

第一性原理研究Mg掺杂对LiCoO₂正极材料结构稳定性及其电子结构的影响

林洪斌 林春 陈越 钟克华 张健敏 许桂贵 黄志高

First-principles study of effect of Mg doping on structural stability and electronic structure of LiCoO₂ cathode material

Lin Hong-Bin Lin Chun Chen Yue Zhong Ke-Hua Zhang Jian-Min Xu Gui-Gui Huang Zhi-Gao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 138201 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210064

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210064>

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

内在缺陷与Cu掺杂共存对ZnO电磁光学性质影响的第一性原理研究

Effect of intrinsic defects and copper impurities co-existing on electromagnetic optical properties of ZnO: First principles study

物理学报. 2019, 68(8): 087101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182238>

Co₂-基Heusler合金Co₂FeAl_{1-x}Si_x(x = 0.25, x = 0.5, x = 0.75)的结构、电子结构及热电特性的第一性原理研究

First-principles study of structure, electronic structure and thermoelectric properties for Co₂-based Heusler alloys Co₂FeAl_{1-x}Si_x (x = 0.25, x = 0.5, x = 0.75)

物理学报. 2019, 68(4): 046101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181641>

钾钡共掺菲分子结构和电子特性的第一性原理研究

First principles studies on molecular structure and electronic properties of K- and Ba-codoped phenanthrene

物理学报. 2017, 66(23): 237401 <https://doi.org/10.7498/aps.66.237401>

Ga, Ge, As掺杂对锂离子电池正极材料Li₂CoSiO₄的电化学特性和电子结构影响的第一性原理研究

First-principles study of effects of Ga, Ge and As doping on electrochemical properties and electronic structure of Li₂CoSiO₄ serving as cathode material for Li-ion batteries

物理学报. 2019, 68(18): 187101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190503>

Be, Mg, Mn掺杂CuInO₂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 CuInO₂

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

Sb,S共掺杂SnO₂电子结构的第一性原理分析

First principle study of electronic structure of Sb, S Co-doped SnO₂

物理学报. 2018, 67(21): 213102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181228>

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*

林洪斌¹⁾²⁾ 林春¹⁾²⁾ 陈越¹⁾²⁾ 钟克华¹⁾²⁾
张健敏¹⁾²⁾ 许桂贵^{3)†} 黄志高^{1)2)‡}

1) (福建师范大学物理与能源学院, 福建省量子调控与新能源材料重点实验室, 福州 350117)

2) (福建省先进高场超导材料与工程创新协同中心, 福州 350117)

3) (福建师范大学协和学院, 福州 350117)

(2021 年 1 月 11 日收到; 2021 年 2 月 6 日收到修改稿)

LiCoO_2 作为商业化最早的锂离子电池正极材料, 至今仍受到许多研究人员的广泛关注. 高电压下 LiCoO_2 面临着严重的容量衰减和性能下降等问题, 实验上通常采用体相元素掺杂以稳定 LiCoO_2 在高电压下的晶体结构, 从而提高其电化学性能. Mg 元素掺杂被认为是一种能够提高 LiCoO_2 高电压循环稳定性的有效手段, 但 Mg 的具体掺杂形式以及作用机理仍需进一步深入研究. 本文基于密度泛函理论的第一性原理计算研究了 LiCoO_2 中 Mg 对 Co 位和 Li 位各种替代组态的形成能及其电子结构. 计算结果表明, Mg 在 LiCoO_2 中的替代情况较为复杂: 掺杂浓度为 3.7% 时, Mg 更倾向于替代 Co 位; 而掺杂浓度提高至 7.4% 后, 则 Mg 不仅可以只替代 Co 位或 Li 位, 还存在同时替代 Co 位和 Li 位的可能; 各种替代组态也呈现出不同的电子态, 既存在金属态, 也有半导体态, 同时许多情况下还伴有电子局域态. 因此, 我们认为 LiCoO_2 的 Mg 掺杂位形与掺杂量有密切的关系, 且掺杂诱导的电子结构也存在较大的差异.

关键词: LiCoO_2 , 形成能, 电子结构, 第一性原理

PACS: 82.47.Aa, 71.15.Mb, 71.20.-b, 71.30.+h

DOI: 10.7498/aps.70.20210064

1 引言

近年来, 随着电动汽车、智能电子设备等领域的快速发展, 作为主要动力来源的锂离子电池成为众多科研人员的研究热点. 锂离子电池正极材料是制约电池能量密度的关键因素, 开发高电压、高容量的正极材料对于提升电池能量密度至关重要. 在众多正极材料中, 作为商业化最早的锂离子电池正极材料 LiCoO_2 因具有工作电压高、比容量高、循

环性能好等优点至今仍受到人们的广泛关注^[1,2].

