pack 特殊 k 点取样方法 [15], k-点网格为 $2\times2\times2$. 整个计算都考虑了电子的自旋极化效应. 材料的晶格常数和原子位置都进行了充分的优化. 为了考虑三元正极材料中过渡金属 d-电子具有局域性的特点, 采用了 GGA+U 方法. 在参考了相关文献之后, 不同过渡金属的 U 值分别取为: $U=$ 6.0 eV (Ni), 5.0 eV (Co), 5.0 eV(Mn) , 3.5 eV (Mo), 4.0 eV (Fe), 4.2 eV (Ti) [16–19].

3 结果与讨论

3.1 $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$ 和 $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ 的晶体结构

空间群为 $R\bar{3}m$ 的 $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$ 三元材料的晶体结构如图 1(a) 所示, 其中过渡金属 (TM = Ni, Co, Mn) 分别与 6 个氧形成八面体结构. 理论模拟时使用的原胞中的原子数分别是 $Li_{29}Ni_8Co_1Mn_{10}O_{48}$, 它等价于模拟了一个 $Li_{1.208}Ni_{0.333}Co_{0.042}Mn_{0.417}O_2$ 的三元材料. 在构建模型时, 为了保持结构是 $R\bar{3}m$ 空间群, 我们从空间群为 $R\bar{3}m$的 $LiCoO_2$ 材料出发, 将 24 倍分子式的 $LiCoO_2$ 中的 23 个 Co 替换为 5 个 Li, 8 个 Ni 和 10 个 Mn(单位原胞含 96 个原子). 计算了不同的替换情况, 选取它们中能量最低的结构, 结构的计算经过充分弛豫优化, 得到稳定的结构. 虽然这样并不能完整地考虑所有的结构可能性, 但是是一种合理的可计算的方式. 得到的材料的理论晶格常数

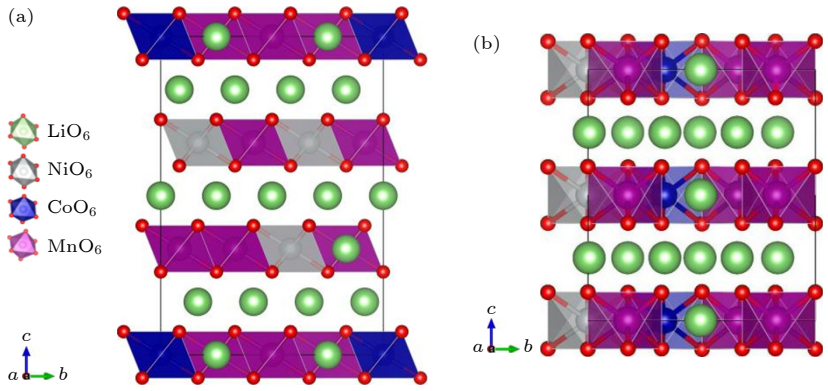

图 1 两种富锂锰基三元正极材料的结构对比 (a) $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$ 的晶体结构图; (b) $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ 的晶体结构图. 不同颜色的八面体分别表示: NiO_6 灰色、CoO_6 蓝色、MnO_6 紫色. 氧为红色小球, 锂为绿色的球

Fig. 1. Comparison of the structures for two Li-rich Mn-based ternary cathode materials. Crystal structures of (a) $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$ and (b) $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$. The octahedra are denoted by different colors: NiO_6 gray, CoO_6 blue, and MnO_6 purple. Oxygen is given by red balls, lithium is shown by green balls.

为 a = 2.89 Å, c = 14.30Å, 这与实验晶格常数 a = 2.87 Å, c = 14.27 Å 是非常符合的[20]. 用 2×1×1 的超原胞来计算 $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$ 中的氧空位形成能. 从超原胞中去除一个氧原子时, 氧空位间的最小距离为 11.49 Å. 图 1(b) 显示的是空间群为 $C2/m$ 的$Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ 三元材料的晶体结构[12], 这个结构的组分可以对应准确的结构模型 (最小对应 6 倍分子式. 单位原胞含个 24 个原子). 其理论晶格常数为 a = 5.0 Å, b = 8.70 Å, c = 5.07 Å. 这些晶格常数与 Nakamura 等[21] 得到的空间群为 $C2/m$ 的 $Li_{1.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}O_2$ 三元材料的实验值 (a = 4.94 Å, b = 8.55 Å, c = 5.03 Å) 符合较好. 氧空位的计算时使用了 2×1×2 的超原胞. 当从超胞中取出一个氧原子形成空位时, 氧空位间的最小距离为 8.71 Å.

3.2 富锂锰基三元材料中氧空位簇的形成能

富锂锰基三元材料中氧气的释放与材料中氧空位的形成能直接相关. 晶体中带电荷量为 q 的氧空位的形成能 $E_f(O^q)$ 可以根据以下公式来计算[22]:

$$E_f(O^q) = E(O^q) - E(0) + \Delta n\mu_o + q(E_{VBM} + \varepsilon_F), \quad (1)$$

其中 $E(O^q)$ 是带电荷 q 的氧空位簇的原胞能量; $E(0)$ 为完整晶体的原胞能量 (即没有空位); Δn 表示从完整晶体中移除的氧的数量; ε_F 是费米能级; E_{VBM} 表示价带顶, 在这里被取为能量参考点 (即 E_{VBM} = 0). 由于本文只计算中性氧空位簇, 因此 q = 0, 氧空位簇的形成能与费米能无关. 在 (1) 式中, μ_O 是 O 原子的化学势, 计算氧化学势 μ_O 的公式如下[23]:

$$\mu_O(P,T) = \mu_O(P_0,T_0) + \mu_O(P_1,T) + \frac{1}{2}k_B T \ln\left(\frac{P}{P_1}\right), \quad (2)$$

其中 $\mu_O(P_0,T_0)$ 表示零压 (P_0 = 0) 和零温度 (T_0 = 0) 下的氧化学势, 它由 DFT 计算得到, 取为一个孤立的 O_2 分子总能量的一半; (2) 式中的第二项, $\mu_O(P_1,T)$ 来源于实验数据[24], 表示在 P_1 (其中取 $P_1 = 1.01\times10^5$ Pa) 下, 温度对氧化学势的贡献; (2) 式中的第三项, 表示氧分压对氧的化学势 $\mu_O(P,\ T)$ 的贡献; k_B 是玻尔兹曼常数.

