

Ga, Ge, As掺杂对锂离子电池正极材料 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 的电化学特性和电子结构影响的第一性原理研究

闫小童 侯育花 郑寿红 黄有林 陶小马

First-principles study of effects of Ga, Ge and As doping on electrochemical properties and electronic structure of $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ serving as cathode material for Li-ion batteries

Yan Xiao-Tong Hou Yu-Hua Zheng Shou-Hong Huang You-Lin Tao Xiao-Ma

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 187101 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190503

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190503>

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

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>

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>

锂离子电池正极材料 Li_2FeO_2 的电子结构性质和Li扩散

Electronic structures and Li diffusion in cathode material Li_2FeO_2 of Li-ion batteries

物理学报. 2019, 68(15): 157201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190213>

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>

Ti掺杂 NbSe_2 电子结构的第一性原理研究

First-principles study on the electronic structure of Ti-doped NbSe_2

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

C掺杂金红石相 TiO_2 的电子结构和光学性质的第一性原理研究

Electronic structure and optical properties of C doped rutile TiO_2 : the first-principles calculations

物理学报. 2015, 64(22): 224218 <https://doi.org/10.7498/aps.64.224218>

Ga, Ge, As 掺杂对锂离子电池正极材料 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 的电化学特性和电子结构影响的第一性原理研究*

闫小童¹⁾ 侯育花^{1)†} 郑寿红¹⁾ 黄有林¹⁾ 陶小马²⁾

1) (南昌航空大学材料科学与工程学院, 南昌 330063)

2) (广西大学物理科学与技术工程学院, 南宁 530004)

(2019年4月4日收到; 2019年6月29日收到修改稿)

由于硅酸盐类正极材料 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 具有较高的理论放电容量而受到广泛关注, 但其较高的放电平台使得现有电解液无法满足使用要求而限制了其进一步的应用和发展. 本文运用基于密度泛函理论框架下的第一性原理计算方法, 结合 Hubbard 修正的广义梯度近似 (GGA + U), 系统地研究了 Ga, Ge 和 As 掺杂对 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 晶体结构、电化学特性和电子结构的影响. 计算结果表明 Ga, Ge 和 As 掺杂改善了体系脱锂前后的体积变化, 有利于提高 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 材料的循环稳定性. 此外, Ga, Ge 和 As 掺杂均有效降低了单位公式内第一个 Li^+ 脱嵌时的理论平均脱嵌电压, 同时掺杂 Ge 和 As 也可有效降低单位公式内第二个 Li^+ 脱嵌时的理论平均脱嵌电压. 态密度图结果表明 Co^{2+} 对其 3d 轨道电子具有强烈的束缚作用, 导致体系在脱锂过程中 Co^{2+} 难以失去电子用以参与电荷补偿. 而 Ga, Ge 和 As 掺杂有效地参与了体系在脱锂过程的电荷补偿, 这是导致体系理论平均脱嵌电压降低的主要原因.

关键词: 第一性原理计算, 掺杂, 脱嵌电压, 电子结构

PACS: 71.15.-m, 71.15.Mb, 74.20.Pq, 75.47.Lx

DOI: 10.7498/aps.68.20190503

1 引言

随着工业社会的快速发展, 受日益增长的能源需求和日益枯竭的化石燃料影响, 迫使人们不断寻找可持续的能源替代品或储能材料^[1-4]. 同时, 由于环境污染日益严重, 使得石油、煤炭等化石能源的使用受到广泛限制. 因此, 发展绿色可再生能源受到全世界的广泛关注. 太阳能、风能和水力发电等可循环的绿色能源将最终代替传统能源, 但这些绿色能源存在不可控性和间歇性, 因此寻找先进的储能材料或能源转换材料受到重视^[5-7]. 硅酸盐类

正极材料 Li_2MSiO_4 ($M = \text{Mn}, \text{Fe}$ 和 Co) 因具有高比容量 (理论比容量高达 $330 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$)^[8]、主体结构稳定性 (具有稳定的 Si—O 共价键)^[9] 和结构多样性^[10] 等特点而受到广泛关注.

硅酸盐类正极材料 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 因具有较高的放电平台, 导致现有的电解液无法满足其使用要求^[11], 并且由于较差的循环特性^[10], 使得其应用受到限制. 关于 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 性能改善的研究一直是人们关注的热点. Lyness 等^[10] 对多晶型 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 进行了系统研究, 发现经过球磨处理后, 其电化学性能得到显著提高, 但其在首次放电过程中的放电比容量仅为 $33 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 其中 β_1 相结构材料经过

* 国家自然科学基金 (批准号: 11304146) 和江西省教育厅基金 (批准号: GJJ170587, GJJ160713) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hyhhy1@163.com

碳包覆处理后与经过球磨处理的材料相比其放电比容量上升至 60 mA·h/g. Zhang 等^[12]运用 P 元素对 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4/\text{C}$ 进行掺杂, 研究表明 P 掺杂可使体系首次的放电比容量增大至 144 mA·h/g, 证明了 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 有可能成为高性能的锂离子电池正极材料. Wu 等^[13]运用第一性原理的方法对 Na 掺杂 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 进行了理论研究, 发现 Na 离子掺杂可有效降低电子结构的禁带宽度, 提高材料的导电性, 并且 Na 离子掺杂可使晶体结构沿 b 轴方向发生膨胀, 有助于 Li 离子的扩散. Du 等^[14]采用 Al 掺杂碳包覆 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 的方法, 有效地改善了其电化学性能, 当 Al 含量为 4% 时获得最优结果, 使得其在首次充放电过程中的充放电比容量分别为 331 和 140 mA·h/g, 并且在后续的循环过程中其放电比容量并未显著衰减.

有关 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 正极材料机理方面的研究鲜有报道. 本文尝试构建 Ga, Ge 和 As 分别代替 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 中 50% 的 Co 原子形成 $\text{Li}_2\text{Co}_{0.5}\text{R}_{0.5}\text{SiO}_4$ ($R = \text{Ga}, \text{Ge}$ 和 As) 结构, 并运用第一性原理的方法, 详细系统地研究掺杂对 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 正极材料结构稳定性、理论脱嵌电压、电子结构和磁矩等参数的影响.