LiCoO_2 的结构属于空间群为 $R\bar{3}m$ 的菱面体 ($\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状结构), 其中 Li 原子在 $3a$ 位置, Co 原子和 O 原子分别在 $3b$ 和 $6c$ 位上. LiCoO_2 具有 274 mAh/g 的理论比容量, 但是实际使用时的充电截止电压为 4.2 V, 充电脱锂过程仅有 50% 的锂离子脱出. 通过增加充电截止电压可以脱出更多的锂离子从而增加 LiCoO_2 容量, 例如当充电截止电压为 4.5 V 时, 将有高达 68% 的锂离子脱出. 然而, 当电压增加时, LiCoO_2 的晶体结构变得不

* 国家自然科学基金 (批准号: 61574037, 11204038) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xugnigui082@126.com

‡ 通信作者. E-mail: zghuang@fjnu.edu.cn

稳定, 将发生不可逆的结构相变, 导致循环效率和容量的迅速下降^[3]. 为了解决上述问题, 实验中通常掺入各种元素, 例如通过 Mg^[4], Ga^[5,6], Ti^[7,8], Nb^[9], Al^[10–12], Ni^[13] 等体相掺杂以稳定 LiCoO₂ 在高电压下的晶体结构, 从而提高其电化学性能. 尤其, 近几年通过微量元素掺杂实现的高电压和高能量密度引起了人们极大关注^[14,15]. 中科院物理所李泓研究团队^[16] 通过微量的 Ti-Mg-Al 共掺杂实现了 LiCoO₂ 在 4.6 V 高电压下的循环稳定, 并发现掺入 Mg, Al 可以抑制 4.5 V 以上电压的结构相变, 而微量的 Ti 元素可以在材料的晶界和表面上发挥作用, 在高电压下稳定表面的 O 元素, 三种掺杂元素协同促进材料的循环稳定性能. Wang 等^[17] 采用固相法, 得到 Mg 掺杂的 LiCoO₂, 并测得 4.5 V 的截止电压, 且 100 圈的循环容量保持率为 84.5%, 高于未掺杂的 64.4%; 他们还使用 XRD 技术得出 Mg 的掺杂稳定了 LiCoO₂ 的层状结构, 以提高循环稳定性. Tukamoto 和 West^[18] 早期在实验上证明 Mg 掺杂提高了 LiCoO₂ 电导率, 他们在 LiCoO₂ 中掺杂微量 Mg 元素, 电导率由 1×10^{-3} S/cm 提高到 0.5 S/cm. Shi 等^[19] 也通过计算证实了电导率的提升, 并提出掺杂量应当控制在 15% 以下, 以防止晶格结构畸变. 徐晓光等^[20] 早期通过第一性原理计算了 LiCoO₂ 掺杂前后的态密度, 证明 Mg 掺杂提高了电子态空穴密度和电子电导. Varanasi 等^[21] 利用第一性原理计算模拟了不同元素 Be, Mg, Al, Ga, Si 和 Ti 对 LiCoO₂ 中 Co 位的替代, 并预测了其电化学电位的变化, 发现当 Be, Mg, Al 和 Ga 替代 Co 位时, LiCoO₂ 的电化学电位升高, 而 Si 和 Ti 则相反. Koyama 等^[22] 利用第一性原理计算了 LiCoO₂ 中掺杂离子的缺陷形成能, 指出了掺杂离子的缺陷浓度和占据位置依赖于温度和化学势等化学条件. 然而, 之前的第一性原理计算大都是假设掺杂离子替代 Co 位, 但是离子替代与掺杂浓度和掺杂温度等因素关系很大, 是否替代 Li 位且为何微量 Ti, Mg 和 Al 等掺杂能够明显改善 LiCoO₂ 高压特性, 这些都值得进一步深入研究. 本文应用第一性原理密度泛函理论研究 LiCoO₂ 中 Mg 元素掺杂的可能位形及其对电子结构的影响, 发现 Mg 在 LiCoO₂ 中的掺杂形式较为复杂, 掺杂位形与掺杂量有密切的关系, 且掺杂诱导的电子结构也存在较大的差异.

2 计算方法

本计算工作采用 VASP^[23](Vienna *Ab-initio* simulation package) 程序包来实现. 计算中采用广义梯度近似 GGA 方法以及 PBE 型赝势函数来描述交换关联作用. 考虑到过渡金属 Co 原子之间的强关联作用, 对 Co 原子的 3d 轨道电子使用 GGA + *U* 方法^[24] 进行优化处理. *U* 值的选取对能量的计算会有一些影响, 本文 *U* 的有效值参照其他文献设置为 4.91 eV^[16,25,26], 测试结果表明该 *U* 值适用于 LiCoO₂ 及其掺杂体系的结构和能量计算. 平面波截断能设置为 550 eV, *k* 点采用 $4 \times 4 \times 2$ Monkhorst-Pack 网格^[27]. 此外, 为考虑更多情况下 Mg 掺杂的影响, 建立了 $3 \times 3 \times 1$ 的超胞, 如图 1 所示, 并通过替代原子方式进行掺杂. 超胞中所有原子位置使用了 Helleman-Feymann 力的共扼梯度 (CG) 算法进行充分弛豫, 当原子间力的最大值小于 0.01 eV/Å 时弛豫结束. 计算中 LiCoO₂ 的 Mg 掺杂形成能按下式定义^[28]:

$$E_{\text{form}} = E(\text{doped}) - E(\text{LiCoO}_2) - \sum E(\text{Mg}_{\text{doped}}) + \sum E(\text{host}), \quad (1)$$

其中 E_{form} 表示形成能, $E(\text{doped})$ 为掺杂 Mg 后体系的总能量, $E(\text{LiCoO}_2)$ 为纯 LiCoO₂ 的总能量, $E(\text{Mg}_{\text{doped}})$ 为掺杂的 Mg 原子的能量, $E(\text{host})$ 为被替代的原子的能量.

