

锂离子电池正极材料 Li_2MnO_3 稀土掺杂的第一性原理研究

郑路敏 钟淑英 徐波 欧阳楚英

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

Zheng Lu-Min Zhong Shu-Ying Xu Bo Ouyang Chu-Ying

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 138201 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190509

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190509>

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

锂离子电池正极材料 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的电子结构与输运特性

Electronic structure and transport properties of cathode material $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ for lithium-ion battery

物理学报. 2015, 64(24): 248201 <https://doi.org/10.7498/aps.64.248201>

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

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

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

基于电化学模型的锂离子电池多尺度建模及其简化方法

Multi-scale modeling and its simplification method of Li-ion battery based on electrochemical model

物理学报. 2017, 66(23): 238801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.238801>

基于单粒子模型与偏微分方程的锂离子电池建模与故障监测

Modeling and failure monitor of Li-ion battery based on single particle model and partial difference equations

物理学报. 2015, 64(10): 108202 <https://doi.org/10.7498/aps.64.108202>

Li掺杂对 $\text{MgH}_2(001)$ 表面 H_2 分子扩散释放影响的第一性原理研究

First principles study on the H_2 diffusion and desorption at the Li-doped $\text{MgH}_2(001)$ surface

物理学报. 2016, 65(5): 056801 <https://doi.org/10.7498/aps.65.056801>

石墨烯吸附Li团簇的第一性原理计算

The first-principle calculation on the Li cluster adsorbed on graphene

物理学报. 2017, 66(5): 057301 <https://doi.org/10.7498/aps.66.057301>

锂离子电池正极材料 Li_2MnO_3 稀土掺杂的第一性原理研究*

郑路敏 钟淑英[†] 徐波 欧阳楚英

(江西师范大学物理与通信电子学院, 南昌 330022)

(2019年4月8日收到; 2019年4月24日收到修改稿)

掺杂是锂离子电池电极材料优化改性的一种有效的方法. 稀土元素因其具有高的电子电荷、大的离子半径以及强的自极化能力, 成为掺杂改性的重要选择. 本文利用基于密度泛函理论的第一性原理方法研究了稀土元素 (La, Ce, Pr, Sm) 掺杂的锂离子电池正极材料 Li_2MnO_3 的性质. 通过稀土元素的掺杂, Li_2MnO_3 材料的晶格常数和晶胞体积都有不同程度的增大. 由于稀土原子的价态不同, 导致掺杂后的 Li_2MnO_3 的电子结构性质不同. La 掺杂的 Li_2MnO_3 表现出金属性, 而 Ce, Pr, Sm 掺杂的结构为半导体性质, 但带隙与未掺杂情况下相比有所减小. Li_2MnO_3 中的 Li 离子迁移在 La 和 Ce 掺杂后展示出复杂的能垒变化. 在远离稀土离子处, Li 离子迁移势垒比未掺杂时减小, 但在靠近稀土离子处则表现为势垒变化的多样性. 当 Li 离子在离稀土离子最近的位置处进行迁移, 势垒有明显的增加, 这一结果与稀土离子周围的局域结构变化大密切相关.

关键词: 第一性原理计算, 稀土掺杂, 锂离子电池, 正极材料

PACS: 82.47.Aa, 71.15.Mb, 76.30.Kg

DOI: 10.7498/aps.68.20190509

1 引言

锂离子电池自诞生以来给社会科技的发展做出了巨大的贡献, 特别是应用在各种电子设备上^[1]. 随着电子设备的更新换代, 越来越多的电子设备要求更高容量、更快充放电速率以及更长循环寿命的锂离子电池. 其中, 在电池正极材料的改进上, 掺杂作为一种有效的策略, 对电池的性能有很大的改善^[2]. 适当的掺杂可以有效抑制电极材料在充放电过程中的结构变化, 从而提高锂离子电池的循环性能和倍率性能^[3].

稀土元素具有大的离子半径, 高的电子电荷, 以及强的自极化能力, 作为掺杂元素, 不仅对于尖晶石型钴铁氧体的电子结构和磁性有明显的调节

作用^[4], 而且在锂离子电池正极材料的改性上起到了积极的作用. 通过稀土掺杂的方式可以有效改善正极材料的性能. 近些年, 实验方面对于稀土元素掺杂锂离子电池正极材料的研究有很多, 比如: LiCoO_2 ^[5-7], LiMn_2O_4 ^[8-12], LiFePO_4 ^[13,14] 和 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ^[15] 等. Yang 等^[16] 报道了 LiMn_2O_4 电池正极材料的稀土掺杂, 掺杂后形成的 $\text{LiMn}_{2-x}\text{RE}_x\text{O}_4$ ($x = 0.01$, RE = Y, Nd, Gd, Ce) 体系晶格参数由于掺杂稀土离子而增大, 形成更为稳定的骨架结构, 显著提高了电极材料的循环性能. 此外, 采用大离子半径的稀土元素进行掺杂, 从某种程度上扩展了正极材料中的三维扩散通道, 促进了 Li 离子的迁移. Sun 等^[17] 研究了 $\text{LiMn}_{2-x}\text{RE}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.01$, RE = La, Ce, Nd, Sm) 的正极材料. 研究表明, 与纯的 LiMn_2O_4 相比,

* 国家自然科学基金 (批准号: 11664012, 11564016)、江西省杰出青年人才资助计划 (批准号: 20171BCB23035)、江西省教育厅科学技术研究项目 (批准号: GJJ170186) 和江西师范大学博士启动基金项目 (批准号: 7957) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: syzhong@jxnu.edu.cn

稀土掺杂后的材料循环性能和倍率性能均有显著提高. 不仅是 LiMn_2O_4 正极材料, Zhang 等^[18] 还在 LiFePO_4 中用 La 替代 Li 实现了可逆容量、电导率和 Li 离子迁移率的显著提高. 在三元材料的掺杂研究方面, 实验表明 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.04$, Re = La, Ce, Pr) 具有较高放电能力和较好的循环性能, 其原因是稀土元素的掺入成功抑制了循环过程中的电荷转移^[19].