在讨论三元材料中氧空位簇的形成能之前, 计算了上述两种富锂锰基材料中单氧空位的形成能 (不考虑温度和氧分压). 在 $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$ 中, 氧存在八种不等价的氧空位, 使用方程 (1) 计算所得的八种不等价的中性氧空位的形成能如表 1, 氧空位形成能的最小值为 2.0 eV, 形成能的最大值4.43 eV. 在$Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ 材料中, 氧存在四种不等价的氧空位 (见表 1), 氧空位形成能的最小值为 2.3 eV, 最大值 3.2 eV[12]. 对比 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$ 材料中的单氧空位形成能 (它们分别是 4.11 eV 和 1.08 eV[25]), 可以发现, $LiNiO_2$ 中的氧空位形成能是很小的, 最容易形成氧空位.

在单氧空位研究的基础上, 我们来讨论两种三元材料中氧空位簇 (本文中, 即定义为大于一个氧空位的聚合体) 的形成能. 将考虑氧空位簇形成的两种方式, 第一种是氧空位簇发生在过渡金属原子的边上 (也即, 脱掉的氧是在过渡金属周围而且是处在过渡金属层之内的氧), 在此计算了过渡金属边上双氧空位 (V_{2O})、三氧空位 (V_{3O}) 和四氧空位 (V_{4O}) 的形成能. 另一种情况是氧空位簇发生在锂离子的附近 (这一情况下面再细述).

利用 (1) 式, 首先计算了零温零压下中性氧空位簇的形成能. (1) 式计算的是Δn 个氧被同时脱去的情况. 图 2(a) 为 $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$ 和 $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ 材料中过渡金属边上的双氧空位 (V_{2O})、三氧空位 (V_{3O}) 和四氧空位簇 (V_{4O}) 的形成能. 从图 2(a) 中可以看出, 随着脱去的氧数量的增多 (即空位的增大), 正如预测的那样, 由过渡金属元素边上的氧构成的氧空位簇的形成能是增大的. 含镍量较少的 $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ 正极材料中氧空位簇的形成能总是高于含镍量较高的 $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$ 正极材料中的氧空位簇的形成能. 这说明了, 含镍量较高的正极材料中氧空位簇更容易形成. 图 2(a) 还给出了氧空位族中的氧空位被一个一个分别脱去时的氧空位族

表 1 $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$ 和 $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ 三元材料中不等价单氧空位的形成能

Table 1. Formation energy of a single oxygen vacancy in $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$ and $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ ternary materials.

单个氧空位的形成能 /eV											
$Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$								$Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$			
V_{O1}	V_{O2}	V_{O3}	V_{O4}	V_{O5}	V_{O6}	V_{O7}	V_{O8}	V_{O1}	V_{O2}	V_{O3}	V_{O4}
2.0	3.31	2.17	4.43	4.15	3.03	2.86	4.27	2.3	2.80	3.12	3.20

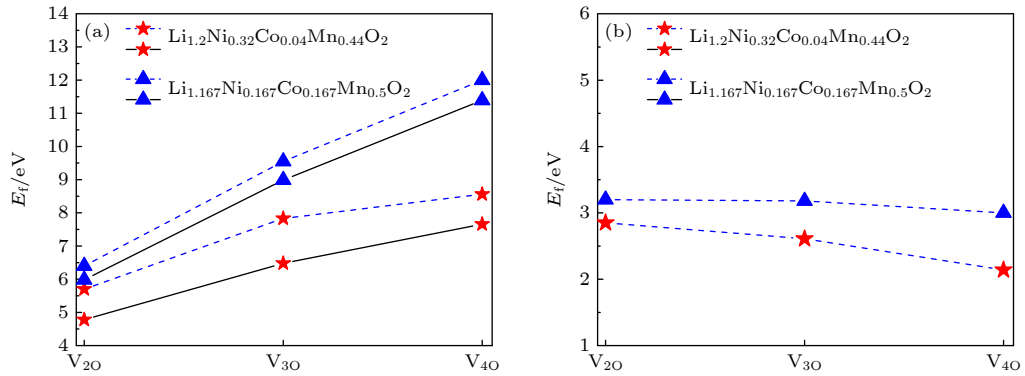

图 2 两种三元材料中 (a) 双空位、三空位和四空位 (V_{2O}, V_{3O} 和 V_{4O}) 的形成能. 虚线表示同时拿掉 n 个氧的空位族形成能, 实线表示分别一个一个拿掉氧的空位族形成能; (b) 双空位、三空位和四空位平均到形成一个氧空位的形成能

Fig. 2. Formation energies of oxygen of (a) bivacancy, trivacancy and quadruvacancy (V_{2O}, V_{3O} and V_{4O}) in two materials. The dashed line represents the vacancy formation energy of n oxygens detached at the same time, and the solid line represents the formation energy of oxygen detached one by one. (b) The formation energies of the double, triple and quadruple vacancy averaged to a single oxygen.

的形成能. 分别脱去单个氧的计算是这样进行的: 拿掉一个氧元素, 对晶格进行驰豫, 再拿掉一个氧原子, 再进行晶格的驰豫…… n 个氧空位的情况就如此进行 n 次的计算 (计算结果列在表 2 中). 与同时脱去 n 个氧的氧空位族的形成能相比, 图 2(a) 显示, 无论是哪个材料 (所讨论的两个材料), 氧空位被一个一个分别脱去时的氧空位族形成能总是小于氧空位族中的氧被同时脱去的形成能, 这与预计的结果是一致的.

