

Al, Fe, Mg 掺杂 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 的电子结构和电化学性能的第一性原理研究

嘉明珍 王红艳 陈元正 马存良 王辉

First-principles study of electronic structures and electrochemical properties for Al, Fe and Mg doped $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$

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

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 087101 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.087101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.087101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I8>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

$(\text{TiO}_2)_{12}$ 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 $(\text{TiO}_2)_{12}$ 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>

Cr, Mo, Ni 在 $\alpha\text{-Fe}(\text{C})$ 中占位、键合性质及合金化效应的第一性原理研究

First principles calculation of occupancy, bonding characteristics and alloying effect of Cr, Mo, Ni in bulk $\alpha\text{-Fe}$?

物理学报.2014, 63(19): 197101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.197101>

锐钛矿相和金红石相 Nb: TiO_2 电学性质的 GGA(+U) 法研究

Investigation on the electrical properties of anatase and rutile Nb-doped TiO_2 by GGA(+U)

物理学报.2014, 63(15): 157101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.157101>

Ga 掺杂对纤锌矿 $\text{TM}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ (TM=Be, Mg) 电子结构和光学能隙的影响

Effect on the electronic structures and optical bandgaps of Ga-doped wurtzite $\text{TM}_{0.125}\text{Zn}_{0.875}\text{O}$ (TM=Be, Mg)

物理学报.2014, 63(8): 087101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.087101>

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*

嘉明珍¹⁾²⁾ 王红艳^{1)2)†} 陈元正^{1)2)‡} 马存良¹⁾ 王辉¹⁾²⁾

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)

(2014年10月28日收到; 2014年11月30日收到修改稿)

硅酸锰锂作为锂离子电池正极材料因具有高的理论电容量而一直备受关注, 但其较低的导电率和较差的循环性能阻碍了进一步的发展. 采用第一性原理广义梯度近似GGA+*U*的方法, 研究了Al, Fe, Mg掺杂Li₂MnSiO₄的电子结构、脱嵌锂电压和导电性. 研究发现, Al掺杂的Li₂Mn_{0.5}Al_{0.5}SiO₄结构中载流子的数目增加, 电子自旋向上和向下的态密度均穿过费米能级, 呈现金属特性, 提高了体系的导电率. 脱锂Li_{*x*}MnSiO₄ (*x* = 1, 0)结构中, 通过计算一次脱锂相结构的形成能得到Al掺杂的一次脱锂结构最稳定, 并且Al掺杂的脱锂相结构体积变化小, 有利于材料循环性能的提高, 同时第一个锂离子脱嵌电压与未掺杂时(4.2 V)相比降低到2.7 V. Fe掺杂降低了Li₂MnSiO₄的带隙, 第一个锂离子脱嵌电压降低到3.7 V. 研究表明, Al的掺杂效果优于Fe和Mg, 更利于硅酸锰锂电化学性质的提高.

关键词: 第一性原理, 掺杂, 导电率, 脱嵌电压

PACS: 71.15.-m, 71.15.Mb, 75.47.Lx

DOI: 10.7498/aps.64.087101

1 引言

锂离子电池价格低廉, 对环境污染小, 具有较高的能量密度和安全性^[1-11]. 自从Nytén等^[4]在2005年成功合成了Li₂FeSiO₄材料后, 聚阴离子型硅酸盐正极材料Li₂MSiO₄ (*M* = Mn, Fe, Co, Ni)成为锂离子电池正极材料的首选^[5-7]. 其中研究最多的是Li₂MnSiO₄和Li₂FeSiO₄, 它们的电容量分别高达333/250 mAh/g, 332/200 mAh/g(理论容量/实际容量), 脱嵌Li电压分别为4.1/4.5 V, 2.8/4.8 V^[10]. 并且Li₂MnSiO₄两次电压平台相差比较小, 更容易实现二次脱锂.

纯Li₂MnSiO₄材料的电容量和导电率都比较低, 通过碳包裹和离子掺杂可以提高电化学性

能^[11-14]. 由于碳的导电性能高, 把锂离子电池正极材料颗粒的表面包覆碳层可以提高材料的导电率, 而离子掺杂使晶体内部发生晶格缺陷, 使材料自身的导电性得以改善^[15-17]. Rangappa等^[18]在实验上运用超临界热合成法制备了Li₂MnSiO₄/CNT纳米片(CNT为碳纳米管), 在温度为45 °C ± 5 °C时放电容量为340 mAh/g, 充放电过程中电压在1.5—4.8 V之间, 首次实现了完全二次脱锂, 且循环20次后放电容量和材料稳定性都保持很好. Moriya等^[19]运用前驱体溶液喷雾热解法制备了Li₂MnSiO₄和碳混合的材料, 在充电过程中实现了1.25个锂离子的脱出, 而且材料的循环性能得到提升. 实验上还通过离子掺杂使得材料的电容量和电导率得到提高, 例如Deng等^[20]

* 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专项资金(批准号: 2682014ZT30)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

合成了 $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$ ($x = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$), 发现随着 Mn 浓度的升高, 放电容量先增大后减少, 在 $x = 0.5$ 时达到最大; Gong 等^[21] 同样得到在 $x = 0.5$ 时电池性能最好; 刘文刚等^[22] 制备出 $\text{Li}_2\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{SiO}_4$, 首次充电电容量 373.6 mAh/g, 超过了理论电容量. 最近 Choi 等^[23] 研究了 Ga, Al 和 Mg 掺杂 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料, 实验结果表明掺杂后电容量和材料的稳定性有所增加, 同时 Deng 等^[24] 通过对 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 的 Mn 位和 Si 位分别掺杂 V, Cr 和 Al 的物理和电化学性能的研究, 发现在 Si 位掺杂比 Mn 位掺杂体积变化大, 具有更高的电容量, 但是随着循环次数的增加电容量衰减很快, Si 位掺杂破坏了 $[\text{SiO}_4]$ 四面体的绝缘效应, 增加了 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 电化学性能. 对于掺杂金属离子的实验研究越来越多, 但是对于 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 的离子掺杂机理研究相对比较少.