层状的富锂锰基固溶体因其具有高容量、高电压、成本低以及环保等优点, 是具有潜力的下一代锂离子动力电池正极材料. 富锂锰基正极在不断的充放电过程中存在的循环性能差、电压衰减、向尖晶石结构的不可逆转变、不可逆容量大等问题, 与富锂锰基材料中的主要成分 Li_2MnO_3 的活化过程密切相关^[20]. 不仅如此, Li_2MnO_3 在深度脱锂的过程中会发生释氧. 释氧对于电池的安全来说是一个不容忽视的隐患, 它会导致电池的鼓包甚至是爆炸^[21]. 为了提高 Li_2MnO_3 的稳定性和电化学性质, 人们提出了掺杂改性的方案. Gao 等^[22] 通过第一性原理计算研究发现 Mn 位 Mo 掺杂能够减小带隙, 促进 Li 离子输运以及起到抑制释氧的作用. 此外, 我们以前的理论研究表明, Li_2MnO_3 利用 P 掺杂可以抑制氧缺陷, 阻止氧气的形成, 并且通过抑制由层状材料到尖晶石结构的相变, 从而提高结构的稳定性^[23].

上述关于 Li_2MnO_3 的研究表明, 掺杂可以有效改善电池正极材料的性能. 尽管 Li_2MnO_3 的掺杂研究很多, 但有关稀土掺杂的研究工作尚未见报道. 由于稀土掺杂在锂离子电池电极材料的改性中能起到良好的效果, 并且采用理论模拟的方法能够方便地预测材料的性能^[24], 所以在本研究工作中, 采用第一性原理计算的方法研究稀土元素 (La, Ce, Pr, Sm) 掺杂 Li_2MnO_3 的原子结构、电子结构以及离子迁移动力学性质, 从理论上预测稀土掺杂对 Li_2MnO_3 的改性效果.

2 计算细节和方法

采用基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势方法, 所有的数据模拟在 Vienna *ab initio* simulation package 软件包中进行^[25]. 原子实和价电子之间的相互作用通过投影缀加平面波赝势来描述^[26]. 平面波的截断能设置为 550 eV. 电子间相

互作用的交换关联能采用广义梯度近似 (GGA) 的 Perdew-Wang (PW91)^[27] 方案处理. 由于广义梯度近似不能准确地描述强关联体系的电子性质, 所以本文采用 GGA+ U ^[28] 的方法来弛豫离子和晶胞. 其中, Mn 的有效 U 值取为 5.0 eV^[29,30], 该 U 值用于处理 Mn 的强局域化的 d 电子. 对于稀土元素, 可能含有 d 电子或者 f 电子, 因此在分析原子的电子构型的基础上, 我们对 La 的 d 电子和 Ce, Pr, Sm 的 f 电子加 U 值, 且 La, Ce, Pr 和 Sm 的有效 U 值分别取 7.50, 5.30, 6.05 和 7.05 eV^[31]. 布里渊区的数值积分采用 Monkhorst-Pack 方法^[32] 划分积分网格为 $3 \times 3 \times 3$. 因为体系具有磁性, 所以所有的计算都考虑自旋极化. 对费米能级采用高斯展宽, 展开宽度取为 0.02 eV. 对于体系的结构弛豫, 保证作用在每个原子上的 Hellman-Feynman 力小于 0.01 eV/Å. 此外, 采用弹性能带法^[33,34] 搜索 Li 离子的迁移路径, 并计算迁移势垒.

3 结果与讨论

3.1 稀土掺杂的 Li_2MnO_3 的原子结构

Li_2MnO_3 是一种空间群为 $C2/m$ 的富锂锰基正极材料. 其中, Li 占据晶体的 $4h$, $2c$ 和 $2b$ 位置, O 占据了 $8j$ 和 $4i$ 位置, Mn 占据了 $4g$ 位置. $2b$ 位置的 Li 离子在过渡金属层中, $4h$ 和 $2c$ 位置的 Li 离子在 Li 层中^[35]. 我们对 $2 \times 1 \times 2$ 超胞结构进行优化, 优化后的晶格参数列于表 1 中, 其中, $2a = 10.030 \text{ \AA}$, $b = 8.670 \text{ \AA}$, $2c = 10.191 \text{ \AA}$, 与实验值非常接近^[34]. 随后, 对未掺杂 Li_2MnO_3 的完美结构进行稀土掺杂. 所有的掺杂都是将一个 Mn 原子替换成稀土原子 (La, Ce, Pr, Sm), 如图 1 所示. 结构优化之后, 我们发现晶胞的形状并没有改变, 依然保持未掺杂时的结构, 但晶格常数明显增大, 同时晶胞的体积也增加, 如表 1 所列, 显然这是因为稀土元素的离子半径比 Mn 离子大所导致的. 此外, 对比四种稀土元素掺杂后的晶格体积可以发现, La 掺杂的 Li_2MnO_3 体积变化最大, 而 Sm 掺杂的体系体积变化最小. 尽管实验上目前还缺少 Li_2MnO_3 稀土掺杂的结构数据, 但可以发现有关锂离子电池正极材料 LiMn_2O_4 的结果. 有趣的是, Sun 等^[17] 以及 Iqbal 和 Ahmad^[9] 的实验结果表明 LiMn_2O_4 进行稀土掺杂后, 晶格常数相比于未掺杂时的减少了. 他们给出的解释是由于稀土离子替

表 1 未掺杂与稀土掺杂的 Li_2MnO_3 的晶格常数、超胞体积与稀土元素的磁矩

Table 1. Lattice constants, volume of supercell, magnetic moment of rare-earth atom of Li_2MnO_3 without and with rare-earth doping.