图 2(b) 为 $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$ 和 $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ 材料中, 将 V_{2O}, V_{3O} 和 V_{4O} 的形成能平均到形成一个氧空位的数值. 从图 2(b) 可以看到, $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$ 材料中随着脱去的氧数量增多, 平均到单个氧空位的形成能是明显减小的, 说明氧空位的形成是一个接一个越来越容易的. 但是在 $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ 材料中, 平均到单个氧空位的形成能是变化不大的, 意味着形成每个氧空位需要的能量是差不多的.

表2 $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$ 和$Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ 三元材料中氧空位族中的氧原子被一个一个分别脱去时的形成能

Table 2. Formation energy of an oxygen vacancy in vacancy clusters in $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$ and $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ ternary materials, when the oxygen atoms are extracted one by one, respectively.

各个单氧空位的形成能 /eV				
氧空位的序号(第n个氧)	1	2	3	4
$Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$	2.00	2.78	1.70	1.14
$Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$	2.80	3.17	3.02	2.40

接着, 来进一步讨论环境温度对位于过渡金属边上的氧空位簇形成能的影响. 两种材料 $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$ 和 $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ 中, V_{2O}, V_{3O} 和 V_{4O} 氧空位簇的形成能随温度的变化关系如图 3 所示. 从图 3 可以看到, 氧空位簇的形成能都随着温度的升高而降低, 即温度增加有利于氧空位簇的形成 (这与预计的结果是一致的). 结果还表明, 无论是 $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$ 材料还是 $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ 材料, 在温度升高的过程中, 各个氧空位簇形成能随温度的增加而减小的斜率都差不多.

现在讨论两种材料 $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$ 和 $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ 中, 氧分压对位于过渡金属边上的氧空位簇形成能的影响. 在给定温度 $T=300$ K(图 4) 和 $T=1000$ K(图 5) 下, V_{2O}, V_{3O} 和 V_{4O} 三种氧空位簇的形成能随氧分压的变化关系如图 4 和图 5 所示. 结果表明, 不管温度是 300 K 还是 1000 K, 两种材料中的氧空位簇的形成能都随着压强的增大而增加, 说明较高的氧分压会抑制氧空位簇的形成. 对比图 4(a) 和图 4(b) 的结果显示, 温度为 300 K 时虽然 $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ 材料中的氧空位簇形成能明显大于 $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$ 材料, 但是空位簇的形成能随压强的增加率都差不多. 当温度为 1000 K 时, 对于两种材料, 空位簇的形成能随压强的增加率 (即曲线的斜率) 都比温度是 300 K 的时候要明显地大一些.

现在, 讨论 $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$ 和 $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ 两种材料中的另一种空位簇

的形成情况, 即氧空位簇发生在锂离子附近的情况 (也即, 脱掉的氧是在 Li 的周围而且是处在过渡金属层之间的氧). 由于当锂离子边上的氧失去后, 对应的锂离子将很难继续稳定地呆在晶体中, 所以将锂与氧一起脱出, 即计算的第二种空位簇实际上是由数个氧空位和一个锂空位共同组成的 (记为 $V_{nO\text{-}Li}$, n 为氧空位数). 根据 Csernica 等[6] 的研究, 在实验中氧气的释放确实被发现有伴随着锂消耗

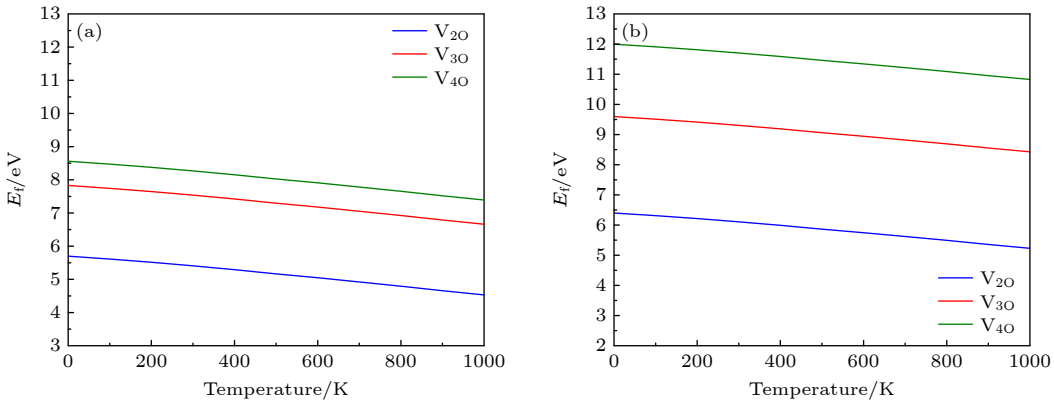

图 3 (a) $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$ 和 (b) $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ 材料中氧空位簇的形成能随温度的变化关系 (氧分压为 P = 0.2 bar (1 bar=1×10^5 Pa)

Fig. 3. Formation energy of oxygen vacancy clusters versus temperatures in (a) $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$ and (b) $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ (oxygen partial pressure is P = 0.2 bar(1 bar=1×10^5 Pa).

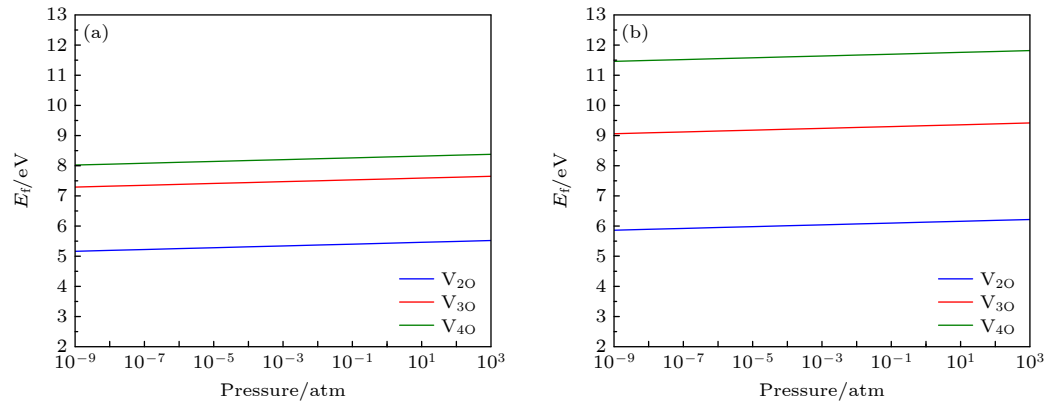

图 4 (a) $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$ 和 (b) $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ 材料中氧空位簇的形成能随氧分压的变化关系 (温度为 T=300 K)

Fig. 4. Formation energy of oxygen vacancy clusters versus oxygen partial pressure in (a) $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$ and (b) $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ (temperature is T = 300 K).