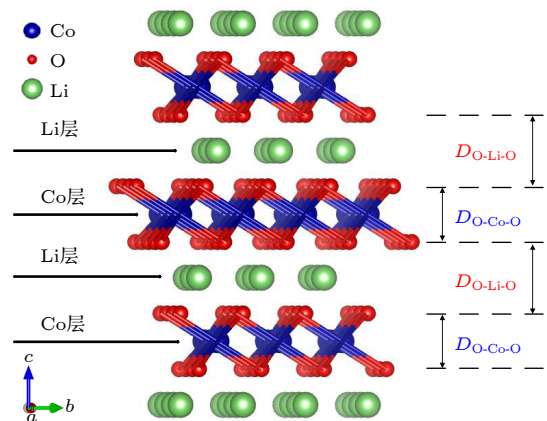


图 1 LiCoO₂ 的晶胞结构, 符号“ $D_{\text{O-Co-O}}$ ”和“ $D_{\text{O-Li-O}}$ ”分别表示过渡金属层 (Co 层) 和锂层 (Li 层) 的厚度

Fig. 1. Unit cell of LiCoO₂, the symbols of “ $D_{\text{O-Co-O}}$ ” and “ $D_{\text{O-Li-O}}$ ” are the oxygen distance across the transition metal layer (cobalt layer) and across the Li layer respectively.

3 结果与讨论

3.1 形成能及结构稳定性

在以往的计算中,人们在分析解释 LiCoO_2 掺杂作用时,一般都是考虑掺杂元素只替代了 Li 位或者 Co 位,以替代 Co 位为多数,但是实际实验中因为制作工艺、掺杂浓度和掺杂温度等因素的影响,可能存在各种的掺杂组态,因此需要通过计算各种组态的形成能来加以分析.绝大多数关于 LiCoO_2 的计算是在 $2 \times 2 \times 1$ 的超胞下进行的,但是,若是在 $2 \times 2 \times 1$ 的超胞下掺入两个以上的 Mg 原子,意味着掺入 Mg 原子浓度过高,晶胞会发生晶格畸变,改变所需要的层状结构,极大程度损害材料的离子导电性.因此,我们的计算将 LiCoO_2 扩胞为 $3 \times 3 \times 1$,以此降低 Mg 原子的掺杂浓度,来减少晶格畸变带来的影响.

首先计算了纯的 LiCoO_2 的晶格参数,计算得到的晶格常数 a 和 c 分别为 2.827 和 14.165 Å ($c/a = 5.01$),锂层的厚度 ($D_{\text{O-Li-O}}$) 和过渡金属层的厚度 ($D_{\text{O-Co-O}}$) 分别为 2.654 和 2.068 Å,计算结果与其他研究小组的计算结果^[29]相符合.接着,在 $(3 \times 3 \times 1)\text{LiCoO}_2$ 超胞中,考虑单个 Mg 离子的替代情况,即单离子替代模型(掺杂浓度为 3.7%).计算得到的 Mg 替代 Co 位 ($\text{LiMg}_{0.037}\text{Co}_{0.963}\text{O}_2$) 的形成能为 -0.448 eV,而 Mg 替代 Li 位 ($\text{Li}_{0.963}\text{Mg}_{0.037}\text{CoO}_2$) 的形成能为 +2.229 eV.由此可见,对于单离子替代, Mg 离子在 Co 位上的替代优于 Li 位,掺杂后更容易形成 $\text{LiCo}_{0.963}\text{Mg}_{0.037}\text{O}_2$,而不是形成 $\text{Li}_{0.963}\text{Mg}_{0.037}\text{CoO}_2$.确实,单离子替代 Co 位是更有利的,这与其他研究小组的计算是类似的^[20].进一步分析 Mg 掺杂在 LiCoO_2 中 Co 位对骨架结构稳定性的影响.结果发现,单离子替代 Co 位后晶格常数 a 和 c 分别增加至 2.830 和 14.181 Å,但 c/a 值与纯的 LiCoO_2 保持不变,说明掺杂后的骨架结构稳定,没有发生变形.但 Mg 离子掺杂拓宽了掺杂的过渡金属层的厚度 $D_{\text{O-Co-O}}$,由 2.068 Å 增加至 2.096 Å,这是因为 Mg^{2+} 离子半径大于 Co^{3+} 离子的缘故,而 Mg 离子掺杂对近邻的锂层的厚度和过渡金属层的厚度影响不大.但是,当 Mg 掺杂浓度提高至 7.4% 后,即两个 Mg 离子的替代情况,结果发生了有趣的变化.下面重点分析两个 Mg 离子的替代情况,即双离子替代模

型,本文主要考虑两个 Mg 离子同时替代 Co 位、分别替代 1 个 Co 位和 1 个 Li 位、同时替代 Li 位三种情况.