体系	稀土元素的磁矩/ μ_B	$2a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$2c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
$\text{Li}_2\text{MnO}_3(\text{exp})^{[36]}$	—	9.874	8.532	10.060	—
Li_2MnO_3	—	10.030	8.670	10.191	835.566
La- Li_2MnO_3	0	10.244	8.828	10.317	877.527
Ce- Li_2MnO_3	0	10.157	8.769	10.266	861.058
Pr- Li_2MnO_3	1	10.151	8.765	10.263	859.917
Sm- Li_2MnO_3	0	10.136	8.755	10.248	856.630

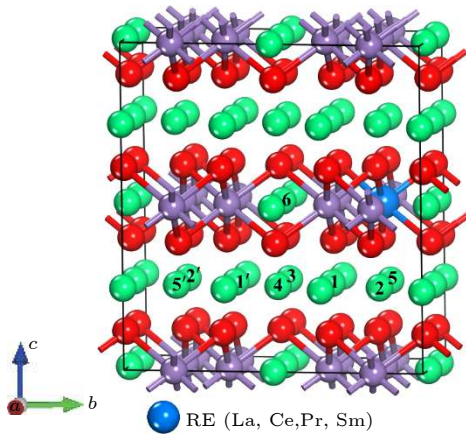


图 1 Li_2MnO_3 中稀土掺杂位置与 Li 离子的 9 种不同等价位示意图

Fig. 1. Crystal structure of Li_2MnO_3 with rare-earth doping sites and nine Li sites.

位 Mn 离子后形成的 RE—O 键比 Mn—O 键更强，因此 RE—O 键长比 Mn—O 键长更短，从而导致了晶格常数的减小。然而，根据我们获得的 Li_2MnO_3 的晶格优化结果，我们推断稀土离子替换 Mn 离子并不能减小稀土离子与 O 离子之间的键长，所以实验上观测到的 LiMn_2O_4 由于稀土掺杂造成的晶格常数减小还存在其他的影响因素，此方向值得进一步研究。

为了了解稀土掺杂对 Li_2MnO_3 结构键长的影响，表 2 列出了稀土掺杂的 Li_2MnO_3 优化之后的有关稀土离子与最近邻 O 离子之间的详细键长。为了更好地进行比较，表 2 还给出了未掺杂 Li_2MnO_3 中 MnO_6 八面体的键长。在未进行稀土掺杂时， MnO_6 八面体中的六条 Mn—O 键长几乎相等，其中四条键长为 1.941 Å，另外两条分别为 1.934 和 1.949 Å。当 Mn 离子被 La 离子替换后，La—O 之间的键长明显扩大，六条键长每两条相等，三组键长分别为 2.374, 2.385 和 2.401 Å。受到 La 掺杂的影响，La 近邻的 MnO_6 八面体中的

Mn—O 键长也发生了变化，键长范围在 1.910—1.967 Å 之间。当 Mn 离子被 Ce 离子替代后，Ce—O 键长分别为 2.198, 2.215 和 2.218 Å，其近邻的 MnO_6 八面体中 Mn—O 键长范围在 1.931—1.955 Å 之间。当 Pr 和 Sm 离子替换 Mn 离子之后，Pr—O 和 Sm—O 的键长分别在 2.193—2.211 Å 和 2.170—2.183 Å 范围内，近邻 MnO_6 八面体中 Mn—O 键长变化范围分别为 1.940—1.955 Å 和 1.916—1.964 Å。计算数据表明，当 Li_2MnO_3 中掺入稀土元素后，稀土离子与 O 离子之间的键长与未掺杂结构中的 Mn—O 键长相比都显著增大，从而扩大了整个晶体的晶格常数。

表 2 未掺杂 Li_2MnO_3 中的 Mn 离子与最近邻 O 离子之间的键长和稀土掺杂结构中稀土离子与最近邻 O 离子之间的键长

Table 2. Distance between Mn and the nearest neighboring O in undoped Li_2MnO_3 and distance between rare-earth ion and the nearest neighboring O in rare-earth-doped Li_2MnO_3 .

	Mn ⁴⁺	La ³⁺	Ce ⁴⁺	Pr ⁴⁺	Sm ⁴⁺
$d_{\text{M-O}} (M = \text{Mn}, \text{La, Ce, Pr, Sm})/\text{\AA}$	1.941	2.374	2.215	2.193	2.181
	1.934	2.385	2.198	2.208	2.183
	1.949	2.401	2.218	2.211	2.170

3.2 稀土掺杂的 Li_2MnO_3 的电子结构性质

图 2 是未掺杂 Li_2MnO_3 的电子态密度图。从图 2 中可以看出， Li_2MnO_3 是半导体材料，计算带隙约为 1.60 eV。此外，计算数据显示，Mn 在体系中呈现 +4 价，磁矩为 3 μ_B 。根据晶体场理论， Mn^{4+} 离子中的 3 个电子占据 Mn-3d 轨道中的 t_{2g} 轨道， e_g 轨道为全空的状态。因为 Mn^{4+} 离子很稳定，电子不易失去，所以在脱锂过程中，Mn 的价态保持不变，O 会补偿电荷，从而使结构不稳定。图 3 展示了 La, Ce, Pr 和 Sm 掺杂后的 Li_2MnO_3

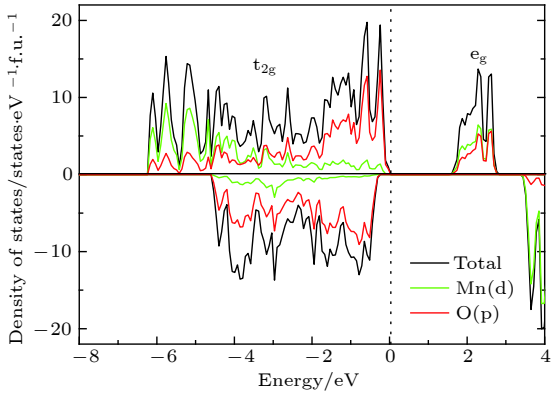


图 2 未掺杂 Li_2MnO_3 的电子态密度图

Fig. 2. Density of states of Li_2MnO_3 without doping.