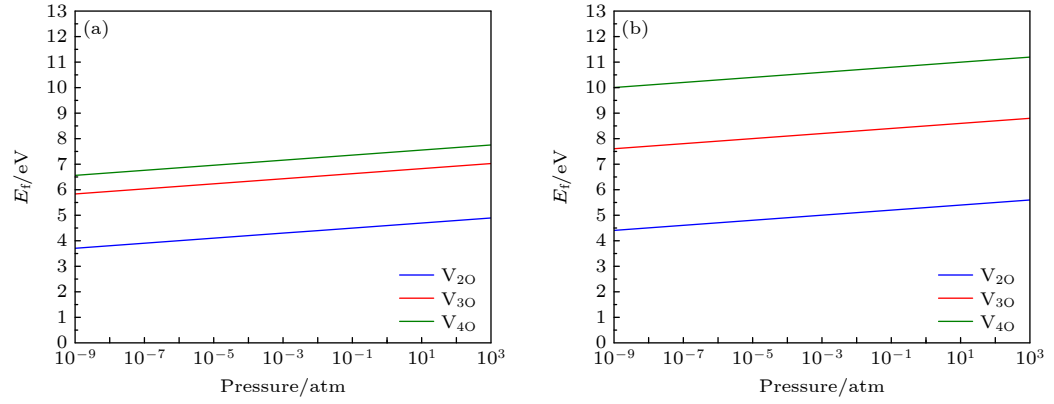

图 5 (a) $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$ 和 (b) $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ 材料中氧空位簇的形成能随氧分压的变化关系 (温度为 T=1000 K)

Fig. 5. Formation energy of oxygen vacancy clusters versus oxygen partial pressure in (a) $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$ and (b) $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ (temperature is T = 1000 K).

的现象. 我们在此计算了锂离子附近的三种空位簇, 即双氧空位 ($V_{2O\text{-}Li}$)、三氧空位 ($V_{3O\text{-}Li}$) 和四氧空位 ($V_{4O\text{-}Li}$) 的形成能.

使用下列公式来计算 $V_{nO\text{-}Li}$ 空位簇的形成能 (中性氧空位):

$$E_f(V_{nO\text{-}Li}) = E(V_{nO\text{-}Li}) - E(\text{perfect}) + n\frac{1}{2}E(O_2) + E(Li), \quad (3)$$

其中 n 是脱去的氧的数量; $E(\text{perfect})$表示没有氧空位的完整晶体的原胞能量; $E(V_{nO\text{-}Li})$表示 n 个氧和一个 Li 的空位所对应的原胞能量; $\frac{1}{2}E(O_2)$ $\frac{1}{2}E(O_2)$是一个孤立的 O_2 分子结合能的一半; $E(Li)$ 是块体锂中单个锂原子的结合能.

图 6(a) 为 $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$ 和 $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ 两种材料中 $V_{2O\text{-}Li}$, $V_{3O\text{-}Li}$ 和 $V_{4O\text{-}Li}$ 氧空位簇的形成能. 从图 6(a) 中可以看出, 两种材料中随着脱去氧数量的增多, 锂离子边上的氧空位簇的形成能都是增大的 (这是因为 (3) 式计算的是 n 个氧被同时脱去的情况). 此外, 含镍量较少的 $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ 三元材料中的氧空位簇形成能总是高于含镍量较高的 $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$ 三元材料中的氧空位簇的形成能. 这说明, 含镍量较高的材料中 $V_{nO\text{-}Li}$ 空位簇更容易形成. 图 6(b) 为两种材料中, 将空位簇的形成能平均到形成单个氧空位的形成能. 结果表明, 两种材料中随着脱去氧数量的增多, 平均单个氧空位的形成能都是减小的, 但是减少的并不显著.

对比氧空位簇形成的两种情况 (即氧空位簇分别发生在过渡金属和锂离子的边上), 可以发现, 无论是含镍量较高的富锂锰基材料, 还是含镍量较少的同类材料, 过渡金属边上的氧空位簇的形成能总是大于锂离子附近空位簇的形成能, 说明氧的脱去更趋向于在 Li 离子附近发生. 而且, 含镍量较少的 $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ 正极材料中氧空位簇的形成能总是高于含镍量较多的 $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$ 材料中的空位簇形成能, 这说明含镍量较高的正极材料中氧空位簇更容易形成.

由于失氧反应通常发生在脱锂状态下, 所以考察在锂空位周围的氧空位形成能是很有意义的. 现在, 来考察材料中氧空位形成能最大的那个氧的空位形成能随材料中脱锂量的变化关系. 计算结果如下: 在 $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ 和 $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$ 材料中, 没有脱锂时 (完整晶格) 的氧空位形成能分别为 3.2 eV 和 4.27 eV; 脱掉一个 Li 后, Li 空位边上氧空位的形成能分别减小为 2.2 eV 和 2.3 eV; 进一步脱掉 2 个 Li 后, Li 空位边上的氧空位形成能进一步分别减少为 1.54 eV 和 2.16 eV. 如果考察脱去两个氧的情况, 两个材料中没有脱锂时 2 个氧空位的形成能分别为 5.5 eV 和 7.3 eV, 脱掉一个 Li 后, 脱掉该两个氧空位的形成能分别减小为 3.9 eV 和 4.3 eV. 以上结果显示, Li 空位 (脱 Li) 的出现导致其周围的氧空位形成能明显减小. 氧周围更多 Li 的脱离 (脱 Li 量增大), 使得氧空位形成能进一步减少, 但是比第一个 Li 失去时减小得较不明显. 这些结果与预计的结果是完全一致的. 这是因为, 由于氧周围 Li 的失去, O 与周围原子间的成键效应减弱, 使得氧更容易脱离晶格.