2 计算方法和模型

2.1 计算方法

本文采用基于密度泛函理论框架下的投影缀加波法进行计算^[15], 计算软件包为 VASP(Vienna *ab initio* simulation package)^[16,17]. 交换关联能选取广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 条件下的 Perdew-Burke-Ernzerhof 泛函^[18]. 电子在自洽过程中的能量收敛标准为 1.0×10^{-6} eV,

作用在每个原子上的力不大于 0.01 eV/Å, 截断能的取值为 500 eV, 布里渊区的 K 点用 Monkhorst-Pack 方法产生, 生成 $9 \times 9 \times 9$ 的网格 K 点进行优化. 由于过渡族金属 Co 中 3d 轨道电子之间的强关联相互作用, 本文采取加入 Hubbard 参数 U 进行修正^[19,20]. 在 GGA + U 的框架下, 过渡金属 Co 的 U 值经过测试后选取 $U = 5.5$ eV, 所有的计算均在自旋极化条件下进行.

2.2 计算模型

通过 X 射线衍射分析发现^[21], $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 是空间群为 $Pmn2_1$ 的正交结构, 其晶格常数为 $a = 6.2558$ Å, $b = 5.3584$ Å 和 $c = 4.9357$ Å. 本文在 GGA + U 条件下优化获得的晶格常数为 $a = 6.1872$ Å, $b = 5.4420$ Å 和 $c = 4.9841$ Å, 与实验值符合较好, 表明 GGA + U 算法的应用符合该体系. $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 晶胞中含有 4 个 Li, 2 个 Co, 2 个 Si 和 8 个 O, 其中 CoO_4 四面体与 SiO_4 四面体通过 O 原子相互连接, 构成 $[\text{CoSiO}_4]$ 四面体层, 且沿 c 轴方向, CoO_4 四面体与 SiO_4 四面体通过 O 原子相互连接形成的链状结构具有一定程度的褶皱. LiO_4 四面体也通过 O 原子相互连接形成 $[\text{LiO}_4]$ 四面体层. 最终, $[\text{CoSiO}_4]$ 四面体层和 $[\text{LiO}_4]$ 四面体层沿着 b 轴交替排列, 形成二维层状材料. 本文尝试采用 Ga, Ge 和 As 原子分别代替 50% 的 Co 原子, 形成 $\text{Li}_2\text{Co}_{0.5}\text{R}_{0.5}\text{SiO}_4$ ($R = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}$) 结构, 如图 1 所示.

3 结果讨论与分析

3.1 结构分析

$\text{Li}_x\text{Co}_{0.5}\text{R}_{0.5}\text{SiO}_4$ ($R = \text{Co}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}; x =$

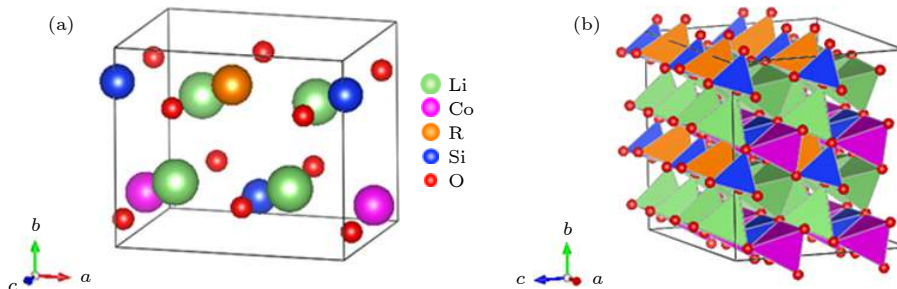


图 1 (a) $\text{Li}_2\text{Co}_{0.5}\text{R}_{0.5}\text{SiO}_4$ ($R = \text{Co}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}$) 晶胞结构; (b) 相应的超胞结构 (绿色、粉色、橙色和蓝色四面体分别表示 LiO_4 , CoO_4 , RO_4 和 SiO_4)

Fig. 1. (a) Crystal cell structure of $\text{Li}_2\text{Co}_{0.5}\text{R}_{0.5}\text{SiO}_4$ ($R = \text{Co}, \text{Ga}, \text{Ge}$ and As); (b) the corresponding supercell. Green, pink, orange and blue tetrahedron represent LiO_4 , CoO_4 , RO_4 and SiO_4 , respectively.

0, 1, 2) 在脱锂过程中的晶胞体积变化如图 2 所示. 由图 2 可知, Ga, Ge 和 As 的掺杂使 $\text{Li}_2\text{Co}_{0.5}\text{R}_{0.5}\text{SiO}_4$ ($R = \text{Ga}, \text{Ge}$ 和 As) 晶胞体积与 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 相比分别膨胀 2.82%, 5.33% 和 5.6%. 此外由图 2 可知, $\text{Li}_x\text{CoSiO}_4$ ($x = 0, 1, 2$) 在脱锂过程中晶胞体积呈持续膨胀变化, 与 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 相比, LiCoSiO_4 与 CoSiO_4 的晶胞体积膨胀率分别为 0.73% 和 3.5% (数值为正代表晶胞体积膨胀, 为负代表晶胞体积收缩). Ga 和 Ge 掺杂使体系的晶胞体积在脱锂过程中呈现先减小后增大的变化趋势: 对于 $\text{Li}_2\text{Co}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{SiO}_4$ 结构, 与 $\text{Li}_2\text{Co}_{0.5}\text{SiO}_4$ 相比, $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{SiO}_4$ 和 $\text{Co}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{SiO}_4$ 的晶胞体积变化率分别为 -1.66% 和 1.99%; 而对于 $\text{Li}_2\text{Co}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_4$ 结构, 与 $\text{Li}_2\text{Co}_{0.5}\text{SiO}_4$ 相比, $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_4$ 和 $\text{Co}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_4$ 的晶胞体积变化率分别为 -2.46% 和 -1.57%. As 掺杂使 $\text{Li}_2\text{Co}_{0.5}\text{As}_{0.5}\text{SiO}_4$ 的晶胞体积在脱锂过程中呈现先增大后减小的变化趋势, 与 $\text{Li}_2\text{Co}_{0.5}\text{SiO}_4$ 相比, $\text{LiCo}_{0.5}\text{As}_{0.5}\text{SiO}_4$ 和 $\text{Co}_{0.5}\text{As}_{0.5}\text{SiO}_4$ 的晶胞体积变化率分别为 0.56% 和 -2.73%.