本文构建了 Al, Fe, Mg 替位掺杂 Mn 的 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}\text{SiO}_4$ ($x = 2, 1, 0; y = 0.5, 1; M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg}$) 12 种结构. 采用第一性原理方法研究了它们的电子结构、导电率、脱嵌锂电压及脱锂特性, 发现掺杂 Al 的硅酸锰锂在导电性、循环性等各方面性质均比掺杂 Fe, Mg 优越, 是一种理想的离子掺杂锂电池正极材料.

2 计算方法和模型

2.1 计算方法

计算在极化自旋状态下进行, 采用密度泛函理论框架下的投影缀加平面波方法^[25], 电子与电子之间的交换关联势采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 中的 Perdew-Burke-Ernzerhof 泛函^[26]. 电子自洽过程中能量的收敛标准为 1.0×10^{-5} eV, 作用在每个原子上的力不大于 0.2 eV/nm, 截断能选取 500 eV, 布里渊区采用 $9 \times 9 \times 9$ Monkhorst-Pack 型 K 点网格. 考虑到体系中含有过渡金属 Mn, Fe 的 3d 态电子, 具有强关联相互作用, 采用 Anisimov 等^[27] 提出的 GGA+ U 方法来进行修正, 对 Mn, Fe 的 d 电子采用等效 $U_{\text{eff}} = 5$ eV^[5,7].

2.2 计算模型

$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 的晶胞结构 (图 1) 中^[28], 一个晶胞包含 4 个 Li, 2 个 Mn, 2 个 Si, 8 个 O, 其中 $a =$

0.6266 nm, $b = 0.5329$ nm, $c = 0.50178$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, 空间群为 $Pmn21$. $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 结构中每个 $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{MnO}_4]$ 四面体周期性地交互排列, 通过共角 O 方式连接, Li 离子位于 $[\text{MnSiO}_4]$ 层间的四面体位^[29]. 掺杂结构 $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{SiO}_4$ ($M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg}$) 存在两种可能构型: M 元素替代 Mn1 形成构型 A, M 元素替代 Mn2 形成构型 B. 根据晶体结构的对称性, 未掺杂的一次脱锂结构 LiMnSiO_4 和掺杂后一次脱锂结构 $\text{LiMn}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{SiO}_4$ ($M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg}$) 分别存在三种可能的构型: 去掉 Li1, Li3 形成构型 I; 去掉 Li1, Li2 形成构型 II; 去掉 Li1, Li4 形成构型 III. 去掉 4 个 Li 形成二次脱锂结构 MnSiO_4 和 $\text{Mn}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{SiO}_4$ ($M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg}$). 对掺杂结构和脱锂相结构分别进行结构优化, 将能量最低的构型作为最佳的掺杂位置和脱锂相结构.

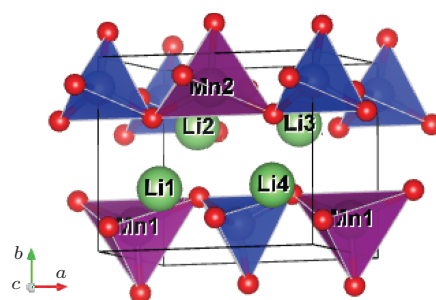


图 1 (网刊彩色) $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 晶胞结构

Fig. 1. (color online) Crystal cell structure of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$.

3 结果讨论与分析

3.1 几何结构优化分析

表 1 和表 2 分别列出了优化后全锂相结构、脱锂相结构和 Al, Fe, Mg 掺杂后的晶格常数、体积以及体系的折合能量 (单胞的能量). 优化后 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 结构的晶格常数与实验值^[28,30,31] 和其他第一性原理计算值^[32] 基本一致, 说明 GGA+ U 方法适合该体系. 全锂相结构中, 对于三种掺杂构型, 用掺杂原子 M 分别替代不同位置的 Mn 原子, 选取能量最低的构型作为最优掺杂位置, 则 Al, Fe, Mg 的最佳掺杂构型分别为 A, B, B. 掺杂 Fe 的结构 $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{SiO}_4$ 优化结果和实验值^[20,33] 基本一致.

表1 全锂相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 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{SiO}_4$ ($M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg}$).

结构		a/nm	b/nm	c/nm	V/nm^3	E/eV
$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$	本文结果	0.63706	0.54208	0.50268	0.17360	-54.99834
	实验 [30]	0.6311	0.5380	0.4966	0.1686	—
	实验 [31]	0.6308	0.5385	0.4999	—	—
	理论 [32]	0.6468	0.5429	0.5039	0.17696	—
$\text{Li}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{SiO}_4$	A	0.64209	0.54124	0.49583	0.17231	-53.26173
	B	0.64201	0.54123	0.49585	0.17230	-53.26169
$\text{Li}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{SiO}_4$	A	0.63527	0.54036	0.50080	0.17192	-54.06242
	B	0.63540	0.54054	0.50098	0.17207	-54.06257
	实验 [20]	0.62581	0.53747	0.50060	—	—
	实验 [33]	0.6284	0.5391	0.5015	0.16992	—
$\text{Li}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{SiO}_4$	A	0.62791	0.54303	0.50015	0.17054	-53.26721
	B	0.62792	0.54310	0.50010	0.17055	-53.26722

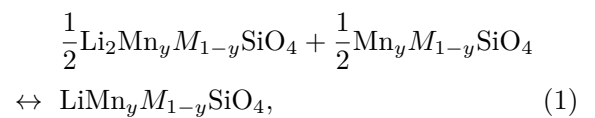
表2 脱锂相结构优化后晶胞参数和折合能量

Table 2. Lattice parameters, volumes and energies per formula unit for delithiation structures of $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{SiO}_4$ ($M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg}$).