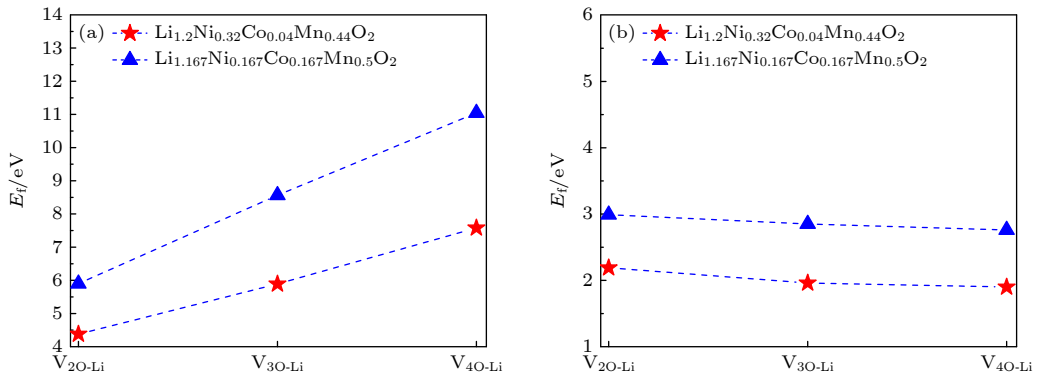

图 6 两种材料中 (a) $V_{nO\text{-}Li}$ 空位簇 ($V_{2\text{-}Li}$, $V_{3\text{-}Li}$ 和 $V_{4\text{-}Li}$) 的形成能以及 (b) $V_{2\text{-}Li}$, $V_{3\text{-}Li}$ 和 $V_{4\text{-}Li}$ 体系中平均到形成一个氧空位的形成能

Fig. 6. Formation energies of (a) $V_{nO\text{-}Li}$ clusters (i.e., $V_{2\text{-}Li}$, $V_{3\text{-}Li}$ and $V_{4\text{-}Li}$) and (b) formation energy averaged to a single oxygen vacancy in two materials.

3.3 替位式点缺陷对 $V_{nO\text{-}Li}$ 空位簇形成能的影响

一些实验证据表明, 用金属原子替位富锂锰基三元材料中的过渡金属 Ni 或 Mn 原子能起到抑制氧气释放的作用. Park 等[26] 的研究表明, Mo 部分替位0.3 $Li[Li_{0.33}Mn_{0.67}]O_2$·0.7 $Li[Ni_{0.5-x}Co_{0.2}Mn_{0.3-x}Mo_{2x}]O_2$ 材料中的 Ni 或 Mn 能够减少氧气的释放. 据 Chen 等[19] 报道, 在 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 材料中, Ti 部分替换过渡金属 Ni 或 Mn 都有抑制氧的损失的作用. 在这里, 计算了 $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}$ $Mn_{0.44}O_2$ 和 $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ 三元材料中用 Mo 和 Ti 原子替位 $V_{nO\text{-}Li}$ 空位簇 (即 $V_{2O\text{-}Li}$, $V_{3O\text{-}Li}$ 和 $V_{4O\text{-}Li}$) 边上的 Ni 和 Mn 之后对 $V_{nO\text{-}Li}$ 空位簇形成能的影响.

由于锂离子附近的 $V_{nO\text{-}Li}$ 空位簇比过渡金属边上的氧空位簇更容易形成 (见前面的讨论), 所以只研究 $V_{nO\text{-}Li}$ 空位簇最近邻的过渡金属 Ni 和 Mn 分别被 Ti 或 Mo 替位的情况 (符号: Mo_{Mn} 代表用 Mo 替位 Mn). 替位点缺陷与 $V_{nO\text{-}Li}$ 空位簇之间的相互作用能 E_{int} 可以计算如下[12]:

$$\begin{aligned} E_{\text{int}} =& E\left(M_X + V_{nO-Li}\right) - E\left(M_X\right) - E\left(V_{nO\text{-}Li}\right) \\ &+ E_0(4) = \left[E\left(M_X + V_{nO\text{-}Li}\right) - E\left(M_X\right)\right] \\ &- \left[E\left(V_{nO\text{-}Li}\right) - E_0\right] \end{aligned} \tag{4}$$

其中 M_X 代表用一个 M 原子 (M = Ti, Mo) 替位 $V_{nO\text{-}Li}$ 空位簇近邻的一个过渡金属 X (X = Ni, Mn) 原子; $E\left(M_X + V_{nO\text{-}Li}\right)$ 和 $E\left(M_X\right)$ 分别表示含有复合缺陷 $M_X + V_{nO\text{-}Li}$ 的原胞能量和只含单个替位点缺陷 M_X 的原胞能量; E_0 是无缺陷的原始材料的原胞能量, 而 $E\left(V_{nO-Li}\right)$ 是只含 $V_{nO\text{-}Li}$ 空位簇 (即 $V_{2O\text{-}Li}$, $V_{3O\text{-}Li}$ 和 $V_{4O\text{-}Li}$) 的原胞能量.