图 2 给出了两个 Mg 离子同时替代 Co 位的各种组态图.其中,以某个被 Mg 替代的 Co 位标定为“0”位,而把同层和最近邻层的其他 Co 的 Mg 替代位分别编为 1—17 位 (Mg-Mg 离子间距 d 从近到远,并排除等效位置).所形成的双 Mg 离子替代的组态分别记为 (0, 1), (0, 2), ..., (0, 17).表 1 列出了对应的 17 种组态的形成能.从表 1 发现,双离子替代 Co 位在同一层情况下,即组态 (0, 1), (0, 2), ..., (0, 8), 其中组态 (0, 3), (0, 5), (0, 8) 的形成能出现了小于 0 的情况,而组态 (0, 1), (0, 2), (0, 4), (0, 6), (0, 7) 的形成能存在大于 0 的情况,表示同层的近邻 Co 位替代在能量上不均匀,有些可行,有些不可行.然而,双离子替代在异层 Co 位的情况下,即组态 (0, 9), (0, 10), ..., (0, 17) 的形成能均在 -0.60—0.90 eV 之间,它们比单个 Mg 离子替代的形成能 -0.448 eV 还要低,这意味着异层 Co 位的双离子替代是可行的.进一步分析发现,在双离子替代异层 Co 位的情况下,晶格常数 a 和 c 随着掺杂浓度的提升分别增加至 2.833 和 14.194 Å,但 c/a 值仍保持不变,说明掺杂后的骨架结构还是稳定的,没有发生变形.此时 Mg^{2+} 离子同样拓宽了掺杂的过渡金属层的厚度 $D_{\text{O-Co-O}}$,由 2.068 Å 增加至 2.090 Å,而对近邻的锂层的厚度几乎没有影响.

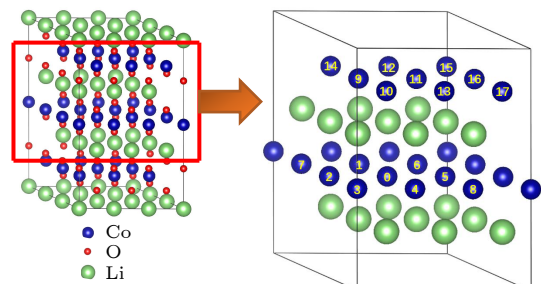


图 2 两个 Mg 替代两个 Co 位的各种组态示意图
Fig. 2. Schematic illustration of various configurations for two Mg replacing two Co sites.

图 3 给出了两个 Mg 离子分别替代 1 个 Co 位和 1 个 Li 位的各种组态图.其中,以某个被 Mg 替代的 Co 位标定为“0”位,把最近邻层的 Li 位的 Mg 替代位分别编为 1—9,形成的组态分别记为 (0, 1), (0, 2), ..., (0, 9).表 2 列出了对应的 9 种组

表 1 图 2 所示的各种掺杂组态的形成能
Table 1. Formation energies of the various doping configurations given in Fig. 2.

Mg-Mg间距 $d/\text{Å}$	组态	$E_{\text{form}}/\text{eV}$
2.830	(0, 1)	1.651
	(0, 2)	0.196
	(0, 3)	-0.588
	(0, 4)	0.497
	(0, 5)	-0.604
	(0, 6)	0.383
4.902	(0, 7)	0.348
	(0, 8)	-1.004
4.992	(0, 9)	-0.887
	(0, 10)	-0.886
5.738	(0, 11)	-0.886
	(0, 12)	-0.875
6.398	(0, 13)	-0.874
	(0, 14)	-0.872
7.547	(0, 15)	-0.870
	(0, 16)	-0.871
	(0, 17)	-0.655

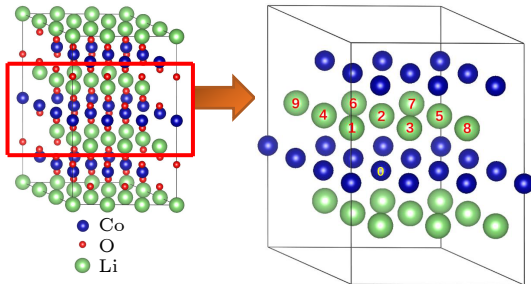


图 3 两个 Mg 分别替代 1 个 Co 位和 1 个 Li 位的各种组态示意图

Fig. 3. Schematic illustration of various configurations for two Mg replacing one Co site and one Li site respectively.

态的形成能. 从表 2 可以看出, 最近邻三种组态 (0, 1), (0, 2) 和 (0, 3) (Mg-Mg 间距 $d = 2.869 \text{ Å}$) 的形成能为负且很低; 尤其是 (0, 1) 和 (0, 3) 两种组态的形成能分别为 -1.137 和 -2.228 eV , 这表明两个 Mg 离子分别替代 Co 位和 Li 位的双离子替代在近邻位置容易实现. (0, 5) 组态的形成能也存在负值 (-0.143 eV), 但比最近邻的三种组态的形成能要高得多. 进一步, 对于替代的两个 Mg 间距较大的 (0, 4), (0, 6), (0, 7), (0, 8) 和 (0, 9) 组态, 其形成能皆大于 0, 这是因为两个 Mg 在距离较远时相互作用弱, Mg 替代 Li 的作用接近于上述 Mg 单离

表 2 图 3 所示的各种掺杂组态的形成能
Table 2. Formation energies of the various doping configurations given in Fig. 3.