的总态密度与稀土离子的投影态密度. 由图 3(a) 可以看出, 当掺入 La 时, Li_2MnO_3 由半导体转变为金属性质, 有电子态穿过费米能级. 原因是由于 La 原子的价电子构型为 $5d^16s^2$, 最外层有 3 个电子, 当掺入 Li_2MnO_3 后形成 +3 价的离子 La^{3+} . 而 Li_2MnO_3 中的 Mn 离子是 +4 价的离子. 因此在这种非等价离子替换的情况下, 部分 O 的电子态由原来的占据态转变为非占据态, 从而形成金属性的电子结构, 如图 3(a) 中的 O 原子的投影态密度所

示. 与之不同的是, Ce 和 Pr 掺杂后的 Li_2MnO_3 的电子态密度图与未掺杂情况下的非常相似, 都显示出半导体的特性, 如图 3(b) 和图 3(c) 所示. 从相似电子态密度图上可以判断出, Ce 和 Pr 掺杂之后都形成了 +4 价的离子态, 与 Mn^{4+} 的价态相等, 是等价态离子替换, 从而没有改变本质的导电性. 为了进一步证实, 我们分析了掺杂后稀土离子的磁矩, 列于表 1 中. Ce 最外层电子排布为 $4f^1 5d^1 6s^2$, 当形成 +4 价离子时, 外层电子全部失去, 导致磁矩为 0. 类似地, Pr 原子外层电子排布是 $4f^3 6s^2$, 形成 +4 价离子后剩余一个 f 电子, 总磁矩为 $1 \mu_B$. 因此, 我们对价态的分析与磁矩计算结果是相符的. 尽管 Ce 和 Pr 掺杂的 Li_2MnO_3 表现为半导体特性, 但带隙较未掺杂的 Li_2MnO_3 变小了, 带隙分别降为 1.30 和 1.40 eV.

图 3(d) 显示的是 Sm 掺杂的 Li_2MnO_3 的电子态密度. 显然, 该电子态密度依然保持了半导体的特性, 但带隙减少为 0.91 eV. 从总的态密度图上可以看出, 带隙减小的主要原因是在费米能级附近出现了一个较为局域的带隙态. 为了进一步分析该带隙态, 我们给出了 Sm 的 f 轨道的分波态密度,

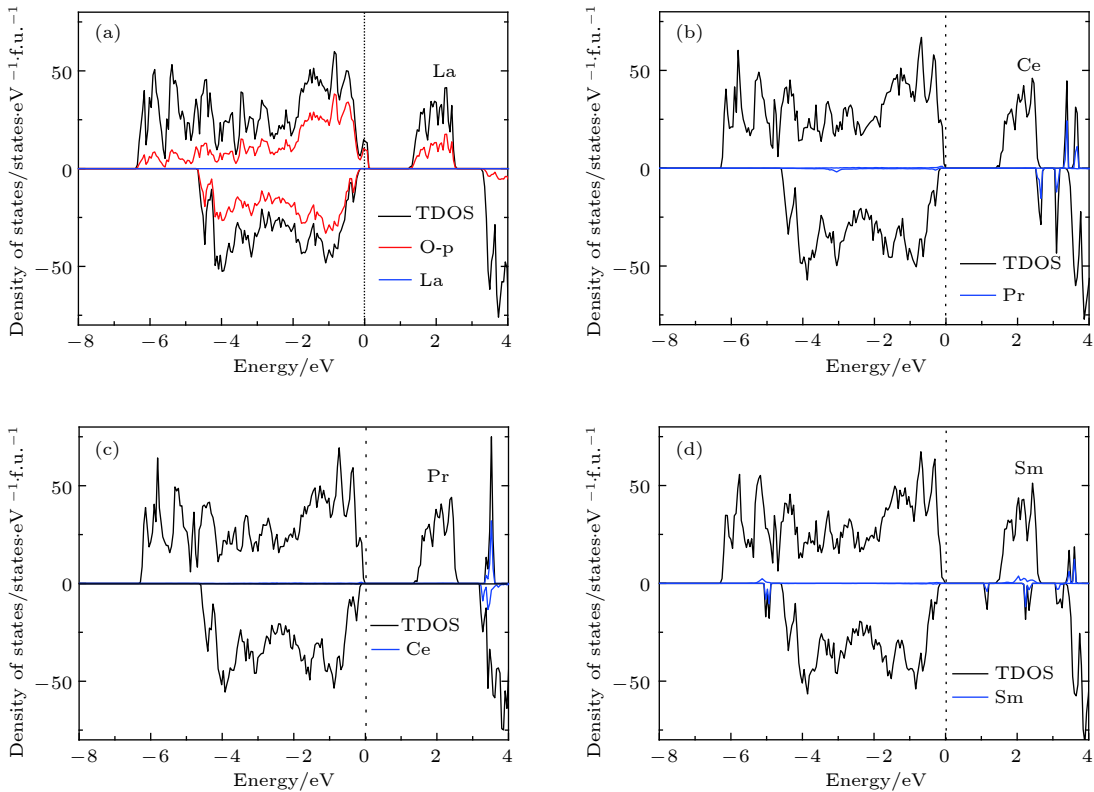


图 3 稀土元素 (a) La, (b) Ce, (c) Pr, (d) Sm 掺杂的 Li_2MnO_3 的电子态密度

Fig. 3. Density of states of Li_2MnO_3 with (a) La, (b) Ce, (c) Pr, and (d) Sm doping.

同样显示于图 3(d) 中. 分波态密度结果表明带隙态几乎是由 Sm 的 f 轨道贡献的. 虽然影响带隙减小的带隙态相对比较局域, 但在某种程度上对于体系的导电性起到增强的作用.

3.3 稀土掺杂的 Li_2MnO_3 中的 Li 离子迁移动力学

由于 Li 离子在电极化合物中的迁移率是体现可充电锂离子电池倍率性能的一个关键因素, 因此研究 Li 离子迁移的能垒对锂离子电池的应用至关重要. 在稀土掺杂的 Li_2MnO_3 中, 因为 Ce, Pr 和 Sm 都是相同的价态, 所以它们对于 Li 离子迁移的影响是类似的. 对比表 1 中 Ce, Pr 和 Sm 掺杂后的 Li_2MnO_3 的晶格常数以及表 2 中 Ce—O, Pr—O 和 Sm—O 键长可以发现, Ce, Pr 和 Sm 掺杂产生的结构影响相差很小. 因此, 我们选取具有代表性的 La 和 Ce 元素掺杂的 Li_2MnO_3 体系, 研究其中的 Li 离子迁移动力学.