$\text{Li}_x\text{Co}_{0.5}\text{R}_{0.5}\text{SiO}_4$ ($R = \text{Co}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}; x = 0, 1, 2$) 脱锂过程中晶格常数的变化如图 3 所示.

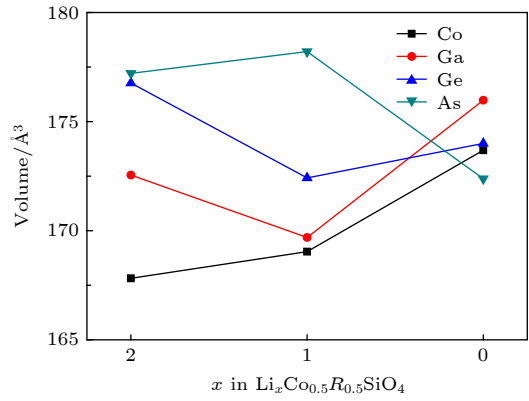


图 2 $\text{Li}_x\text{Co}_{0.5}\text{R}_{0.5}\text{SiO}_4$ ($R = \text{Co}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}; x = 0, 1, 2$) 脱锂过程中体积的变化

Fig. 2. Corresponding unit cell volume of $\text{Li}_x\text{Co}_{0.5}\text{R}_{0.5}\text{SiO}_4$ ($R = \text{Co}, \text{Ga}, \text{Ge}$ and As) at during delithiation x ($x = 0, 1, 2$).

由图 3 可知, $\text{Li}_x\text{Co}_{0.5}\text{R}_{0.5}\text{SiO}_4$ ($R = \text{Co}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}; x = 0, 1, 2$) 在整脱锂过程中晶格常数 a 均呈缩短的趋势, 这是因为在脱锂过程中由于 Li^+ 的脱离, 体系中的 R 离子需要提供相应的电子, 用以提供电荷补偿, 所以 R^{2+} 离子会被氧化为更高的价态, 从而使 $R-\text{O}$ 键的键长缩短 [22-25], 造成晶格常数 a 表现为缩短趋势. 对于晶格常数 b , 在脱锂过程中均表现出增长的趋势, 这是因为在脱锂过程中

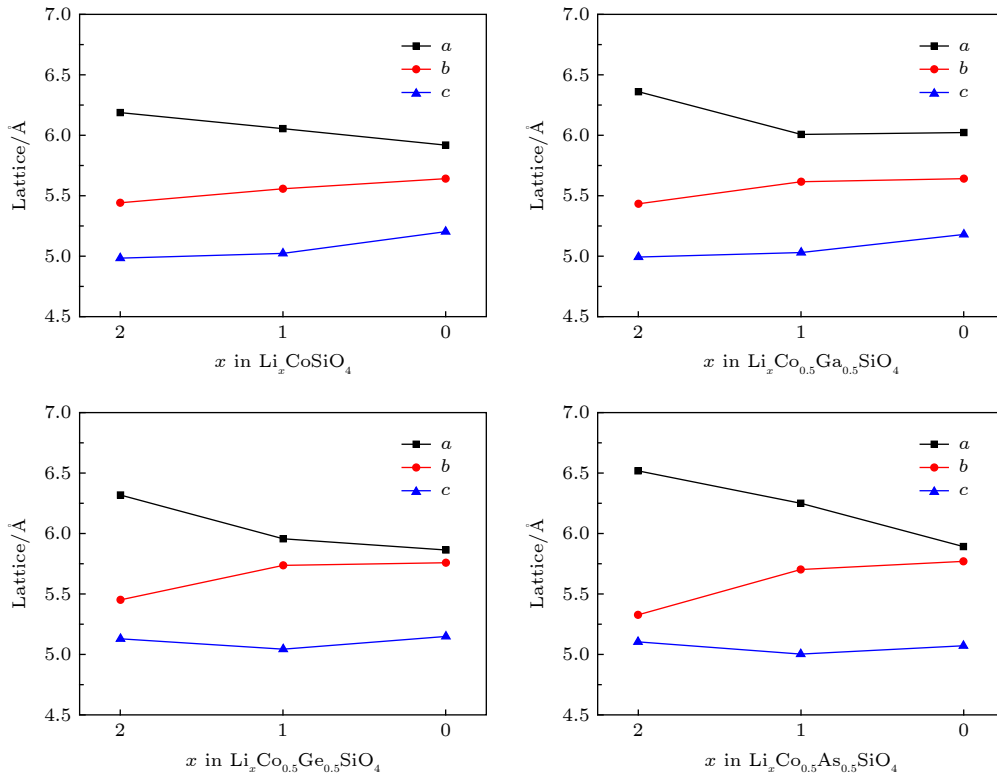


图 3 $\text{Li}_x\text{Co}_{0.5}\text{R}_{0.5}\text{SiO}_4$ ($R = \text{Co}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}; x = 0, 1, 2$) 脱锂过程中晶格常数 a, b 和 c 的变化

Fig. 3. Variations of lattice parameters a, b and c of $\text{Li}_x\text{Co}_{0.5}\text{R}_{0.5}\text{SiO}_4$ ($R = \text{Co}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}$) at during delithiation x ($x = 0, 1, 2$).

由于 Li^+ 的脱离, $[\text{LiO}_4]$ 四面体层对其相邻的 $[\text{Co}_{0.5}\text{R}_{0.5}\text{SiO}_4]$ 四面体层之间的束缚作用减弱, 进而使晶格常数 b 发生增长. 而晶格常数 c 却在脱锂过程中表现为略有浮动的不确定变化, 这取决于 $\text{R}-\text{O}$ 键长的缩短和沿 c 轴方向上的链褶皱被缓解之间的相互作用^[26].