结构		a/nm	b/nm	c/nm	V/nm^3	E/eV
LiMnSiO_4	I	0.62731	0.54336	0.51632	0.17599	-48.89516
	II	0.62809	0.538625	0.50847	0.16970	-48.89731
	III	0.62995	0.540963	0.19953	0.17023	-48.73332
$\text{LiMn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{SiO}_4$	I	0.60670	0.55104	0.50431	0.16858	-49.35889
	II	0.60861	0.54723	0.50151	0.16508	-49.29712
	III	0.60674	0.54610	0.50294	0.16647	-49.15914
$\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{SiO}_4$	I	0.61912	0.55036	0.50980	0.17367	-48.39858
	II	0.62247	0.54590	0.50397	0.16941	-48.35419
	III	0.62167	0.55139	0.49412	0.16935	-48.18667
$\text{LiMn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{SiO}_4$	I	0.62172	0.55390	0.51808	0.17837	-46.87200
	II	0.62191	0.55398	0.51722	0.17816	-46.87133
	III	0.62726	0.54243	0.50136	0.17055	-46.65658
MnSiO_4		0.62006	0.56449	0.48296	0.16904	-42.45010
$\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{SiO}_4$		0.60104	0.55919	0.52378	0.17602	-42.74403
$\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{SiO}_4$		0.61518	0.57242	0.51344	0.18080	-41.80204
$\text{Mn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{SiO}_4$		0.61599	0.55289	0.51703	0.17685	-39.98879

一次脱锂相结构中, LiMnSiO_4 构型 II 能量最低, 比构型 I 低 0.002 eV, 比构型 III 低 0.16 eV, 和文献 [6, 7] 中最优结构一致. 一次脱锂相掺杂结构中, $\text{LiMn}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{SiO}_4$ ($M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg}$) 的能量最低构型均为 I, 构型 III 最不稳定, 分别比构型 I 高出 0.20, 0.21 和 0.22 eV, 和文献 [6, 7] 中 LiFe/Co/NiSiO_4 的

最优结构一致. 结合表 1 和表 2 中的脱锂前后的能量, 根据如下反应 [5]:



可以计算出一次脱锂相结构的形成能 [5-7,34]:

$$\begin{aligned}
 E_f = & E(\text{LiMn}_y\text{M}_{1-y}\text{SiO}_4) \\
 & - \frac{1}{2}E(\text{Li}_2\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}\text{SiO}_4) \\
 & - \frac{1}{2}E(\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}\text{SiO}_4), \quad (2)
 \end{aligned}$$

其中, $y = 1, 0.5$ 分别代表的是 LiMnSiO_4 和掺杂结构 $\text{LiMn}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{SiO}_4$ 的形成能. 代入相应体系的能量值, 计算得到 LiMnSiO_4 和 $\text{LiMn}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{SiO}_4$ ($M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg}$) 的形成能分别为 $-0.173, -1.356, -0.466$ 和 -0.244 eV, 说明掺杂后一次脱锂相结构比掺杂前稳定, 且 Al 掺杂的一次脱锂结构最稳定.

体积的变化在电循环过程中起着重要的作用, 体积变化小有利于材料循环使用, 实现多次充放电过程^[35]. 三种掺杂结构 Al, Fe, Mg 在一次脱锂和二次脱锂过程中体积的变化分别为: $-2.16\%/2.15\%, 0.95\%/5.1\%, 4.58\%/3.69\%$. Al 掺杂的一次脱锂相结构体积减小, Fe, Mg 掺杂的脱锂相结构体积增大. Fe 掺杂一次脱锂结构体积变化最小 (0.95%), 但其二次脱锂结构体积变化为 5.1%, Al 掺杂二次脱锂结构体积变化最小 (2.15%). 体系的 Mn—O, M—O 和 Si—O 键长变化和平均键长值见附录 A (表 A1 和图 A1), 在脱嵌锂过程中 Si—O 键基本保持不变, 稳定的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体在材料循环过程中起着稳定结构的作用^[3,6], 在全锂相结构中键长变化顺序为 $L_{\text{Mn}-\text{O}} > L_{\text{Fe}-\text{O}} > L_{\text{Mg}-\text{O}} > L_{\text{Al}-\text{O}}$. 在脱锂相结构中, LiMnSiO_4 的 Mn—O 键长范围变化最大为 0.014 nm, γ 角由 90° 变为 99.43° , $[\text{MnO}_4]$ 四面体发生形变, 脱去的 Li1, Li2 使得结构对称性失调, $[\text{MnO}_4]$ 四面体发生 Jahn-Teller 畸变效应. 随着锂离子的脱出, 未掺杂和掺杂体系中 Mn—O 和 M—O 的键长均逐渐变短, 其中 Al—O 之间的键长最短, 说明在脱锂过程中, Mn—O 和 M—O 之间的相互作用加强. 掺杂过程中键长和体积变化说明 Al 的掺杂更加有利于提高正极材料硅酸锰锂在充放电过程中的循环性能.