用过渡金属 M (M = Mo, Ti) 替位原材料中的过渡金属 X(X = Mn, Ni) 之后, 氧空位簇的形成能可以看成是原来氧空位簇的形成能加上相互作用能. 图 7 和图 8 分别是两种三元材料中 $V_{2O\text{-}Li}$, $V_{3O\text{-}Li}$ 和 $V_{4O\text{-}Li}$ 空位簇与替位点缺陷 (Mo_{Mn}, Mo_{Ni}, Ti_{Mn} 或 Ti_{Ni}) 之间的相互作用能. 从图 7 和图 8 中可以看到, 除了 $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$ 中双氧空位 $V_{2O\text{-}Li}$ 附近的 Ni 被 Ti 替位的情况外 (此时氧空位簇的形成能稍有减少), 其余情况下 (即当 $V_{nO\text{-}Li}$ 空位簇附近的过渡金属 Ni 和 Mn 分别被 Ti 或 Mo 替位后) 金属的替位均能够增大 $V_{nO\text{-}Li}$ 空位簇的形成能, 故有抑制氧损失的作用, 而抑制氧的损失会相对提高材料的结构稳定性.

图 7(a) 显示, 在 $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$ 材料中, 当 nO-Li 空位簇 (即 $V_{2O\text{-}Li}$, $V_{3O\text{-}Li}$, $V_{4O\text{-}Li}$) 最近邻的 Mn 被 Mo 替位后, $V_{2O\text{-}Li}$, $V_{3O\text{-}Li}$ 和 $V_{4O\text{-}Li}$ 空位簇的形成能都增加了约 1 eV; 同时, 同一材料中当 nO-Li 空位簇最近邻的 Ni 被 Mo 替位后, $V_{2O\text{-}Li}$, $V_{3O\text{-}Li}$ 和 $V_{4O\text{-}Li}$ 空位簇的形成能都增加了约 2 eV. 图 7(b) 显示, 同样在这个材料中, 当 nO-Li 空位簇 (即 $V_{2O\text{-}Li}$, $V_{3O\text{-}Li}$, $V_{4O\text{-}Li}$) 最近邻的 Mn 被 Ti替位后, $V_{2O\text{-}Li}$, $V_{3O\text{-}Li}$ 和 $V_{4O\text{-}Li}$ 空位簇的形成能变化很小; 同时, 同一材料中当 nO-Li 空位簇最近邻的 Ni 被 Ti 替位后, $V_{2O\text{-}Li}$, $V_{3O\text{-}Li}$ 和 $V_{4O\text{-}Li}$空位簇的形成能都增加了约 1 eV. 对于另一个三元材料 $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ 而言, 图 8 的结果显示, 当 Mn 或 Ni 被 Mo 或 Ti 替位时, $V_{2O\text{-}Li}$, $V_{3O\text{-}Li}$ 和 $V_{4O\text{-}Li}$ 空位簇的形成能的增加量都分别比前

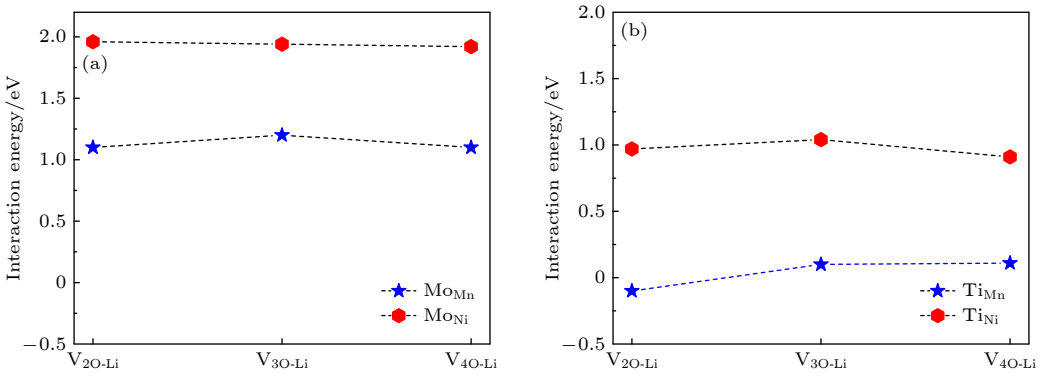

图 7 $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$ 材料中, $V_{2O\text{-}Li}$, $V_{3O\text{-}Li}$ 和 $V_{4O\text{-}Li}$ 空位簇与替位点缺陷的相互作用能 (a) 过渡金属 Ni 或 Mn 被 Mo 替位; (b) 过渡金属 Ni 或 Mn 被 Ti 替位

Fig. 7. Interaction energies between the $V_{2O\text{-}Li}$, $V_{3O\text{-}Li}$, $V_{4O\text{-}Li}$ vacancy clusters and the substitutional defects in $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$: (a) Transition metal Ni or Mn substituted by Mo; (b) transition metal Ni or Mn substituted by Ti.

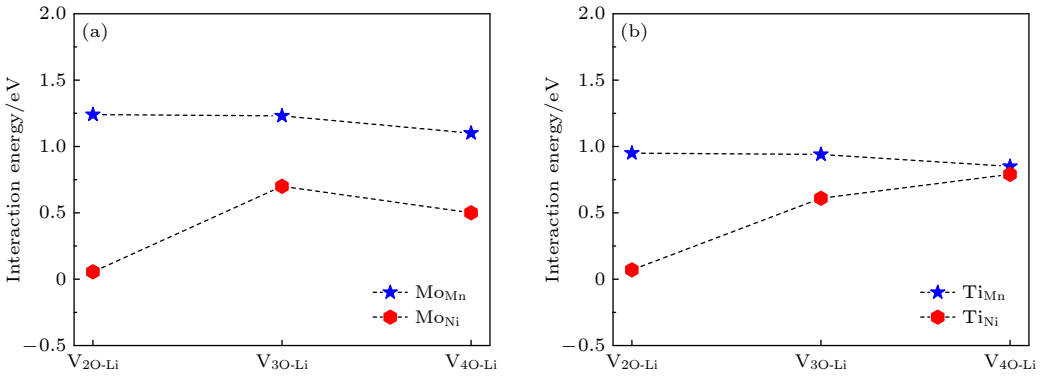

图 8 $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ 材料中, $V_{2O\text{-}Li}$, $V_{3O\text{-}Li}$ 和 $V_{4O\text{-}Li}$ 空位簇与替位点缺陷的相互作用能 (a) 过渡金属 Ni 或 Mn 被 Mo 替位; (b) 过渡金属 Ni 或 Mn 被 Ti 替位

Fig. 8. Interaction energies between the $V_{2O\text{-}Li}$, $V_{3O\text{-}Li}$, $V_{4O\text{-}Li}$ vacancy clusters and the substitutional defects in $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$: (a) Transition metal Ni or Mn substituted by Mo; (b) transition metal Ni or Mn substituted by Ti.