3.2 理论平均脱嵌电压

根据电极材料脱锂前后反应物与生成物之间的基态体系能量差值, 可以计算出电极材料的理论平均脱嵌电压^[27-31], 其计算公式如下:

$$\bar{V} = \frac{E_{\text{coh}}[\text{Li}_{x_1}\text{Host}] - E_{\text{coh}}[\text{Li}_{x_2}\text{Host}] - (x_1 - x_2) E_{\text{coh}}[\text{Li}]}{x_1 - x_2} \quad (1)$$

其中 $E_{\text{coh}}[\text{Li}_{x_1}\text{Host}]$ 表示脱锂前单位公式体系的折合能, $E_{\text{coh}}[\text{Li}_{x_2}\text{Host}]$ 表示脱锂后单位公式体系的折合能, $E_{\text{coh}}[\text{Li}]$ 表示 BCC 结构 Li 单质的原胞能量; x_1, x_2 分别表示脱锂前后单位公式体系的 Li^+ 浓度. 根据计算得出的 $\text{Li}_2\text{Co}_{0.5}\text{R}_{0.5}\text{SiO}_4$ ($R = \text{Co}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}$) 理论平均脱嵌电压, 如图 4 所示.

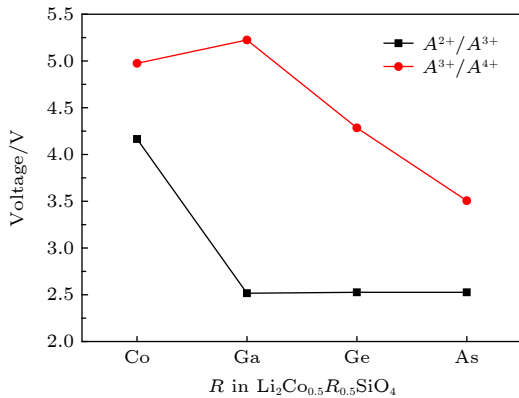


图 4 $\text{Li}_2\text{Co}_{0.5}\text{R}_{0.5}\text{SiO}_4$ ($R = \text{Co}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}$) 体系的理论平均脱嵌电压

Fig. 4. Average deintercalation voltages of $\text{Li}_2\text{Co}_{0.5}\text{R}_{0.5}\text{SiO}_4$ ($R = \text{Co}, \text{Ga}, \text{Ge}$ and As).

图 4 中 A^{2+}/A^{3+} 和 A^{3+}/A^{4+} 分别表示体系一次脱锂与二次脱锂时的理论平均脱嵌电压. 经过计算可知, $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 电极材料一次脱锂时的理论平均脱嵌电压为 4.17 V, 与实验值 4.2 V^[5] 符合较好. 此外通过图 4 可知, 在 A^{2+}/A^{3+} 的情况下, Ga, Ge 和 As 掺杂均降低了体系的理论平均脱嵌电压, 其降低值分别为 1.65, 1.64 和 1.64 V. 同时, 在 A^{3+}/A^{4+} 情况下, 除 Ga 掺杂外, Ge 和 As 掺杂也

都降低了体系的理论平均脱嵌电压, 其降低值分别为 0.69 和 1.47 V.

3.3 态密度分析

为了厘清 Ga, Ge 和 As 掺杂对 $\text{Li}_x\text{CoSiO}_4$ ($x = 0, 1, 2$) 电极材料电子结构的影响, 本文计算了 $\text{Li}_x\text{Co}_{0.5}\text{R}_{0.5}\text{SiO}_4$ ($R = \text{Co}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{As}; x = 0, 1, 2$) 的总态密度 (TDOS) 和分波态密度 (PDOS) 图. 图 5 给出了未掺杂结构 $\text{Li}_x\text{CoSiO}_4$ ($x = 0, 1, 2$) 的电子态密度图. 由图 5 可知 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 的带隙值为 3.7 eV, 与文献^[32] 结果一致. 随着 Li^+ 的不断脱离, LiCoSiO_4 和 CoSiO_4 的带隙值分别为 1.92 eV 和 1.13 eV, 均表现出半导体特性, 且带隙值伴随 Li^+ 的脱离不断减小.

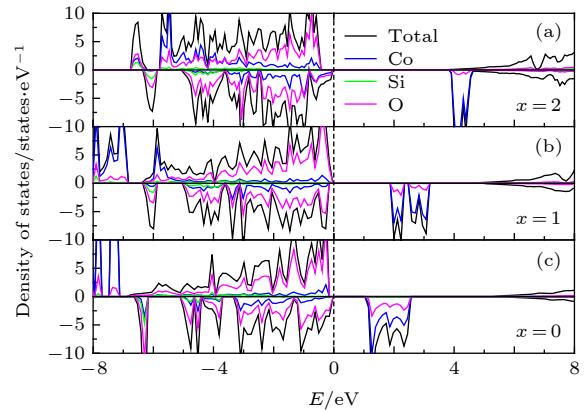


图 5 脱锂结构的态密度图 (a) $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$; (b) LiCoSiO_4 ; (c) CoSiO_4

Fig. 5. Density of states of (a) $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$; (b) LiCoSiO_4 ; (c) CoSiO_4 .

为了厘清脱锂过程中 Co 离子的价态变化, 表 1 列出了 $\text{Li}_x\text{CoSiO}_4$ ($x = 0, 1, 2$) 在不同 Li^+ 浓度下 Co 离子的磁矩参数. 在 A^{2+}/A^{3+} 的情况下, 结合图 5(a)、图 5(b) 和表 1 可知, 伴随 Li^+ 的脱离, Co 离子自旋向下的电子态密度发生了明显的变化, 在禁带处出现了来自于 Co 离子 3d 轨道的自旋向下未被占据态, 并且其磁矩由 $2.79 \mu_B$ 变化为 $3.18 \mu_B$. 以上结果表明, 当单位公式内脱离一个 Li^+ 时,

表 1 Co 离子的磁矩和氧化态

Table 1. Magnetic moment and oxidation state of Co ion.