3.2 平均脱嵌锂电压

第一性原理方法能够很好地在理论上预测锂离子的脱嵌电压, 根据 Aydinol 等^[36] 的理论得到锂离子的脱嵌电压与 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 晶体中 Li 离子的电离能的关系为^[5,37]

$$\begin{aligned}
 \bar{V} = & - \{E[\text{Li}_{x_2}\text{MnSiO}_4] - E[\text{Li}_{x_1}\text{MnSiO}_4] \\
 & - (x_2 - x_1)E[\text{Li}]\} \times (x_2 - x_1)^{-1}, \quad (3)
 \end{aligned}$$

其中, E 代表体系的能量值, $E[\text{Li}]$ 代表金属锂单质的能量, $x_2 = 2, x_1 = 1$ 时 \bar{V} 为第一个锂离子脱嵌电压 (M^{2+}/M^{3+}), $x_2 = 1, x_1 = 0$ 时 \bar{V} 为第二个锂离子脱嵌电压 (M^{3+}/M^{4+}). 根据晶体结构脱锂前后的总能, 可以计算得到体系的平均脱嵌电压 (图 2). 未掺杂时 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 的第一、第二个锂离子脱嵌电压分别为 4.20 V 和 4.55 V, 与实验^[18,28,38] 的脱嵌电压 (4.1 V 和 4.7 V) 和理论计算值^[7] (4.12 V 和 4.50 V) 基本一致. $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 第一个锂离子脱嵌电压较高, 因为 Mn 离子由 $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ 过程中, $3d^5$ 是稳定的半满壳层, 失去一个电子形成 $3d^4$ 所需能量大, 继续失掉一个电子形成 Mn^{4+} 所需能量小, 因此第二个锂离子脱嵌电压和第一个锂离子脱嵌电压相差较小, 约为 0.35 V, 在实验上可实现完全脱锂^[18]. 掺杂金属离子后, 由于 Al^{2+} 很容易失去一个电子形成稳定的 Al^{3+} , Al^{3+} 则不再容易失去电子, 因此掺 Al 后第一个锂离子脱嵌电压降低到 2.7 V, 第二个锂离子脱嵌电压升高到 4.7 V. 同理掺 Fe 体系在脱锂过程中, Fe- $3d^6$ 容易失掉一个电子形成稳定的半满壳层 $3d^5$ 结构, 再失掉一个电子所需能量较大, 因而掺 Fe 第一个锂离子脱嵌电压降低到 3.7 V, 第二个锂离子脱嵌电压则升高到 4.6 V, 和其他理论计算值 (3.85 V 和 4.85 V)^[34] 接近, 实验^[20,33] 中测得此掺杂结构充电过程中电压值分别为 4.4 V 和 4.6 V, 这在我们的计算范围 3.7—4.6 V 内. 掺杂 Mg 后锂离子的脱嵌电压均增大. 总之, Al 和 Fe 的掺杂降低了第一个锂离子脱嵌电压, 但是使第二个锂离子脱嵌电压值分别升高了 0.15 和

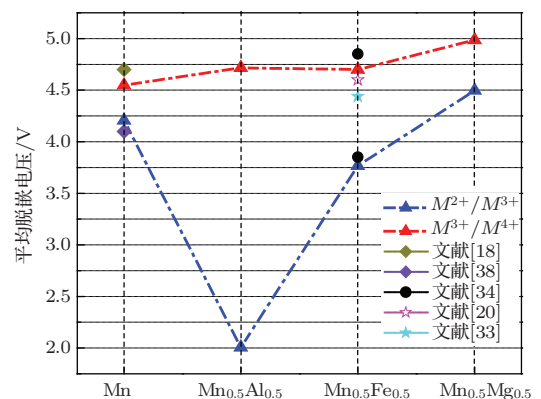


图2 (网刊彩色) 锂离子平均脱嵌电压

Fig. 2. (color online) Average delithiated voltages of Li ion.

0.05 V. Mg的掺杂使锂离子的脱嵌锂电压均升高, Mg不是理想的掺杂.

3.3 态密度和导电性

聚阴离子型硅酸盐正极材料的导电性能差, 通过离子掺杂可以改变电子结构, 由电子态密度分布可以分析导电性能的变化. 图3给出了全锂相及其掺杂结构的电子态密度图(费米能级是能量为零的位置). 从 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ (图3(a))可以看出, 其电子态密度主要由Mn-3d(阴影部分)和O-2p组成, 全锂相中 Mn^{2+} 离子的价电子为稳定的半满壳层 $3d^5$, 电子处于高自旋态, 其中Mn-3d自旋向上轨道被全部占据, 分布在 $-5\text{--}0\text{ eV}$ 之间, 自旋向下的轨道全部为空带, 分布在 $5.1\text{--}6.4\text{ eV}$ 之间, 计算得到Mn的磁矩为 $4.66\ \mu_B$, 和理论值 $5\ \mu_B$ 相符. 禁带宽度为 3.31 eV , 和文献[5, 6]值 $3.44, 3.40\text{ eV}$ 接近, 大的带隙使纯净 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 导电性能较差.

Al掺杂(图3(b))属于施主掺杂, 掺杂以后晶胞中出现了一个未配对的自由电子, 增加了体系中载流子的数目, 且费米能级向高能导带方向移动了 4.12 eV , 自旋向上和向下的电子态密度均穿过费米能级, 其主要是掺杂原子Al-3s和3p态在费米能级处杂化形成的贡献, 使体系呈现金属特性, 从而提高了材料的导电性能. Fe掺杂(图3(c))后, Fe^{2+} 离子与 Mn^{2+} 相比, $3d^6$ 轨道除了电子自旋向上被排满以外, 还有一个电子处于自旋向下态, 使费米能级价带顶附近出现了一个自旋向下的尖峰, 体系的禁带宽度减小为 1.42 eV , 有效地改善了体系的导电性能. Fe掺杂体系 $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{SiO}_4$ 中 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 的磁矩分别为 3.76 和 $4.66\ \mu_B$. 图3(d)是Mg掺杂态密度图, 导带中电子排布基本不变, 因此态密度整体并未发生变化, 计算得到带隙增大为 3.41 eV .