参考 Xiao 等^[37]报道的关于 Li_2MnO_3 中 Li 离子迁移路径的分析, 并且结合稀土元素的掺杂位置, 本文中我们定义了 9 个 Li 离子的位置, 示于图 1 中. 因为超胞的产生是原胞在 *a* 方向扩了一倍, 根据周期性边界条件, 以 6 号, 4 号和 3 号 Li 原子为镜面, 整个晶胞左右对称. 因为 La/Ce 的掺入, 体系不再对称, 即使相同的 wyckoff 位置也具有不同的迁移类型. 为了便于描述, 相对于掺杂的稀土离子而言, 我们把靠近稀土离子一边的 Li 位定义为近邻位, 包括 1, 2 和 5 号位; 把远离稀土离子一边的 Li 位定义为远端位, 包括 1', 2' 和 5' 号位, 剩下的 6, 3 和 4 号位则作为中间位. 其中, 6 是 2*b* 位, 3 和 4 都是 2*c* 位, 1, 2, 5 (或 1', 2', 5') 都是 4*h* 位. 为了全面分析迁移路径, 我们总共考虑了 11 条迁移路径的能垒, 如表 3 所列, 并与未掺杂时的迁移路径进行比较.

Li 离子在 La 掺杂的 Li_2MnO_3 中的迁移情况分成两类, 如图 4 所示, 左边一系列图 4(a), 4(b), 4(d), 4(f), 4(h), 4(j) 为近邻位的 Li 离子的迁移势垒, 右边一系列图 4(c), 4(e), 4(g), 4(i), 4(k) 是远端位的 Li 离子的迁移势垒. 图 4 中远端位的离子迁移势垒范围为 0.36—0.53 eV, 与未掺杂时相同 wyckoff 位的结果 (0.51—0.84 eV)^[37] 相比, 有了明显降低. 这主要是因为 Li 离子迁移势垒的大小与过渡金属层之间的空间密切相关. 相比于未掺杂

表 3 两种近邻结构中的 Li 离子迁移路径
Table 3. Diffusion paths of Li ions in two different structures with neighboring Li ions.

	未掺杂	稀土掺杂	
2 <i>b</i> -2 <i>c</i>	6-3	6-3	
2 <i>b</i> -4 <i>h</i>	6-1	6-1	6-1'
4 <i>h</i> -2 <i>c</i>	1-3	1-3	1'-3
4 <i>h</i> -2 <i>c</i>		1-4	1'-4
4 <i>h</i> -4 <i>h</i>	1-5	1-5	1'-5'
4 <i>h</i> -4 <i>h</i>		1-2	1'-2'

的 Li_2MnO_3 , La 掺杂后 *c* 方向的晶格常数明显增加, 从而拉大了迁移空间, 减小了迁移势垒, 使得 Li 离子的迁移更容易发生. 与远端位的离子迁移情况不同, 近邻位的 Li 离子迁移的势垒变化范围非常大, 具体为 0.01—1.03 eV. 我们推断如此大的势垒变化与 La 掺杂之后的局域结构变化大有关. 为了证实这一点, 我们分析了 La 离子周围的局域结构. 结果表明, La 掺入后形成了 La—O 键, 其键长比 Mn—O 键长长, 会局域性地压缩 Li 层上下 O 与 O 之间的层间距. 我们的数据显示, 远端位的 Li 层上下 O 与 O 之间层间距大约为 2.817 Å, 而稀土离子正下方的 O 与 O 层间距只有 2.724 Å. 因此围绕着 La 周围的离子迁移, 势垒很大, 如 6-1 路径的 0.87 eV 和 1-5 路径的 1.03 eV. 从上面的结果可以得出, 一方面, 稀土掺杂整体上可以降低 Li 离子的迁移势垒, 提高迁移速率; 另一方面, 稀土离子的掺入改变了局域结构, 使得周围的势能面起伏更大, 不利于 Li 离子的迁移. 所以, 稀土离子的掺杂浓度对于 Li 离子的迁移有着重要的影响, 需要进一步优化. 值得注意的是, 我们计算中只将 1 个 Mn 原子替换成稀土离子, 计算得到的掺杂比例为 6.25%. 实验上, Sun 等^[17]对于 LiMn_2O_4 的掺杂比例小于 1%, 三元材料 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.04$) 的稀土掺杂比例则小于 4%^[19]. 尽管我们模型中的稀土掺杂比例略大于实验的结果, 但在同一量级上. 因此, 我们理论计算的结果与实验具有可比性. 此外, 对于 1-2, 1-3, 1-4 三条迁移路径, 其对应的能量势垒呈现出明显的方向性, 即由最靠近稀土离子的 Li 位 (1 号位) 向其他的 Li 位迁移, 势垒较低, 反之, 从其他 Li 位向 1 号 Li 位迁移, 势垒极大. 这说明 Li 离子倾向于向远离稀土元素的方向迁移. 进一步地, 在考虑