结构	磁矩/ μ_B	氧化态
$\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$	2.79	+2 ($4s^03d^7$)
LiCoSiO_4	3.18	+3 ($4s^03d^6$)
CoSiO_4	3.34	+3 ($4s^03d^6$)

Co 离子参与了体系的电荷补偿, 由+2 价氧化至+3 价. 在 A^{3+}/A^{4+} 的情况下, 由图 5(b) 和图 5(c) 和表 1 可知, 在费米能级以上的空带处出现了自旋向下的 O 离子 2p 轨道的未被占据态, Co 离子 3d 轨道的电子态密度并未发生明显改变, 并且 Co 离子的磁矩变化不大, 表明当单位公式内第二个 Li^+ 脱离时, 体系的电荷补偿主要是由-2 价 O 离子提供的, 其价态由-2 价氧化为 $-(2 - \lambda)(0 < \lambda < 1)$ 价.

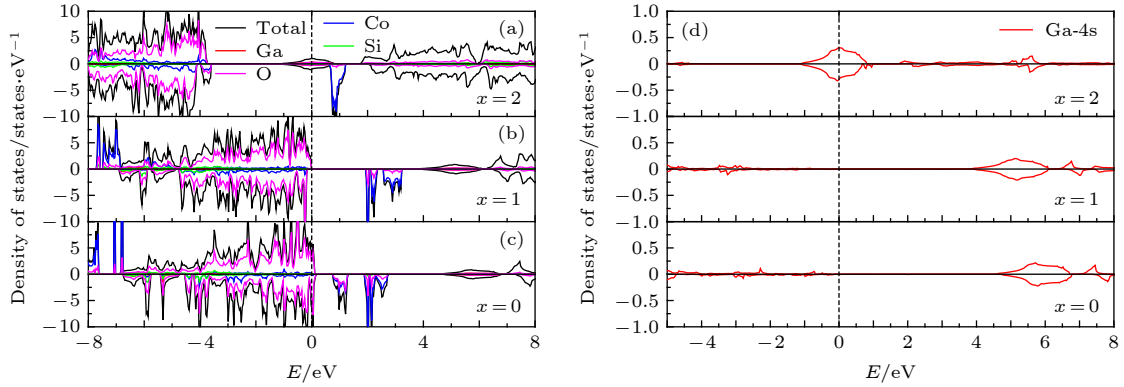


图 6 脱锂结构 (a) $Li_2Co_{0.5}Ga_{0.5}SiO_4$, (b) $LiCo_{0.5}Ga_{0.5}SiO_4$, (c) $Co_{0.5}Ga_{0.5}SiO_4$ 的态密度图; (d) 在脱锂过程中 $Li_xCo_{0.5}Ga_{0.5}SiO_4$ ($x = 0, 1, 2$) 中 Ga 的 PDOS 图

Fig. 6. Density of states of (a) $Li_2Co_{0.5}Ga_{0.5}SiO_4$, (b) $LiCo_{0.5}Ga_{0.5}SiO_4$, (c) $Co_{0.5}Ga_{0.5}SiO_4$; (d) the PDOS of Ga in $Li_xCo_{0.5}Ga_{0.5}SiO_4$ ($x = 0, 1, 2$) during delithiation.

表 2 列出了 $Li_xCo_{0.5}Ga_{0.5}SiO_4(x = 0, 1, 2)$ 在不同 Li^+ 浓度下 Co 离子的磁矩参数. 在 A^{2+}/A^{3+} 的情况下, 结合图 6(a)、图 6(b) 和图 6(d) 和表 2 可知, 伴随 Li^+ 的脱离, 在空带中出现了 Co 离子 3d 轨道的部分未被占据态和 Ga 离子 4s 轨道的完全未被占据态, 并且 Co 离子的磁矩由 $2.79 \mu_B$ 变为 $3.18 \mu_B$, 说明在一次脱锂的过程中 Co 离子和 Ga 离子均参与了体系的电荷补偿, Co 离子由+2 价氧化为+3 价, Ga 离子表现出+3 价. 在 A^{3+}/A^{4+} 的情况下, 由图 6(c) 可知, 伴随 Li^+ 的脱离, 在费米能级和禁带处出现了由-2 价 O 离子提供的未被占据态, Co 离子的电子态密度并未发生明显改变, 而且通过表 2 可知, Co 离子的磁矩仅由 $3.18 \mu_B$ 变为 $3.26 \mu_B$, 几乎未发生改变, 说明在二次脱锂过程

表 2 Co 离子的磁矩和氧化态

Table 2. Magnetic moment and oxidation state of Co ion.

结构	磁矩/ μ_B	氧化态
$Li_2Co_{0.5}Ga_{0.5}SiO_4$	2.79	+2 ($4s^03d^7$)
$LiCo_{0.5}Ga_{0.5}SiO_4$	3.18	+3 ($4s^03d^6$)
$Co_{0.5}Ga_{0.5}SiO_4$	3.26	+3 ($4s^03d^6$)

图 6 给出了 $Li_xCo_{0.5}Ga_{0.5}SiO_4$ ($x = 0, 1, 2$) 在脱锂过程中的 TDOS 和 PDOS. 由图 6(a) 和图 6(d) 可知, $Li_2Co_{0.5}Ga_{0.5}SiO_4$ 具有金属特性, 其主要原因是由于 Ga^{3+} 替换了 Co^{2+} , 导致在费米能级处引入了施主缺陷^[33]. 由图 6(b) 和图 6(c) 可知, $LiCoSiO_4$ 表现为半导体特性, 其带隙值为 1.95 eV, 而 $Co_{0.5}Ga_{0.5}SiO_4$ 由于 O 离子的 2p 轨道电子态密度穿过费米能级, 表现出金属特性.

中, 体系的电荷补偿主要由-2 价 O 离子提供, 其价态由-2 价氧化为 $-(2 - \psi)(0 < \psi < 1)$ 价. 此外, 由图 6(d) 可知 Ga^{3+} 并未参与体系二次脱锂过程中的电荷补偿.

Ge 掺杂 Li_xCoSiO_4 ($x = 0, 1, 2$) 的 TDOS 和 PDOS 如图 7 所示. 由图 7(a) 和图 7(d) 可知, $Li_2Co_{0.5}Ge_{0.5}SiO_4$ 表现出半导体特性, 带隙值为 2.49 eV, 且在费米能级附近的自旋态密度主要由 Ge 离子的 4s 轨道提供. 由图 7(b) 和图 7(d) 可知, $LiCo_{0.5}Ge_{0.5}SiO_4$ 也表现出半导体特性, 带隙值为 2.08 eV, 其带隙值下降的原因是在禁带处出现了 Ge 离子 4s 轨道的未被占据态. 图 7(c) 中 $Co_{0.5}Ge_{0.5}SiO_4$ 也显示出半导体特性, 带隙值为 1.35 eV, 其带隙值下降的主要原因是禁带处出现了部分自旋向下的 Co 离子 3d 轨道和 O 离子 2p 轨道的未被占据态.