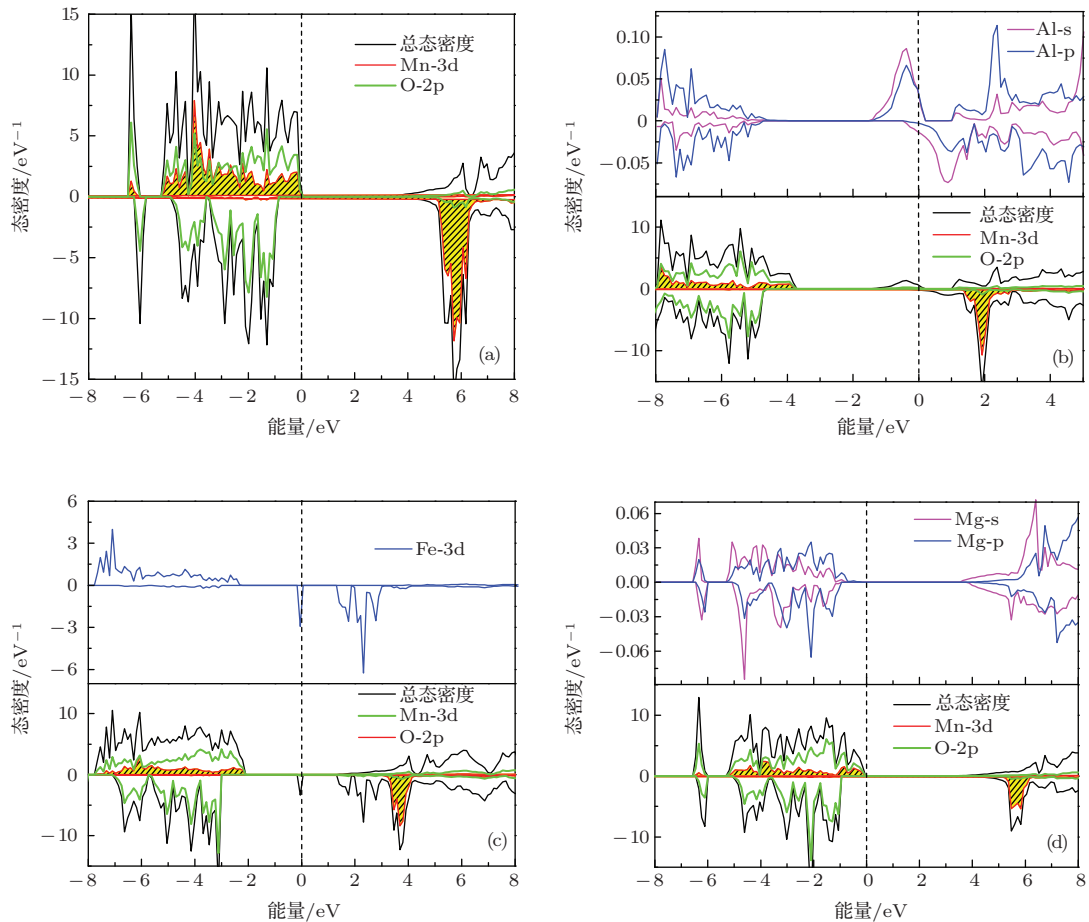


图3 (网刊彩色) 全锂相的态密度图 (a) $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 态密度; (b) $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{SiO}_4$ 态密度; (c) $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{SiO}_4$ 态密度; (d) $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{SiO}_4$ 态密度

Fig. 3. (color online) Density of states: (a) $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$; (b) $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{SiO}_4$; (c) $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{SiO}_4$; (d) $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{SiO}_4$.

充电过程中, 锂离子从正极材料中脱出通过电解液从而进入负极材料, 即发生脱锂过程. 脱锂结构及其掺杂结构态密度图见附录 A(图 A2), 锂离子的丢失, 体系中 Mn^{2+} 离子被氧化从而使脱锂电荷得到补偿^[3], 第一个锂离子脱出时, Mn^{2+} 被氧化形成 Mn^{3+} , 其中 $3d^5$ 态电子由半满壳层丢失一个电子形成 $3d^4$, 自旋向上出现一个空位, $LiMnSiO_4$ 呈现半导体的特性, 带隙为 0.12 eV, 计算得到此时 Mn 的磁矩为 $4.11 \mu_B$. 第二个锂离子脱出时, Mn^{3+} 被氧化形成 Mn^{4+} , $3d$ 态电子自旋向上出现两个空位, $MnSiO_4$ 态密度图中自旋向上的电子态密度穿过费米能级, 自旋向下的电子态密度在费米能级处存在带隙, 因此 $MnSiO_4$ 呈现半金属的特性, 此时 Mn 的磁矩为 $3.73 \mu_B$. 掺杂以后一次脱锂结构 $LiMn_{0.5}M_{0.5}SiO_4$ ($M = Al, Fe, Mg$) 均呈现半金属特性, 与未掺杂的 $LiMnSiO_4$ 相比金属性能增加. 二次脱锂结构 $Mn_{0.5}M_{0.5}SiO_4$ 的态密度图和掺杂前 $MnSiO_4$ 在费米能级附近基本一致, 均呈现半金属特性.

从掺杂前后以及脱锂前后态密度的变化可以得出: 锂离子的丢失, 体系的金属性能逐渐增强, Al 的掺杂使 Li_2MnSiO_4 电子自旋向上态密度和向下态密度均穿过费米能级, 呈现金属特性, 而且载流子的数目增加, 提高了体系的导电率. Fe 的掺杂使其带隙减小, 导电性能得到改善. Mg 掺杂增大了体系的带隙, 不利于导电性能的提升. 在脱锂相结构中, 掺杂引起一次脱锂结构金属性增强, 二次脱锂相结构掺杂前后均表现为半金属特性.