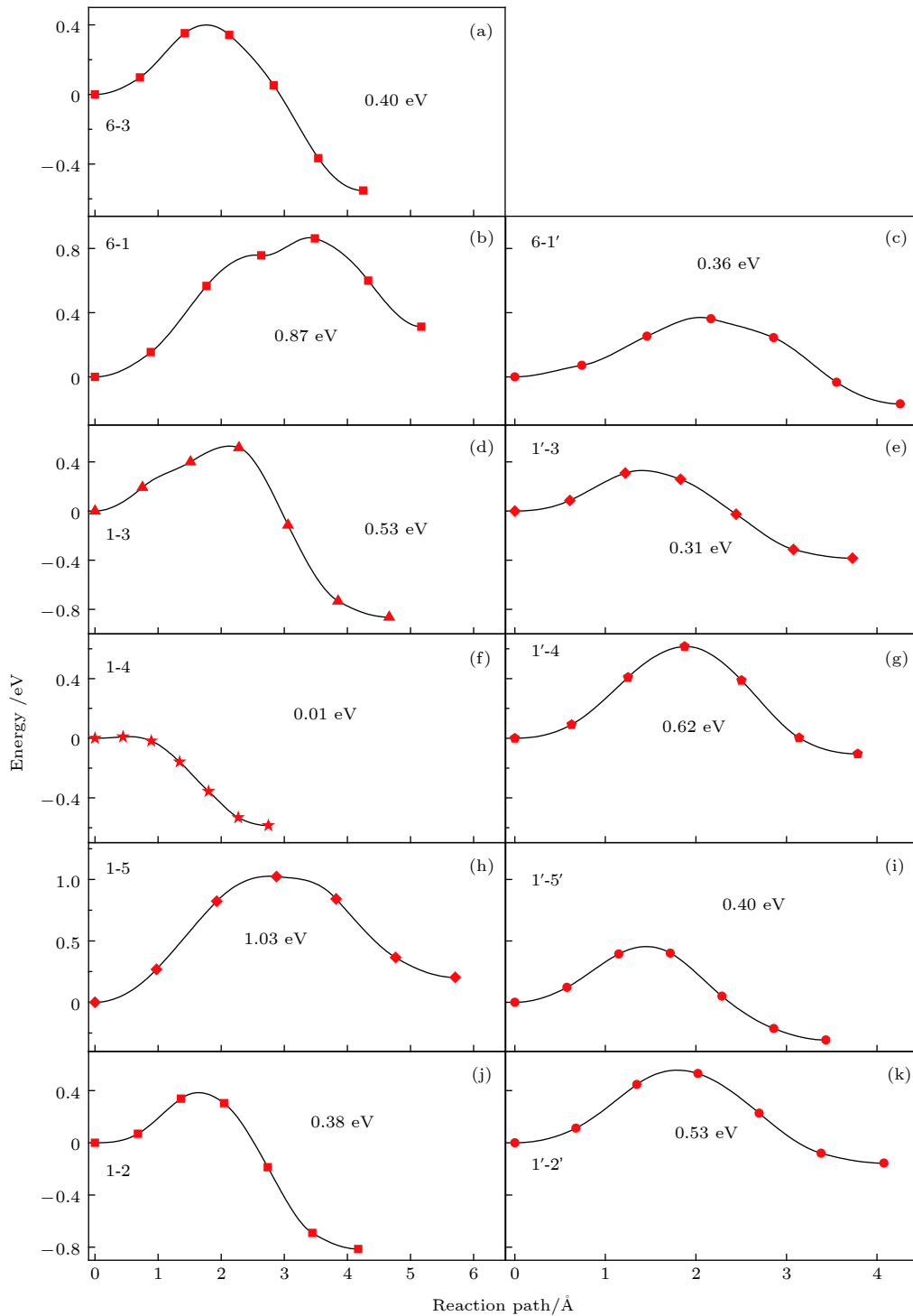


图 4 Li 离子在 La 掺杂 Li_2MnO_3 中的迁移势垒, 所有的迁移路径与表 3 中所列的一致

Fig. 4. Diffusion energy barriers of Li ions in La-doped Li_2MnO_3 . All diffusion paths are consistent with those listed in Table 3.

实际迁移过程中, Li 离子将会绕过稀土掺杂位而进行迁移.

Li 离子在 Ce 掺杂的 Li_2MnO_3 中迁移与 La 掺杂的情况类似, 迁移势垒如图 5 所示. 同样的 wyckoff 位的迁移, 远端位的迁移势垒变化范围为 0.31—0.69 eV, 低于未掺杂的情况 (0.51—0.84

eV)^[37]. 在远离稀土离子处迁移势垒呈现出不同程度的减小, 原因是 O 和 O' 层间距离较未掺杂时增加, 减小了 Li 离子迁移时的阻碍. 对于近邻位的离子迁移, 势垒变化范围为 0.31—0.89 eV. 其中 1-5 路径的迁移势垒较未掺杂时 (0.74 eV) 有所增加, 但较 La 的情况要小. 因此在 Li_2MnO_3 中 Li 离子