不同 Li^+ 浓度下 $Li_xCo_{0.5}Ge_{0.5}SiO_4$ ($x = 0, 1, 2$) 中 Co 离子的磁矩参数如表 3 所列. 在 A^{2+}/A^{3+} 的情况下, 结合图 7(a)、图 7(b)、图 7(d) 和表 3 可知, 随着 Li^+ 的脱离, Ge 离子 4s 轨道的未被占据态出现在禁带处, Co 离子的电子态密度并未发生

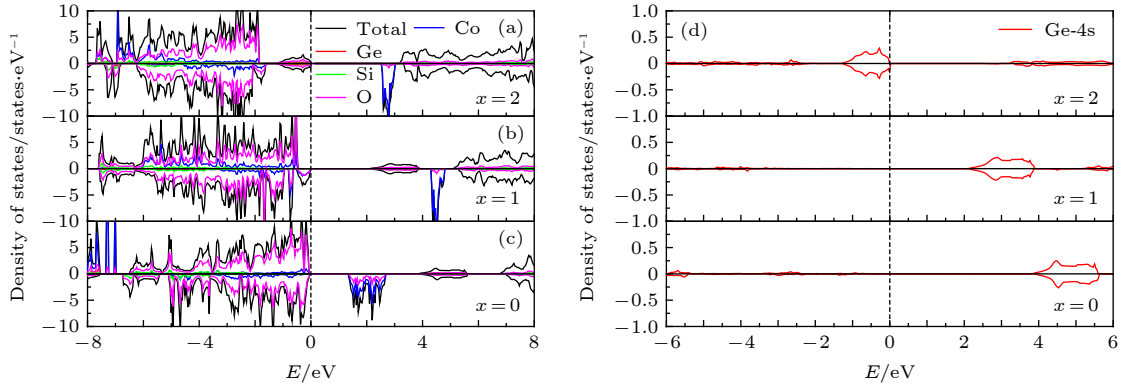


图 7 脱锂结构 (a) $\text{Li}_2\text{Co}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_4$, (b) $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_4$, (c) $\text{Co}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_4$ 的态密度图; (d) 表示在脱锂过程中 $\text{Li}_x\text{Co}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_4$ ($x = 0, 1, 2$) 中 Ge 的 PDOS

Fig. 7. Density of states of (a) $\text{Li}_2\text{Co}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_4$, (b) $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_4$, (c) $\text{Co}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_4$; (d) the PDOS of Ge in $\text{Li}_x\text{Co}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_4$ ($x = 0, 1, 2$) during delithiation.

明显变化, 并且 Co 离子的磁矩在脱锂前后均为 $2.79 \mu_B$, 证明在一次脱锂的过程中, 体系的电荷补偿主要由 +2 价 Ge 离子提供, Ge 离子由 +2 价氧化为 +4 价. 在 A^{3+}/A^{4+} 的情况下, 从图 7(b) 和图 7(c) 可以看出, 在禁带处同时出现了 Co 离子 3d 轨道和 O 离子 2p 轨道自旋向下的部分未被占据态, 并且 Co 离子的磁矩由 $2.79 \mu_B$ 变为 $3.35 \mu_B$, 表明在体系的二次脱锂过程中, Co 离子与 O 离子均参与了体系的电荷补偿, Co 离子由 +2 价氧化

为 +3 价, O 离子由 -2 价氧化为 $-(2 - \varphi)$ ($0 < \varphi < 1$) 价.

$\text{Li}_x\text{Co}_{0.5}\text{As}_{0.5}\text{SiO}_4$ ($x = 0, 1, 2$) 的 TDOS 和 PDOS 如图 8 所示. 通过图 8(a)、图 8(b) 和图 8(d) 可知, $\text{Li}_2\text{Co}_{0.5}\text{As}_{0.5}\text{SiO}_4$ 和 $\text{LiCo}_{0.5}\text{As}_{0.5}\text{SiO}_4$ 均呈现金属特性, 其主要原因是由于 As 离子的掺杂在费米能处引入了施主缺陷. 由图 8(c) 可知 $\text{Co}_{0.5}\text{As}_{0.5}\text{SiO}_4$ 表现出半导体特性, 其带隙为 1.95 eV .

表 4 列出了 $\text{Li}_x\text{Co}_{0.5}\text{As}_{0.5}\text{SiO}_4$ ($x = 0, 1, 2$) 在不同 Li^+ 浓度下 Co 离子的磁矩参数. 在 A^{2+}/A^{3+} 的情况下, 结合图 8(a)、图 8(b)、图 8(d) 和表 4 可知, 伴随 Li^+ 的脱去, Co 离子 3d 轨道的自旋态密度并未发生明显的变化, 其磁矩稳定地保持在 $2.79 \mu_B$; 而 As 离子的自旋态密度却发生了明显变化, 由图 8(d) 中的 $x = 1$ 可知, As 离子的 4s 轨道与 4p 轨道发生了明显的 sp 轨道杂化, 并出现在费

表 3 Co 离子的磁矩和氧化态

Table 3. Magnetic moment and oxidation state of Co ion.