一个材料 $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$ 中的空位簇形成能的增加量要明显地小一些. 总之, 用过渡金属 Mo, Ti 替位原材料中的过渡金属 Mn 或 Ni 可以增加氧空位簇的形成能, 从而可以更好地抑制晶格氧的损失.

4 结 论

锂离子电池正极材料中氧气的释放与材料中氧空位的形成能直接相关, 也与材料的工作环境 (温度, 氧分压等) 有关. 本文使用第一性原理方法计算了两种不同镍含量的富锂锰基三元材料 $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$ (空间群为 $R\bar{3}m$) 和 $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ (空间群为 $C2/m$) 中氧空位簇的形成能, 讨论了环境温度、氧分压对氧空位簇形成能的影响. 正如所预测的那样, 温度的升高, 氧分压的降低可以使氧空位簇的形成能减小. 反之, 较低的温度或/和较高的氧分压会使氧空位簇的形成能增加, 从而抑制氧空位簇的形成. 计算结果也显示, 无论是含镍量较高的 $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$ 三元材料, 还是含镍量较少的 $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ 同类材料, 由过渡金属边上的氧形成的氧空位簇的形成能总是大于由锂离子及其周围的氧构成的 nO-Li 空位簇的形成能. 这说明对于材料中氧空位簇的形成, 氧的脱去总是更趋向于在 Li 离子附近发生. 另外, 无论是由过渡金属元素边上的氧形成的氧空位簇, 还是由锂离子及其周围的氧形成的 nO-Li 空位簇, 含镍量较少的 $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ 正极材料中氧空位簇的形成能总是高于含镍量较高的 $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$ 正极材料中的氧空位簇的形成能. 这说明, 含镍量较高的正极材料中氧空位簇更容易形成.

最后, 还计算了替位点缺陷对两种材料中空位簇形成能的影响. 结果表明, 除了 $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$ 中双氧空位 $V_{2O\text{-}Li}$ 附近的 Ni 被 Ti 替位的情况外 (此时空位簇的形成能稍有减少), 其余情况下 (即当 $V_{n\text{O-Li}}$ 空位簇附近的过渡金属 Ni 和 Mn 分别被 Ti 或 Mo 替位后) 过渡金属的替位均能够增大 $V_{n\text{O-Li}}$ 空位簇的形成能, 故有抑制氧损失的作用, 而抑制氧的损失会相对提高材料的结构稳定性. 在 $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$ 材料中, nO-Li 空位簇附近的 Ni 被 Ti 或 Mo 替位相比 Mn 被 Ti 或 Mo 替位有更大的氧空位形成能; 而对于 $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ 材料, $V_{n\text{O-Li}}$ 空位簇附近的 Mn 被 Ti 或 Mo 替位相比 Ni 被 Ti 或 Mo 替位有更大的氧空位形成能.

感谢鸿之微提供计算机时支持.

参考文献

[1] Dunn B, Kamath H, Tarascon J M 2011 *Science* **334** 928
[2] Etacheri V, Marom R, Elazari R, Salitra G, Aurbach D 2011 *Energy Environ. Sci.* **4** 3243
[3] Nitta N, Wu F, Lee J T, Yushin G 2015 *Mater. Today* **18** 252
[4] Yuan L X, Wang Z H, Zhang W X, Hu X L, Chen J T, Huang Y H, Goodenough J B 2011 *Energy Environ. Sci.* **4** 269
[5] Liu J L, Hou M Y, Yi J, Guo S S, Wang C X, Xia Y Y 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 705
[6] Csernica P M, Kalirai S S, Gent W E, Lim K, Yu Y S, Liu Y, Ahn S J, Kaeli E, Xu X, Stone K H, Marshall A F, Sinclair R, Shapiro D A, Toney M F, Chueh W C 2021 *Nat. Energy* **6** 642
[7] Hu E Y, Yu X Q, Lin R Q, Bi X X, Lu J, Bak S M, Nam K

W, Xin H L, Jaye C, Fischer D A, Amine K, Yang X Q 2018 *Nat. Energy* **3** 690

[8] Zhu Z, Yu D W, Yang Y, Su C, Huang Y M, Dong Y H, Waluyo I, Wang B M, Hunt A, Yao X H, Lee J, Xue W J, Li J 2019 *Nat. Energy* **4** 1049

[9] Yan P, Zheng J, Tang Z K, Devaraj A, Chen G, Amine K, Zhang J G, Liu L M, Wang C 2019 *Nat. Nanotechnol.* **14** 602

[10] Lee E, Persson K A 2014 *Adv. Energy Mater.* **4** 1400498

[11] Hoang K 2015 *Phys. Rev. Appl.* **3** 024013

[12] Shi X H, Chen J J, Cao X R, Wu S Q, Zhu ZZ 2022 *Acta Phy. Sin.* **71** 178202 (in Chinese) [史晓红, 陈京金, 曹昕睿, 吴顺情, 朱梓忠 2022 物理学报 **71** 178202]

[13] Michaud-Rioux V, Zhang L, Guo H 2016 *J. Comput. Phys.* **307** 593

[14] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865

[15] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188

[16] Dudarev S L, Botton G A, Savrasov S Y, Humphreys C J, Sutton A P 1998 *Phys. Rev. B* **57** 1505

[17] Xiao R, Li H, Chen L 2012 *Chem. Mater.* **24** 4242

[18] Jain A, Hautier G, Ong S P, Moore C J, Fischer C C, Persson K A, Ceder G 2011 *Phys. Rev. B* **84** 045115

[19] Chen Y F, Jiang X, Li Y Y, Li P, Liu Q C, Fu G T, Xu L, Sun D M, Tang Y W 2018 *Adv. Mater. Interfaces* **5** 1701015