Mg-Mg间距 $d/\text{Å}$	组态	$E_{\text{form}}/\text{eV}$
2.869	(0, 1)	-1.137
	(0, 2)	-0.497
	(0, 3)	-2.228
4.030	(0, 4)	0.978
	(0, 5)	-0.143
4.924	(0, 6)	0.319
	(0, 7)	0.346
6.346	(0, 8)	0.344
	(0, 9)	0.756

子替代 Li 的情况, 故形成能都大于零, 不容易实现. 进一步分析双离子替代在近邻 Co-Li 位对骨架结构稳定性的影响. 结果发现, Mg 掺杂后晶格常数 a 和 c 都增大, 分别为 2.833 和 14.194 Å , 但 c/a 值与纯的 LiCoO_2 保持不变, 说明 Mg 离子替代近邻 Co-Li 位后的骨架结构稳定, 没有发生变形. 但掺杂的锂层的厚度 $D_{\text{O-Li-O}}$ 减小, 由 2.654 Å 减小至 2.639 Å , 这主要归因于 Mg^{2+} 离子与 O^{2-} 离子之间有着更强的库仑相互作用, 而掺杂的过渡金属层的厚度 $D_{\text{O-Co-O}}$ 增加明显, 由 2.068 Å 增加至 2.112 Å . 而与之近邻的锂层和过渡金属层的厚度变化不大.

图 4 给出了两个 Mg 离子同时替代 Li 位的各种组态图. 其中, 以某个被 Mg 替代的 Li 位标定为“0”位, 而把同层和最近邻层的其他 Li 位的 Mg 替代位分别编为 1—17, 形成的组态分别记为 (0, 1), (0, 2), ..., (0, 17). 表 3 列出了对应的 17 种组态的形成能. 从表 3 可以看到, 最近邻 6 种组态 (0, 1), (0, 2), ..., (0, 6) (Mg-Mg 间距 $d = 2.830 \text{ Å}$) 的形成能均为负且比较低, 在 -0.40 — -1.00 eV 之间; 同层内的 (0, 7) 和 (0, 8) 组态 ($d = 4.902 \text{ Å}$) 的形成能也是负的, 但相对高一些. 而异层的 (0, 9), (0, 10), ..., (0, 17) 组态的形成能大多数都大于零, 表明不容易形成, 这也是因为两个 Mg 在距离较远时相互作用弱, Mg 替代 Li 的作用接近于上述 Mg 单离子替代 Li 的情况. 同样地, Mg 掺杂在 LiCoO_2 中 Li 位也会对骨架结构产生影响, 分析两个 Mg 离子替代同层 Li 位的情况, 结果发现, Mg 掺杂后晶格常数 a 和 c 都有增加, 但 c/a 值下降至 4.99 , 说明掺杂后的骨架结构略有变形. Mg

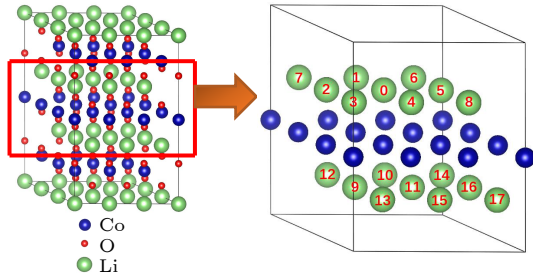


图 4 两个 Mg 替代两个 Li 位的各种组态示意图

Fig. 4. Schematic illustration of various configurations for two Mg replacing two Li sites.

表 3 图 4 所示的各种掺杂组态的形成能
Table 3. Formation energies of the various doping configurations given in Fig.4.

Mg-Mg间距 $d/\text{Å}$	组态	$E_{\text{form}}/\text{eV}$
2.830	(0, 1)	-0.965
	(0, 2)	-0.442
	(0, 3)	-0.635
	(0, 4)	-0.491
	(0, 5)	-0.723
	(0, 6)	-0.965
4.902	(0, 7)	-0.126
	(0, 8)	-0.226
4.992	(0, 9)	1.883
	(0, 10)	-0.019
	(0, 11)	0.208
5.738	(0, 12)	0.459
	(0, 13)	0.729
	(0, 14)	0.223
6.398	(0, 15)	2.305
	(0, 16)	0.993
8.060	(0, 17)	-0.182

离子掺杂明显减小了掺杂的锂层的厚度 $D_{\text{O-Li-O}}$, 由 2.654 Å 减小至 2.613 Å, 这主要归因于 Mg^{2+} 离子与 O^{2-} 离子之间较强的库仑相互作用. 由于掺杂的锂层“塌陷”, 致使近邻的过渡金属层的厚度 $D_{\text{O-Co-O}}$ 明显增大, 由 2.068 Å 增加至 2.101 Å, 而近邻的锂层的厚度变化不大.

综上所述, 基于上述的形成能计算容易发现, 对于单个 Mg 离子替代, Mg 更倾向于替代 Co 位. 然而, 在双离子替代情况下, 两个 Mg 离子容易异层同时替代 Co 位; 两个 Mg 离子容易同层同时替代 Li 位; 两个 Mg 离子更容易最近邻分别替代 Co 位和 Li 位, 且这种情况的形成能是最低的. 也

就是 Mg 离子倾向分散性地替代 Co 位, 同时也有可能聚集性地替代 Li 位或 Co-Li 位. Mg 掺杂在 LiCoO_2 中 Co 位、Li 位和 Co-Li 位会影响骨架结构的稳定性, Mg 掺杂 LiCoO_2 后, 晶格常数 a 和 c 都增加了, 但不同的掺杂方式对 LiCoO_2 的锂层的厚度和过渡金属层的厚度的影响不同, 具体表现为: Mg 掺杂在 LiCoO_2 中 Co 位时, 掺杂的过渡金属层的厚度增大, 而与之近邻的锂层和过渡金属层的厚度变化不大; Mg 掺杂在 LiCoO_2 中 Li 位, 会明显减小掺杂锂层的厚度, 由于掺杂的锂层“塌陷”, 会引起近邻的过渡金属层厚度变大; Mg 掺杂在 LiCoO_2 中 Co-Li 位时, 掺杂锂层的厚度减小, 而掺杂的过渡金属层的厚度增大, 与之近邻的锂层和过渡金属层的厚度变化不大.