结构	磁矩/ μ_B	氧化态
$\text{Li}_2\text{Co}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_4$	2.79	+2 ($4s^03d^7$)
$\text{LiCo}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_4$	2.79	+2 ($4s^03d^7$)
$\text{Co}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{SiO}_4$	3.35	+3 ($4s^03d^6$)

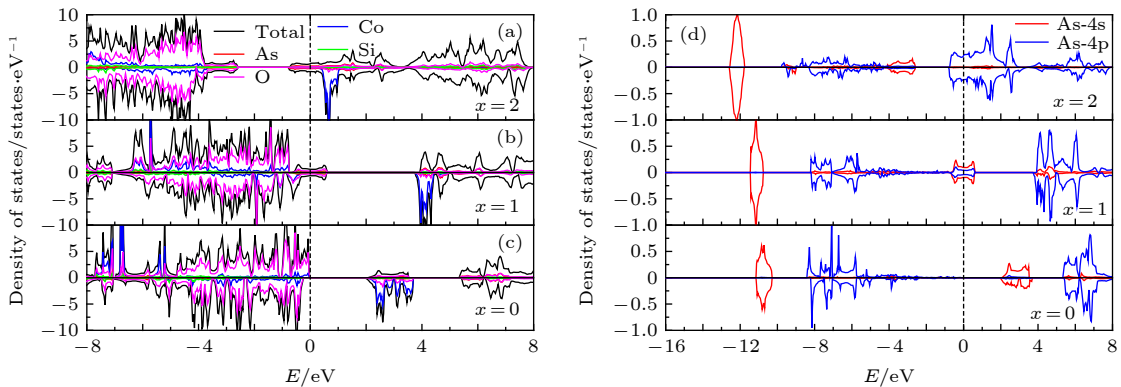


图 8 脱锂结构 (a) $\text{Li}_2\text{Co}_{0.5}\text{As}_{0.5}\text{SiO}_4$, (b) $\text{LiCo}_{0.5}\text{As}_{0.5}\text{SiO}_4$, (c) $\text{Co}_{0.5}\text{As}_{0.5}\text{SiO}_4$ 的态密度图; (d) 在脱锂过程中 $\text{Li}_x\text{Co}_{0.5}\text{As}_{0.5}\text{SiO}_4$ ($x = 0, 1, 2$) 中 As 的 PDOS

Fig. 8. Density of states of (a) $\text{Li}_2\text{Co}_{0.5}\text{As}_{0.5}\text{SiO}_4$, (b) $\text{LiCo}_{0.5}\text{As}_{0.5}\text{SiO}_4$, (c) $\text{Co}_{0.5}\text{As}_{0.5}\text{SiO}_4$; (d) the PDOS of As in $\text{Li}_x\text{Co}_{0.5}\text{As}_{0.5}\text{SiO}_4$ ($x = 0, 1, 2$) during delithiation.

米能级处,表明在体系一次脱锂过程中,Co离子并未参与体系脱锂过程中的电荷补偿,保持+2价不变,而As离子掺杂却对体系的电荷补偿起到了主要作用,As离子价态由+3价氧化为+5价,这也是导致体系在一次脱锂前后均呈现出金属特性的主要原因.在 A^{3+}/A^{4+} 的情况下,由图8(b)、图8(c)、图8(d)和表4可知,Co离子的自旋态密度发生了变化,其自旋向下的未被占据态增加,磁矩由 $2.79 \mu_B$ 变化为 $3.26 \mu_B$;As离子在费米能级处的自旋态密度消失,全部表现为未被占据态.以上分析表明,在体系的二次脱锂过程中Co离子与As离子均参与了体系的电荷补偿,Co离子由+2价氧化为+3价,As离子表现出+5价.

表4 Co离子的磁矩和氧化态
Table 4. Magnetic moment and oxidation state of Co ion.

结构	磁矩/ μ_B	氧化态
$\text{Li}_2\text{Co}_{0.5}\text{As}_{0.5}\text{SiO}_4$	2.79	+2 ($4s^03d^7$)
$\text{LiCo}_{0.5}\text{As}_{0.5}\text{SiO}_4$	2.79	+2 ($4s^03d^7$)
$\text{Co}_{0.5}\text{As}_{0.5}\text{SiO}_4$	3.26	+3 ($4s^03d^6$)

对于图8(d)中,As离子的4s和4p轨道在费米能级以下出现的高度对称自旋态密度,主要归因于As和O的电负性,根据鲍林标度^[34]其值分别为2.18和3.44,相应的电负性差值小于1.7,所以表现出一定的共价键特性^[35],因此在费米能级以下出现了高度对称的自旋电子态密度.

4 结论

本文运用第一性原理的方法计算了Ga,Ge和As掺杂对 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 电极材料结构特性、电化学特性和电子结构的影响.计算结果表明,在晶胞体积变化上,掺杂Ga和Ge使结构体积在脱锂过程中表现出先减小后增大的趋势,而掺杂As则表现出先增大后减小的趋势,相比未掺杂体系,掺杂Ga,Ge和As降低了体系脱锂前后体积的变化范围,有利于提高 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 材料的循环稳定性;在电化学特性上,在 A^{2+}/A^{3+} 的情况下,Ga,Ge和As掺杂均有效降低了体系的理论平均脱嵌电压,且在 A^{3+}/A^{4+} 的情况下,除Ga掺杂使体系的理论平均脱嵌电压升高外,Ge和As掺杂也都有效降低了体系的理论平均脱嵌电压.循环稳定性的提高

和理论脱嵌电压的有效降低,使得 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 的应用在理论上成为了可能.通过分析电子态密度图和磁矩可知, Co^{2+} 对其3d轨道的电子具有强烈的束缚作用,使得其在脱锂过程中,3d轨道的电子难以失去,这是 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 具有较高放电平台的主要原因之一.而掺杂Ga,Ge和As使体系理论平均脱嵌电压有效降低的主要原因是掺杂离子参与了体系在脱锂过程中的电荷补偿.