[20] Zheng H F, Hu Z Y, Liu P F, Xu W J, Xie Q S, He W, Luo Q, Wang L S, Gu D D, Qu B H, Zhu Z Z, Peng D L 2020 *Energy Storage Mater.* **25** 76

[21] Nakamura T, Ohta K, Hou X Y, Kimura Y, Tsuruta K, Tamenori Y, Aso R, Yoshida H, Amezawa K 2021 *J. Mater. Chem. A* **9** 3657

[22] Limpijumnong S, Van de Walle C G 2004 *Phys. Rev. B* **69** 035207

[23] Ouyang C Y, Šljivančanin Ž, Baldereschi A 2009 *Phys. Rev. B* **79** 235410

[24] Reuter K, Scheffler M 2001 *Phys. Rev. B* **65** 035406

[25] Hu W, Wang H W, Luo W W, Xu B, Ouyang C Y 2020 *Solid State Ionics* **347** 115257

[26] Park J H, Lim J, Yoon J, K S, Gim J, Song J, Park H, Im D, Park M, Ahn D, Paik Y, Kim J 2012 *Dalton Trans.* 41 3053

Formation of oxygen vacancy clusters in Li-rich Mn-based cathode Materials of lithium-ion batteries: First-principles calculations*

Shi Xiao-Hong [1)] Hou Bin-Peng [1)] Li Zhi-Shuo [1)]
Chen Jing-Jin [1)] Shi Xiao-Wen [2)] Zhu Zi-Zhong [1)†]

1) (*College of Physical Science and Technology, Xiamen University, Xiamen* 361005, *China*)

2) (*Hongzhiwei Technology* (*Shanghai*) *Co. Ltd., Shanghai* 200120, *China*)

(Received 3 December 2022; revised manuscript received 5 January 2023)

Abstract

Using the first-principles method, the formation energy values of O-vacancy clusters of two Li-rich Mn-based ternary cathode materials of lithium ion battery with different amounts of nickel , i.e. $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$ (space group $R\bar{3}m$) and $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ (space group $C2/m$), are calculated. Results show that the formation energy of oxygen vacancy cluster of the material with less nickel content $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ can be always higher than that of the material $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$ with higher nickel content. This indicates that the oxygen vacancy clusters are more likely to form in cathode material with higher nickel content. The formation energy of the oxygen vacancy cluster near the transition metal is always greater than that near the lithium ion, indicating that the removal of oxygen tends to occur near the Li ion. Lower temperature and higher partial pressure can increase the formation energy of oxygen vacancy cluster, and therefore inhibit the formation of oxygen vacancy cluster. In addition, the formation energy values of oxygen vacancy clusters with the transition metals in the materials replaced by other transition metals (i.e., Ti and Mo) are also calculated. The results show that, in addition to the case of Ni replaced by Ti near the double oxygen vacancies near the Li-ion in $Li_{1.2}Ni_{0.32}Co_{0.04}Mn_{0.44}O_2$, all the remaining cases of the transition metals Ni or Mn replaced by Ti or Mo always increase the formation energy of the O-vacancy cluster. Therefore, the doping should be able to inhibit the loss of oxygen and improve the structural stability of material.

Keywords: Li-rich Mn-based ternary materials, oxygen vacancy cluster, formation energy, first-principles calculations

PACS: 82.47.Aa, 82.45.Fk, 61.72.–y, 82.20.Wt **DOI:** 10.7498/aps.72.20222300

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2016YFA0202601).

† Corresponding author. E-mail: zzhu@xmu.edu.cn

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

锂离子电池富锂锰基三元材料中氧空位簇的形成：第一原理计算

史晓红　侯滨朋　李祇烁　陈京金　师小文　朱梓忠

Formation of oxygen vacancy clusters in Li-rich Mn-based cathode Materials of lithium-ion batteries: First-principles calculations

Shi Xiao-Hong　Hou Bin-Peng　Li Zhi-Shuo　Chen Jing-Jin　Shi Xiao-Wen　Zhu Zi-Zhong

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 72, 078201 (2023)　DOI: 10.7498/aps.72.20222300
在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.72.20222300
当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

富锂锰基三元材料$Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$中的氧空位形成

Formation of oxygen vacancies in Li-rich Mn-based cathode material $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$

物理学报. 2022, 71(17): 178202　https://doi.org/10.7498/aps.71.20220274

富锂锰基三元材料$Li_{1.208}Ni_{0.333}Co_{0.042}Mn_{0.417}O_2$的电子结构和缺陷性质

Electronic structures and defect properties of lithium-rich manganese-based ternary material $Li_{1.208}Ni_{0.333}Co_{0.042}Mn_{0.417}O_2$

物理学报. 2021, 70(20): 208201　https://doi.org/10.7498/aps.70.20210398

三元Nb系和Ta系硼碳化物稳定性和物理性能的第一性原理研究

First-principles calculations of stabilities and physical properties of ternary niobium borocarbides and tantalum borocarbides

物理学报. 2020, 69(11): 116201　https://doi.org/10.7498/aps.69.20200234

Be, Mg, Mn掺杂$CuInO_2$形成能的第一性原理研究

The first-principle study on the formation energies of Be, Mg and Mn doped $CuInO_2$

物理学报. 2019, 68(10): 106102　https://doi.org/10.7498/aps.68.20182255

锂离子电池正极材料Li_2MnO_3稀土掺杂的第一性原理研究

First-principles study of rare-earth-doped cathode materials Li_2MnO_3 in Li-ion batteries

物理学报. 2019, 68(13): 138201　https://doi.org/10.7498/aps.68.20190509

第一性原理研究Mg掺杂对$LiCoO_2$正极材料结构稳定性及其电子结构的影响

First-principles study of effect of Mg doping on structural stability and electronic structure of $LiCoO_2$ cathode material

物理学报. 2021, 70(13): 138201　https://doi.org/10.7498/aps.70.20210064