3.2 态密度与电子态

下面重点研究形成能小于零的掺杂组态的电子态. 图 5 给出了纯的 LiCoO_2 和单个 Mg 离子替代 Co 位 $\text{LiCo}_{0.963}\text{Mg}_{0.037}\text{O}_2$ 的态密度 (DOS) 图. 从图 5(a) 可以看出, 计算得到的纯 LiCoO_2 带隙为 1.56 eV, 接近实验测量值 1.7—2.7 eV [30]. 而从图 5(b) 可以看出, Mg 单替代 Co 位, 所获得的 $\text{LiCo}_{0.963}\text{Mg}_{0.037}\text{O}_2$ 的费米能级位置由间隙处转移到价带边缘, 体现金属性的特点, 从而提高了电子电导. 同时还研究了 Mg 掺杂后的磁性, 发现掺杂后 $\text{LiCo}_{0.963}\text{Mg}_{0.037}\text{O}_2$ 材料表现出一定的磁性, 但是磁矩较小, 这个磁性是由歧化反应 ($2\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{Co}^{4+}$) 导致的, 它来源于 Mg 掺入引起的 Co^{4+} . 图 6(a) 和图 6(b) 分别给出了纯的 LiCoO_2 和 $\text{LiCo}_{0.963}\text{Mg}_{0.037}\text{O}_2$ 的分波态密度 (PDOS). 从图 6(a) 可以看出, Co-3d 电子是价带顶和导带底电子态的最主要贡献, 费米能级附近的电子态主要来自 Co-3d 和 O-2p 轨道间的杂化作用. 而掺入 Mg 后, $\text{LiCo}_{0.963}\text{Mg}_{0.037}\text{O}_2$ 中 Mg 原子的态密度在总态密度中的占比很低, 对总态密度几乎没有贡献, 这与 Hoang[31] 的计算结果是一致的.

图 7 给出了上述两个 Mg 离子同时替代 Co 位、分别替代 1 个 Co 位和 1 个 Li 位两种模型中形成能为负的各种组态的态密度 (DOS) 图. 作为比较, 图中同时给出了纯的 LiCoO_2 的态密度, 如图 7(a) 所示. 图 7(b)—图 7(d) 分别表示与图 2 对应的两个 Mg 替代同层的两个 Co 位时组态 (0, 3),

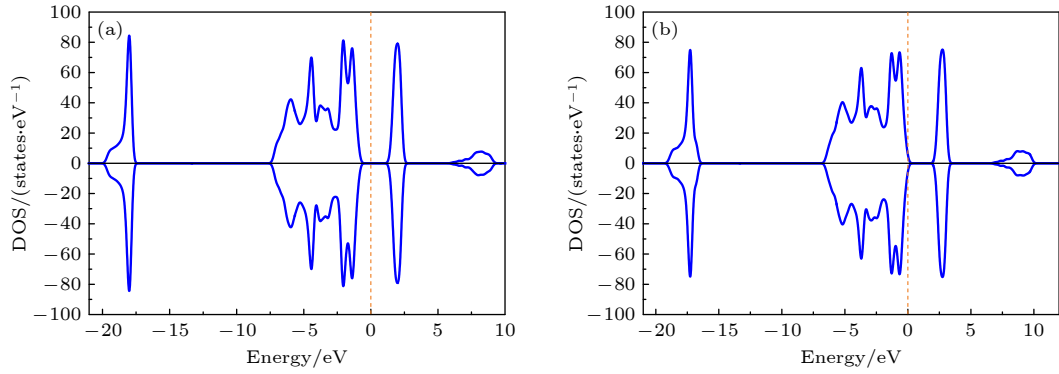

 图 5 态密度 (DOS) 图 (a) 纯的 LiCoO_2 ; (b) $\text{LiCo}_{0.963}\text{Mg}_{0.037}\text{O}_2$. 费米能级设为零