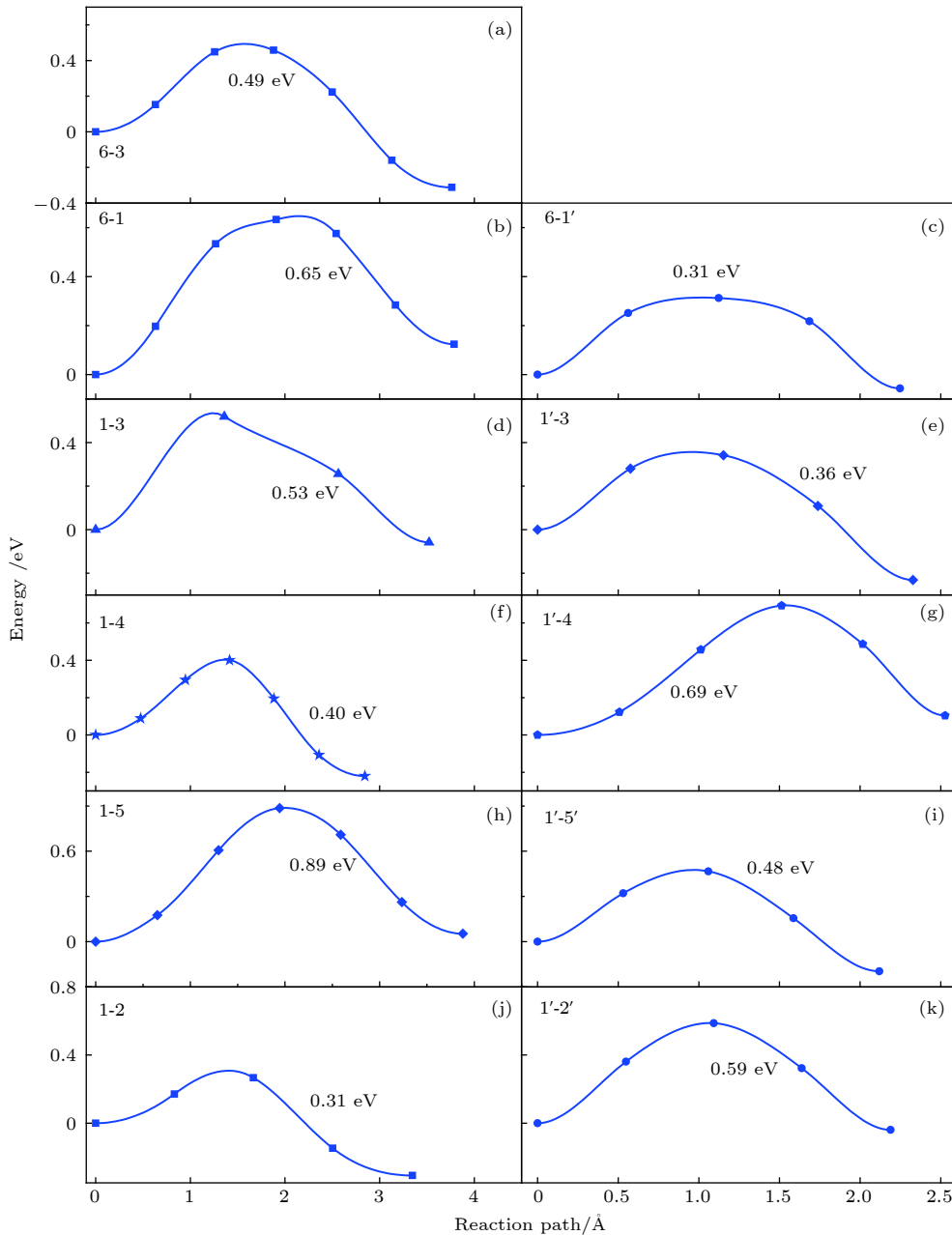


图 5 Li 离子在 Ce 掺杂 Li_2MnO_3 中的迁移势垒, 所有的迁移路径与表 3 中所列的一致

Fig. 5. Diffusion energy barriers of Li ions in Ce-doped Li_2MnO_3 . All diffusion paths are consistent with those listed in Table 3.

的迁移性质方面, Ce 掺杂的影响比 La 掺杂的要小. 具体原因可以从两个方面考虑: 一方面, 依据前面讨论的结构信息可以发现 La 掺杂对晶格的影响要比 Ce 掺杂的大, 因此 La 的掺杂导致的势能面畸变相应也会比 Ce 的大, 这将会影响 Li 离子的迁移势垒; 另一方面, Ce 掺杂 Mn 位是等电子掺杂, 掺杂位上的电荷变化不大, 而 La 掺杂 Mn 位属于少电子元素掺杂 (La 是 +3 价, Mn 是 +4 价), 掺杂位可以近似认为是一个电子受主, 因而对 Li 离子的束缚更大, 导致 Li 离子的迁移更加困难,

这与 Li 掺杂的 ZnO 中的 H 的迁移具有一定的相似性^[38].

4 结 论

本文采用第一性原理的方法研究了稀土 (La, Ce, Pr, Sm) 掺杂的锂离子电池正极材料 Li_2MnO_3 的结构、电子结构和离子迁移性质. 结果表明, 我们所考虑的稀土元素掺杂均增加了 Li_2MnO_3 的晶格常数和晶胞体积, 其中 La 掺杂的晶格常数增加

最大, 而 Sm 掺杂的增加最小. La 掺杂使得 Li_2MnO_3 从半导体转化为金属性质, Ce, Pr, Sm 掺杂则使得 Li_2MnO_3 仍然保持半导体性质, 其中 Ce, Pr 掺杂略微减小了带隙, 而 Sm 则使带隙从未掺杂时的 1.60 eV 减小为 0.91 eV. 从 La 和 Ce 掺杂的 Li_2MnO_3 中 Li 离子迁移的情况看, 在远离稀土离子处迁移势垒呈现出不同程度的减小, 原因是 O 和 O 层间距离较未掺杂时增加, 减小了 Li 离子迁移时的阻碍; 而在靠近稀土离子处迁移势垒起伏较大, 特别是在稀土离子最近邻处的 Li 离子迁移势垒明显增大, 其原因主要是掺杂的稀土离子附近的局域结构变化很大, 从而导致势能面起伏很大. 与 Ce 掺杂比较, La 掺杂造成的离子迁移势垒的变化程度更大. 此外, 本文的结果还表明稀土离子附近的 Li 离子迁移呈现出方向性, 使得 Li 离子倾向于向远离稀土离子的方向迁移.