4 结 论

本文建立了硅酸锰锂以及不同金属离子 Al, Fe, Mg 替位掺杂 Mn 的结构, 运用 GGA+*U* 的方法, 在自旋极化状态下分别对 $Li_xMn_yM_{1-y}SiO_4$ ($x = 2, 1, 0; y = 0.5, 1; M = Al, Fe, Mg$) 的 12 种模型进行几何优化和电子结构计算. 根据能量最低原理, 找出了最优的掺杂位点和脱锂结构. 研究表明稳定的 Si—O 共价键在材料循环过程中起着稳定结构的作用. 在脱锂结构中, 计算了一次脱锂相结构的形成能, 得到 $LiMnSiO_4$ 和 $LiMn_{0.5}M_{0.5}SiO_4$ ($M = Al, Fe, Mg$) 的形成能分别为 $-0.173, -1.356, -0.466$ 和 -0.244 eV, 说明掺杂后一次脱锂相结构比掺杂前稳定, Al 掺杂的一次脱

锂结构最稳定, 且 Al 掺杂在脱嵌锂离子过程中体积变化小更加有利于材料充放电的循环性能. 纯 Li_2MnSiO_4 带隙为 3.31 eV, 掺杂 Al 后, 载流子浓度有所增加, 电子自旋向上和向下的态密度均穿过费米能级, 呈现金属特性, 从而提高了体系的导电率. Fe 掺杂后使带隙减小到 1.42 eV, 在一定程度上提高了材料的导电率, 同时降低了第一个锂离子脱嵌电压. Mg 的掺杂增大了带隙和脱嵌电压, 不利于材料电化学性能的提高. 在脱锂结构中, 掺杂使得一次脱锂结构金属性能增加. 综上所述, Al 掺杂效果最好, 有利于提高 Li_2MnSiO_4 的循环性能, 提高材料的导电率, 降低第一个锂离子脱嵌电压.

附录 A 体系 $Li_xMn_yM_{1-y}SiO_4$ 的 Mn—O, M—O, Si—O 键长和态密度

表 A1 体系中 Mn—O, M—O 和 Si—O 的平均键长
Table A1. Average bond lengths (Mn—O, M—O and Si—O).

结构	成键类型	键长/ 10^{-10} m		
		$x = 2$	$x = 1$	$x = 0$
Li_xMnSiO_4	Mn—O	2.095	1.936	1.845
	Si—O	1.657	1.649	1.645
$Li_xMn_{0.5}Al_{0.5}SiO_4$	Mn—O	2.092	1.918	1.816
	Al—O	1.887	1.800	1.773
$Li_xMn_{0.5}Fe_{0.5}SiO_4$	Si—O	1.659	1.652	1.641
	Mn—O	2.090	1.926	1.833
$Li_xMn_{0.5}Mg_{0.5}SiO_4$	Fe—O	2.054	1.909	1.855
	Si—O	1.657	1.652	1.643
$Li_xMn_{0.5}Mg_{0.5}SiO_4$	Mn—O	2.083	1.915	1.854
	Mg—O	2.000	1.979	1.945
$Li_xMn_{0.5}Mg_{0.5}SiO_4$	Si—O	1.656	1.648	1.635

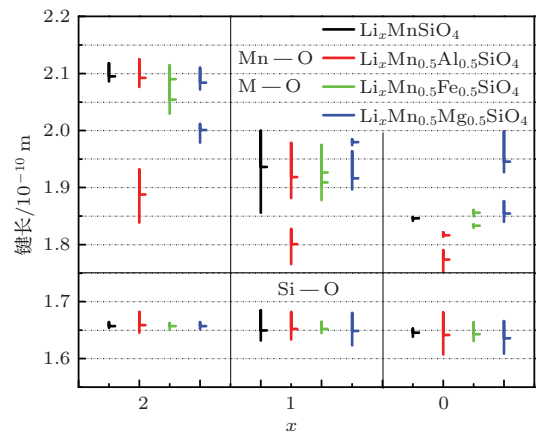


图 A1 (网刊彩色) 键长变化图(横坐标 $x = 2, 1, 0$)
Fig. A1. (color online) Average bond lengths changes ($x = 2, 1, 0$).