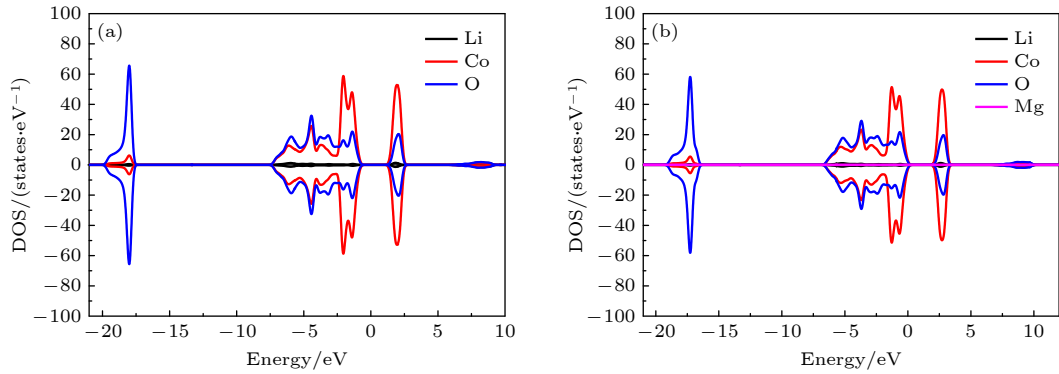
 Fig. 5. Density of states (DOS): (a) Pure LiCoO_2 ; (b) $\text{LiCo}_{0.963}\text{Mg}_{0.037}\text{O}_2$. The Fermi level is set to be zero.

 图 6 分波态密度 (PDOS) 图 (a) 纯的 LiCoO_2 ; (b) $\text{LiCo}_{0.963}\text{Mg}_{0.037}\text{O}_2$

 Fig. 6. Partial density of states (PDOS): (a) Pure LiCoO_2 ; (b) $\text{LiCo}_{0.963}\text{Mg}_{0.037}\text{O}_2$.

(0, 5) 和 (0, 8) 的态密度; 图 7(e)—图 7(h) 分别表示与图 2 对应的两个 Mg 替代异层的两个 Co 位时组态 (0, 9), (0, 12), (0, 14) 和 (0, 17) 的态密度. 可以看到, 与纯的 LiCoO_2 不同, 在两个 Mg 替代 Co 位后, 材料全部呈现为金属性, 电子导电性显著提升. 同时还可以看到, 异层两个 Co 位处于较远距离下, 掺杂后的态密度与单个 Mg 替代 Co 位时的态密度 (图 5(b)) 几乎一样. 因此, 若 Mg 掺杂全部替代 Co 位, 则异层的 Mg 之间影响甚微, 可视为独立的掺杂位置. 然而, 当另一个 Mg 替代在近邻的 Li 位时, 产生了一个很有趣的现象. 图 7(i)—图 7(l) 分别表示与图 3 对应的两个 Mg 分别替代 1 个 Co 位和 1 个 Li 位时组态 (0, 1), (0, 2), (0, 3) 和 (0, 5) 的态密度. 可以看到, 与两个 Mg 同时替代 Co 位的情况不同, 在两个 Mg 分别替代近邻的 Co 位和 Li 位后, 材料仍然保持半导体态, 并且组态 (0, 1), (0, 2) 和 (0, 5) 在带隙中间出现了电子局域态, 使电子电导增强. 而 (0, 3) 组态没有出现局域态, 其 DOS 态与纯的 LiCoO_2 接近, 只是带

隙略微降低.

图 8 给出了与图 4 对应的两个 Mg 同时替代 Li 位时形成能为负的各种组态的态密度 (DOS) 图. 可以看出, 与纯的 LiCoO_2 态密度不同, 在两个 Mg 替代 Li 位后, 各组态的费米面均向导带底偏移, 体现 N 型半导体的特点; 同时带隙明显减小, 且出现了电子局域态, 使电子电导增强. 尤其是 (0, 17) 组态, 尽管两个 Mg 替代 Li 位的距离比较远, 但仍然有 -0.182 eV 的形成能, 形成的 DOS 态接近金属态, 如图 8(f) 所示, 其机制还有待进一步研究. 图 9 给出了对应图 8 的 6 个组态的分波态密度 (PDOS), 可以看出, 态密度图中出现的那些电子占据态都是由 Co-3d 和 O-2p 的电子轨道间耦合形成的.

综上所述可以看到, 在形成能小于零情况下, Mg 单替代和双替代 Co 位, 其 DOS 态的结构类似, 都是形成费米面穿过价带顶的金属态, 明显提高 LiCoO_2 材料的电子电导率; Mg 单替代 Li 位在能量上是不支持的, 但双替代近邻的 Li 位在能量

上是允许的, 其 DOS 态的结构类似, 形成的费米面向导带底偏移, 同时出现有明显的电子局域态, 较大地提高了 LiCoO₂ 材料的电子电导率; 两个

Mg 分别替代近邻的 Co 位和 Li 位的组态在能量上也是允许的, 但其 DOS 态与纯的 LiCoO₂ 相比变化不大, 仍然保持半导体态.