参考文献

- [1] Larcher D, Tarascon J M 2015 *Nat. Chem.* **7** 19
- [2] Meng Y S, Dompablo M E A 2009 *Energy Environ. Sci.* **2** 589
- [3] Ding Y F, Zhao Q Q, Yu Z L, Zhao Y Q, Liu B, He P B, Zhou H, Li K L, Yin S F, Cai M Q 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 7433
- [4] Deng X Z, Zhao Q Q, Zhao Y Q, Cai M Q 2019 *Curr. Appl. Phys.* **19** 279
- [5] Xu B, Qian D, Wang Z, Meng Y S 2012 *Mater. Sci. Eng. R-Rep.* **73** 51
- [6] Zhao Y Q, Wang X, Liu B, Yu Z L, He P B, Wan Q, Cai M Q, Yu H L 2018 *Org. Electron.* **53** 50
- [7] Zhao Y Q, Ma Q R, Liu B, Yu Z L, Yang J L, Cai M Q 2018 *Nanoscale* **10** 8677
- [8] Dominko R, Bele M, Kokalj A, Gaberscek M, Jamnik J 2007 *J. Power Sources* **174** 457
- [9] Sasaki H, Nemoto A, Moriya M, Miyahara M, Hokazono M, Katayama S, Akimoto Y, Nakajima A, Hirano S I 2015 *Ceram. Int.* **41** S680
- [10] Lyness C, Delobel B, Robert A A, Bruce P G 2007 *Chem. Commun.* **46** 4890
- [11] Jia M Z 2017 *Ph. D. Dissertation* (Chengdu: Southwest Jiaotong University) (in Chinese) [嘉明珍 2017 博士学位论文 (成都:西南交通大学)]
- [12] Zhang Z F, Chen Z L, Zhang X H, Wu D Y, Li J 2018 *Electrochim. Acta* **264** 166
- [13] Wu S Q, Zhu Z Z, Yang Y, Hou Z F 2009 *Trans. Nonferrous Met. Soc.* **19** 182
- [14] Du H W, Zhang X H, Chen Z L, Wu D Y, Zhang Z F, Li J 2018 *RSC Adv.* **8** 22813
- [15] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [16] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [17] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [18] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [19] Anisimov V I, Zaanen J, Andersen O K 1991 *Phys. Rev. B* **44** 943
- [20] Zhou F, Cococcioni M, Marianetti C A, Morgan D, Ceder G 2004 *Phys. Rev. B* **70** 235121
- [21] Robert A A, Lyness C, Ménétrier M, Bruce P G 2010 *Chem. Mater.* **22** 1892
- [22] Zhou F, Cococcioni M, Kang K, Ceder G 2004 *Electrochem. Commun.* **6** 1144
- [23] Graetz J, Hightower A, Ahu C C, Yazami R, Rez P, Fultz B 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 1286
- [24] Marianetti C A, Kotliar G, Ceder G 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 196405
- [25] Zhong G H, Li Y L, Yan P, Liu Z, Xie M H, Lin H Q 2010 *J.*

- Phys. Chem. C* **114** 3693
- [26] Li L, Zhu L, Xu L H, Cheng T M, Wang W, Li X, Sui Q T 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 4251
- [27] Zhang P, Hu C H, Wu S Q, Zhu Z Z, Yang Y 2012 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 7346
- [28] Chakrabarti S, Thakur A K, Biswas K 2017 *Electrochim. Acta* **236** 288
- [29] Li Y S, Cheng X, Zhang Y 2013 *Electrochim. Acta* **112** 670
- [30] Wu S Q, Zhang J H, Zhu Z Z, Yang Y 2007 *Curr. Appl. Phys.* **7** 611
- [31] 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]
- [32] Zhang P, Zheng Y, Wu S Q, Zhu Z Z, Yang Y 2014 *Comput. Mater. Sci.* **83** 45
- [33] Huang Y L, Fan W B, Hou Y H, Guo K X, Ouyang Y F, Liu Z W 2017 *J. Magn. Magn. Mater.* **429** 263
- [34] Boyd R J, Markus G E 1981 *J. Chem. Phys.* **75** 5385
- [35] Pauling L 1960 *The Nature of The Chemical Bond* (London: Oxford University Press) p100

First-principles study of effects of Ga, Ge and As doping on electrochemical properties and electronic structure of $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ serving as cathode material for Li-ion batteries*

Yan Xiao-Tong¹⁾ Hou Yu-Hua^{1)†} Zheng Shou-Hong¹⁾
Huang You-Lin¹⁾ Tao Xiao-Ma²⁾

1) (*School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China*)

2) (*School of Physical Science and Technology, Guangxi University, Nanning 530004, China*)

(Received 4 April 2019; revised manuscript received 29 June 2019)

Abstract

Silicate cathode material $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ has received wide attention due to high theoretical capacity. However, the high discharge makes the existing electrolyte unable to satisfy the requirements of its use, and the poor cyclic stability limits its further application and development. The high discharge and cycle stability of $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ cathode material can be improved by doping corresponding elements. The effects of non-transition high-valent elements of Ga, Ge and As doping on structural, electrochemical and electronic properties of Li-ion battery cathode material $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ are systematically studied by the first-principles calculations based on density functional theory within the generalized gradient approximation with Hubbard corrections (GGA + U). The calculation results show that the maximum expansion range of the unit cell volume of $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ cathode material during lithium ion removal is 3.5%. However, the Ga, Ge and As doping reduce the variation range of unit cell volume during the delithiation of the system, which is beneficial to the improvement of the cycle stability of $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ material. Furthermore, the Ga, Ge and As doping can reduce the theoretical average deintercalation voltages of extraction for the first Li^+ in per formula unit; the theoretical average deintercalation voltages of the doping systems decrease by 1.65 V, 1.64 V and 1.64 V, respectively, compared with the deintercalation voltage of the undoped $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ system. Meanwhile, except for the Ga doping, the Ge and As doping can also effectively reduce their theoretical average deintercalation voltages in the secondary delithiation process. The density of states and magnetic moment show that Co^{2+} has a strong binding effect on the 3d orbital electrons, which makes it difficult for Co^{2+} in $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ material to lose electrons for participating in the charge compensation in the process of Li^+ removal. However, the Ga, Ge and As doping can effectively participate in the charge compensation of the system in the process of Li^+ removal, which is the main reason for the decrease of the theoretical average deintercalation voltage of the system. In addition, the Ge doping reduces the band gap value of the $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ from 3.7 eV to 2.49 eV, while the Ga doping and the As doping introduce the donor defects, and thus making the doping system exhibit metallic properties, which can improve the conductivity of the system to some extent.

Keywords: first-principles calculation, doping, deintercalation voltages, electronic structure

PACS: 71.15.-m, 71.15.Mb, 74.20.Pq, 75.47.Lx

DOI: 10.7498/aps.68.20190503

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11304146) and the Scientific Research Foundation of the Education Department of Jiangxi Province, China (Grant Nos. GJJ170587, GJJ160713).

† Corresponding author. E-mail: hyhhl@163.com