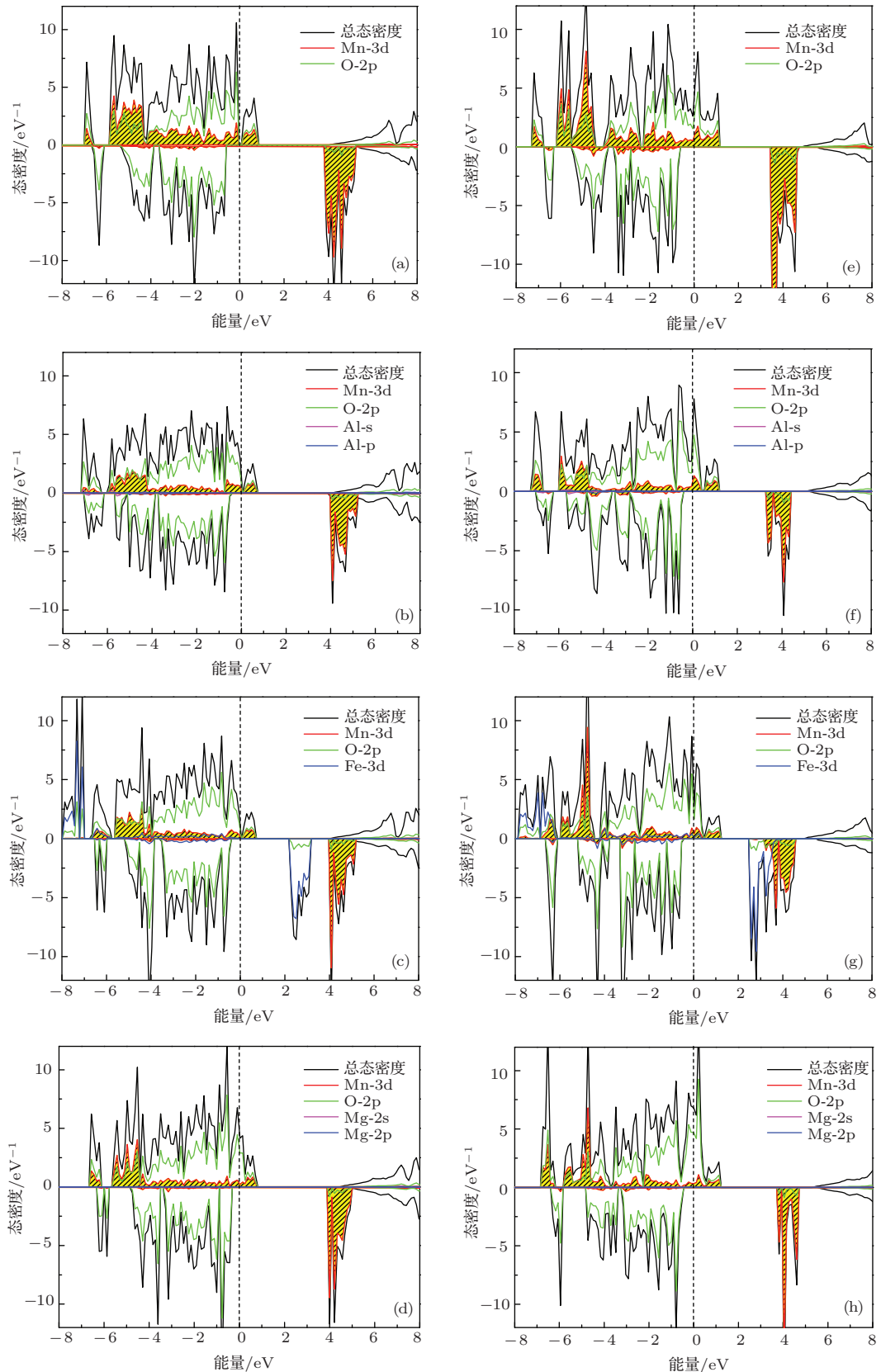


图 A2 (网刊彩色) 脱锂结构的态密度图 (a) LiMnSiO_4 ; (b)—(d) $\text{LiMn}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{SiO}_4$ ($M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg}$); (e) MnSiO_4 ; (f)—(h) $\text{Mn}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{SiO}_4$ ($M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg}$)

Fig. A2. (color online) Density of states: (a) LiMnSiO_4 ; (b)—(d) $\text{LiMn}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{SiO}_4$ ($M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg}$); (e) MnSiO_4 ; (f)—(h) $\text{Mn}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{SiO}_4$ ($M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg}$).

表 A1 列出了体系 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}\text{SiO}_4$ ($x = 2, 1, 0$; $y = 0.5, 1$; $M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg}$) 中 Mn—O, M—O 和 Si—O 的平均键长. 图 A1 进一步给出了键长的变化和平均键长图, 其中竖直的长线代表键长的变化区间, 水平的小短线代表平均键长.

图 A2 是脱锂相和其掺杂结构的态密度图. 图 A2 (a) 是 LiMnSiO_4 的态密度图, 呈现半导体的特性, 具有 0.12 eV 的带隙; 图 A2 (b)—(d) 分别是掺杂结构一次脱锂 $\text{LiMn}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{SiO}_4$ ($M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg}$) 的态密度图, 电子自旋向上态密度穿过费米能级, 自旋向下态密度存在着带隙, 体系呈现半金属的特性; 图 A2 (e) 是 MnSiO_4 的态密度图, 锂离子全部脱出, 体系结构发生很大的变化, Mn—O 之间的作用加强, 体系呈现半金属特性; 图 A2 (f)—(h) 分别是 $\text{Mn}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{SiO}_4$ ($M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg}$) 的态密度图, 和未掺杂时一样均呈现半金属特性.