参考文献

- [1] Tarascon J M, Armand M 2001 *Nature* **414** 359
- [2] Liu H, Cao Q, Fu L J, Li C, Wu Y P, Wu H Q 2006 *Electrochem. Commun.* **8** 1553
- [3] Xiao P H, Deng Z Q, Manthiram A, Henkelman G 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 23201
- [4] Hou Y H, Huang Y L, Liu Z W, Zeng D C 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 037501 (in Chinese) [侯育花, 黄有林, 刘仲武, 曾德长 2015 物理学报 **64** 037501]
- [5] Ghosh P, Mahanty S, Basu R N 2009 *Electrochim. Acta* **54** 1654
- [6] Liao C F, Chen H H, Chen Z P 2004 *Jiangxi Nonferrous Metals* **18** 33 (in Chinese) [廖春发, 陈辉煌, 陈子平 2004 江西有色金属 **18** 33]
- [7] Wei J P, Cao X Y, Pan G L, Ye M, Yan J 2003 *J. Rare Earths* **21** 466
- [8] Balaji S, Manichandran T, Mutharasu D 2012 *Bull. Mater. Sci.* **35** 471
- [9] Iqbal M J, Ahmad Z 2008 *J. Power Sources* **179** 763
- [10] Khedr A M, Abou-Sekkina M M, El-Metwaly F G 2013 *J. Electron. Mater.* **42** 127 5
- [11] Tang Z Y, Zhang N, Lu X H 2005 *J. Rare Earths* **23** 120
- [12] Ye L, Zhang H L 2012 *Rare Metal Mater. Eng.* **41** 636 (in Chinese) [叶兰, 张海朗 2012 稀有金属材料与工程 **41** 636]
- [13] Luo S H, Tian Y, Li H, Shi K J, Tang Z L, Zhang Z T 2010 *J. Rare Earths* **28** 439
- [14] Chen H, Xiang K X, Gong W Q, Liu J H 2011 *Rare Metal Mater. Eng.* **40** 1936 (in Chinese) [陈哈, 向楷雄, 龚文强, 刘建华 2011 稀有金属材料与工程 **40** 1936]
- [15] Zhang Y J, Xia S B, Zhang Y N, Dong P, Yan Y X, Yang R M 2012 *Chin. Sci. Bull.* **57** 4181
- [16] Yang S T, Jia J H, Zheng L Q, Cao Z X 2003 *J. Chin. Rare Earth Soc.* **21** 413 (in Chinese) [杨书廷, 贾俊华, 郑立庆, 曹朝霞 2003 中国稀土学报 **21** 413]
- [17] Sun H B, Chen Y G, Xu C H, Zhu D, Huang L H 2012 *J. Solid State Electrochem.* **16** 1247
- [18] Tian Y W, Kang X X, Liu L Y 2008 *J. Rare Earths* **26** 279
- [19] Ding Y H, Zhang P, Jiang Y, Gao D S 2007 *Solid State Ionics* **178** 967
- [20] Zhao S X, Guo S T, Deng Y F, Xiong K, Xu Y H, Nan C W 2017 *J. Chin. Ceram. Soc.* **45** 495 (in Chinese) [赵世玺, 郭双桃, 邓玉峰, 熊凯, 徐亚辉, 南策文 2017 硅酸盐学报 **45** 495]
- [21] He P, Yu H J, Li D, Zhou H S 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 3680
- [22] Gao Y R, Ma J, Wang X F, Lu X, Bai Y, Wang Z X, Chen L Q 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 4811
- [23] Wang Z Q, Wu M S, Xu B, Ouyang C Y 2016 *J. Alloy Compd.* **658** 818
- [24] Shi S, Gao J, Liu Y, Zhao Y, Wu Q, Ju W, Ouyang C, Xiao R 2016 *Chin. Phys. B* **25** 018212
- [25] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [26] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [27] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J, Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [28] Anisimov V I, Zaanen J, Andersen O K 1991 *Phys. Rev. B* **44** 943
- [29] Koyama Y, Tanaka I, Nagao M, Kanno R 2009 *J. Power Sources* **189** 798
- [30] Zhou F, Cococcioni M, Marianetti C A, Morgan D, Ceder G 2004 *Phys. Rev. B* **70** 235121
- [31] Ning F H, Xu B, Shi J, Wu M S, Hu Y Q, Ouyang C Y 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 18428
- [32] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [33] Henkelman G, Jónsson H 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9978
- [34] Henkelman G, Uberuaga B P, Jónsson H 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9901
- [35] Zheng L M, Wang H W, Luo M, Wang G Q, Wang Z Q, Ouyang C Y 2018 *Solid State Ionics* **320** 210
- [36] Strobel P, Lambert-Andron B 1988 *J. Solid State Chem.* **75** 90
- [37] Xiao R J, Li H, Chen L Q 2012 *Chem. Mater.* **24** 4242
- [38] Zhu Y, Li J, Ji X, Li T, Jin M, Ou X, Shen X, Wang W, Huang F 2018 *AIP Adv.* **8** 105014

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

Zheng Lu-Min Zhong Shu-Ying[†] Xu Bo Ouyang Chu-Ying

(College of Physics and Communication Electronics, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China)

(Received 8 April 2019; revised manuscript received 24 April 2019)

Abstract

Although Li-ion batteries (LIBs) have had great success in portable electronic devices and electrical vehicles, the improvement of the performances has received intensive attention. Generally, doping is an effective method to modify the battery performance, such as cycling performance. Appropriate doping can effectively reduce the structural deformation of electrode materials during charging and discharging, thus improving the cycling performance of LIBs. Because of the large radius, large charge and strong self-polarization ability of rare earth ions, rare earth element is a promising candidate for doping modification. Motivated by this, we study the structural, electronic and ionic diffusion properties of rare-earth-doped cathode material Li_2MnO_3 by using first-principles calculations based on density functional theory as implemented in Vienna *ab initio* simulation package. After the doping of rare earth elements (La, Ce, Pr, Sm), the lattice constants and cell volumes increase with respect to the undoped one. The cell volume of La-doped Li_2MnO_3 has the biggest change, while the cell volume of Sm-doped one has the smallest change. Due to the different ionic valence states, the electronic structures of the doped Li_2MnO_3 are various. La-doped Li_2MnO_3 exhibits metallic characteristic, whereas Ce-, Pr-, and Sm-doped structures are semiconducting with smaller band gap than that of the undoped case. The Li diffusion energy barrier in Li_2MnO_3 shows complicated variation when the La and Ce are doped. At the sites far away from the rare earth ions, the Li diffusion barriers are lower than that of undoped one. The reason is that the diffusion channels, which are determined by the distance between neighboring O-layers, are enlarged due to the implantment of rare earth ions. However, the situations are various at the sites close to the rare earth ions. The Li diffusion barriers increase essentially when Li ions diffuse from the nearest sites to rare earth ions. Such a result is closely related to the huge changes of local structures around the rare earth ions. In addition, the effect of La doping on the Li diffusion barrier is more obvious than that of Ce doping, which is due to the local structure change around rare earth ions.

Keywords: first-principle calculation, rare-earth doped, Li-ion battery, cathode materials

PACS: 82.47.Aa, 71.15.Mb, 76.30.Kg

DOI: 10.7498/aps.68.20190509

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11664012, 11564016), the Excellent Youth Foundation of Jiangxi Province, China (Grant No. 20171BCB23035), the Technology Project of Department of Education of Jiangxi Province, China (Grant No. GJJ170186), and the Science Foundation for Ph.D.s of Jiangxi Normal University, China (Grant No. 7957).

[†] Corresponding author. E-mail: syzhong@jxnu.edu.cn