参考文献

- [1] Kalantarian M M, Asgari S, Mustarelli P 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 107
- [2] Wu W, Jiang F M, Zeng J B 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 048202 (in Chinese) [吴伟, 蒋方明, 曾建邦 2014 物理学报 **63** 048202]
- [3] Zhang P 2014 *Ph. D. Dissertation* (Xiamen: Xiamen University) (in Chinese) [张鹏 2014 博士学位论文 (厦门: 厦门大学)]
- [4] Nytén A, Abouimrane A, Armand M, Gustafsson T, Thomas J O 2005 *Electrochem. Commun.* **7** 156
- [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] Wu S Q, Zhu Z Z, Yang Y, Hou Z F 2009 *Comput. Mater. Sci.* **44** 1243
- [7] Arroyo-de Dompablo M E, Armand M, Tarascon J M, Amador U 2006 *Electrochem. Commun.* **8** 1292
- [8] Nishimura S I, Hayase S, Kanno R, Yashima M, Nakayama N, Yamada A 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 13212
- [9] Sirisopanaporn C, Masquelier C, Bruce P G, Armstrong A R, Dominko R 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 1263
- [10] Gong Z L, Yang Y 2011 *Energy Environ. Sci.* **4** 3223
- [11] Ru Q, Hu S J, Zhao L Z 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 036301 (in Chinese) [汝强, 胡社军, 赵灵芝 2011 物理学报 **60** 036301]
- [12] Huang X B, Li X, Wang H Y, Pan Z L, Qu M Z, Yu Z L 2010 *Electrochim. Acta* **55** 7362
- [13] Aravindan V, Karthikeyan K, Kang K S, Yoon W S, Kim W S, Lee Y S 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 2470
- [14] Wang J M, Hu J P, Liu C H, Shi S Q, Ouyang C Y 2012 *Physics* **41** 95 (in Chinese) [王佳民, 胡军平, 刘春华, 施思齐, 欧阳楚英 2012 物理 **41** 95]
- [15] Zhang Z, Ma S S, Kou D, Liu X Q 2013 *Battery* **43** 357 (in Chinese) [张峥, 马慎思, 寇丹, 刘兴泉 2013 电池 **43** 357]
- [16] Ma S S 2013 *M. S. Dissertation* (Chengdu: University of Electronic Science and Technology) (in Chinese) [马慎思 2013 硕士学位论文 (成都: 电子科技大学)]
- [17] Peng W, Yue M, Liang Q, Hu S J, Hou X H 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 038202 (in Chinese) [彭薇, 岳敏, 梁奇, 胡社军, 侯贤华 2011 物理学报 **60** 038202]
- [18] Rangappa D, Murukanahally K D, Tomai T, Unemoto A, Honma I 2012 *Nano Lett.* **12** 1146
- [19] Moriya M, Miyahara M, Hokazono M, Sasaki H, Nemoto A, Katayama S, Akimoto Y, Hirano S 2014 *J. Electrochem. Soc.* **161** A97
- [20] Deng C, Zhang S, Yang S Y 2009 *J. Alloys Compd.* **487** L18
- [21] Gong Z L, Li Y X, Yang Y 2006 *Electrochem. Solid-State Lett.* **9** A542
- [22] Liu W G, Xu Y H, Yang R, Ren B 2010 *Hot Working Technol.* **39** 21 (in Chinese) [刘文刚, 许云华, 杨蓉, 任冰 2010 热加工工艺 **39** 21]
- [23] Choi S, Kim S J, Yun Y J, Lee S S, Choi S Y, Jung H K 2013 *Mater. Lett.* **105** 113
- [24] Deng C, Zhang S, Wu Y X, Zhao B D 2014 *J. Electroanal. Chem.* **719** 150
- [25] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [26] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [27] Anisimov V I, Zaanen J, Andersen O K 1991 *Phys. Rev. B* **44** 943
- [28] Dominko R, Bele M, Gaberšček M, Meden A, Remškar M, Jamnik J 2006 *Electrochem. Commun.* **8** 217
- [29] Kuganathan N, Islam M S 2009 *Chem. Mater.* **21** 5196
- [30] 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
- [31] Belharouak I, Abouimrane A, Amine K 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 20733
- [32] Lee H, Park S D, Moon J, Lee H, Cho K, Cho M, Kim S Y 2014 *Chem. Mater.* **26** 3896
- [33] Chen R Y, Heinzmann R, Mangold S, Chakravadhanula K, Hahn H, Indris S 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 884
- [34] Longo R C, Xiong K, KC S, Cho K 2014 *Electrochim. Acta* **121** 434
- [35] Zhang P, Zheng Y, Yu S, Wu S Q, Wen Y H, Zhu Z Z, Yang Y 2013 *Electrochim. Acta* **111** 172
- [36] Aydinol M K, Kohan A F, Ceder G 1997 *Phys. Rev. B* **56** 1354
- [37] Osnis A, Kosa M, Aurbach D, Major D T 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 17919
- [38] Shao B, Abe Y, Taniguchi I 2013 *Powder Technol.* **235** 1

First-principles study of electronic structures and electrochemical properties for Al, Fe and Mg doped $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ *

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

Ma Cun-Liang¹⁾ Wang Hui¹⁾²⁾

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

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

(Received 28 October 2014; revised manuscript received 30 November 2014)

Abstract

$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ is one of the potential cathode materials for lithium batteries due to its high capacities, but the poor conductivity hinders its further development. The cycling performance and electrochemical property of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ cathode material can be improved by doping metal cation. Twelve structures $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_{1-y}\text{SiO}_4$ ($x = 2, 1, 0$; $y = 0.5, 1$; $M = \text{Al, Fe, Mg}$) by doping Al, Fe and Mg are constructed in this paper, and their structures, electronic properties and delithiation process are studied by using the density functional theory of first principles within the GGA+ U scheme. The best doping site and delithiated structure are found by comparing their energies. The results show that Al-doping is the best way to improve the conductivity and cyclability of the cathode material $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$. The pure $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ has a low conductivity because of its large band gap (3.41 eV), while Al-doping $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ crystal has metallic characteristics due to its electron densities of state with up-spin and down-spin cross through the Fermi level. The band gap is also reduced when it is Fe-doped, which improves the conductivity of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$. Among the delithiated structures $\text{Li}_x\text{MnSiO}_4$ ($x = 1, 0$), Al-doping enhances the structural stability because of the lowest formation energy and its cyclability is improved by reducing the volume change. Within the lithium ion extraction from the $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{SiO}_4$ ($M = \text{Al, Fe, Mg}$), the Mn—O and M—O bonding have much more ionic features, while the covalent bonding feature between Si and O is almost unchanged. And the fully delithiated MnSiO_4 and $\text{Mn}_{0.5}\text{M}_{0.5}\text{SiO}_4$ show semi-metallic properties depending on the density of states of configuration. The delithiated voltages for the first Li extraction process decrease when Al and Fe are doped. Therefore the Al-doping in the $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ is expected to be an effective way to improve the cycling performance and electrochemical property for Li-ion battery cathode material.

Keywords: first-principles, doped, conductivity, deintercalation voltages

PACS: 71.15.-m, 71.15.Mb, 75.47.Lx

DOI: 10.7498/aps.64.087101

* Project supported by the National Science Foundation, 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 No. 2682014ZT30).

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

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