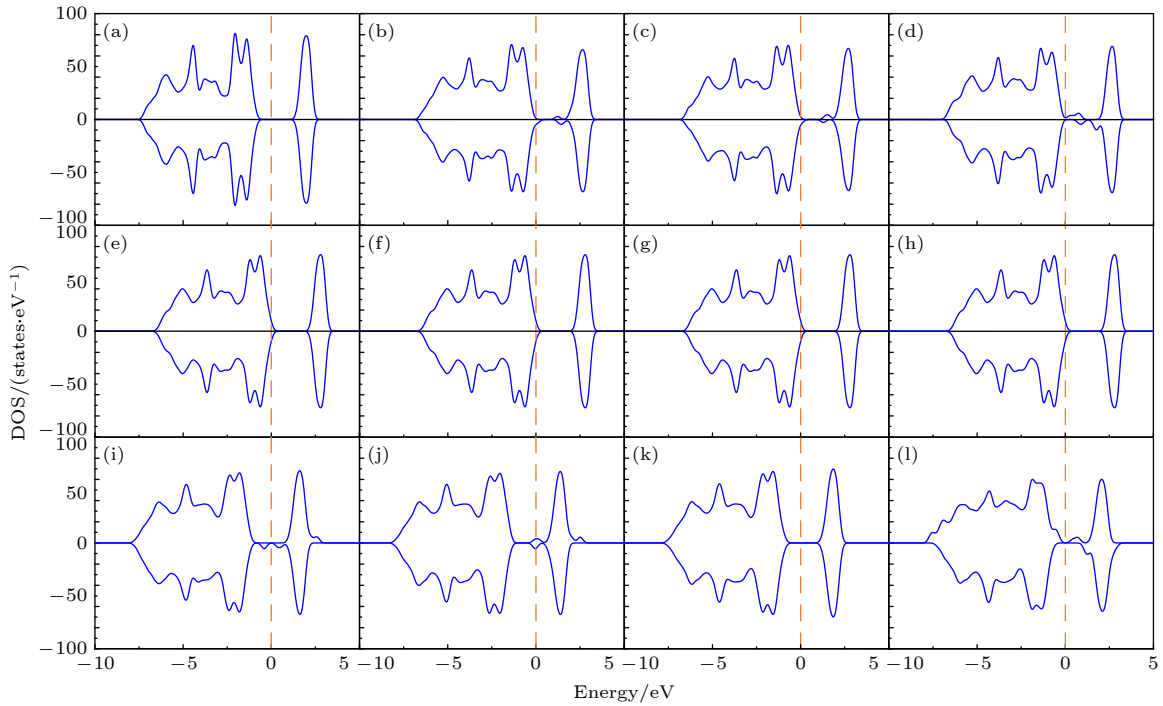


图 7 态密度 (DOS) 图 (a) 纯的 LiCoO₂; (b) 图 2 所示的两个 Mg 替代同层的两个 Co 位时对应组态 (b) (0, 3), (c) (0, 5), (d) (0, 8); 图 2 所示的两个 Mg 替代异层的两个 Co 位时对应组态 (e) (0, 9), (f) (0, 12), (g) (0, 14), (h) (0, 17); 图 3 所示的两个 Mg 分别替代 1 个 Co 位和 1 个 Li 位时对应组态 (i) (0, 1), (j) (0, 2), (k) (0, 3), (l) (0, 5). 费米能级设为零

Fig. 7. Density of states (DOS): (a) Pure LiCoO₂; (b) (0, 3), (c) (0, 5), (d) (0, 8) configurations for two Mg atoms replacing two Co sites in the same layer given in Fig. 2; (e) (0, 9), (f) (0, 12), (g) (0, 14), (h) (0, 17) configurations for two Mg atoms replacing two Co sites in different layers given in Fig. 2; (i) (0, 1), (j) (0, 2), (k) (0, 3), (l) (0, 5) configurations for two Mg atoms replacing one Co site and one Li site respectively given in Fig. 3. The Fermi level is set to be zero.

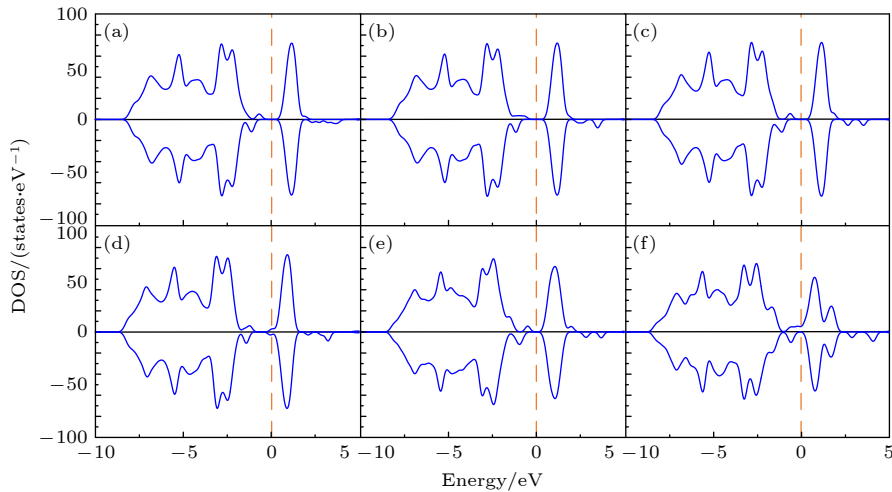


图 8 态密度 (DOS) 图. 图 4 中所示的两个 Mg 替代同层的两个 Li 位时对应组态 (a) (0, 1), (b) (0, 2), (c) (0, 3), (d) (0, 8); 图 4 中所示的两个 Mg 替代异层的两个 Li 位时对应组态 (e) (0, 10), (f) (0, 17). 费米能级设为零

Fig. 8. Density of states (DOS): (a) (0, 1), (b) (0, 2), (c) (0, 3), (d) (0, 8) configurations for two Mg atoms replacing two Li sites in the same layer given in Fig. 4; (e) (0, 10), (f) (0, 17) configurations for two Mg atoms replacing two Li sites in different layers given in Fig. 4. The Fermi level is set to be zero.

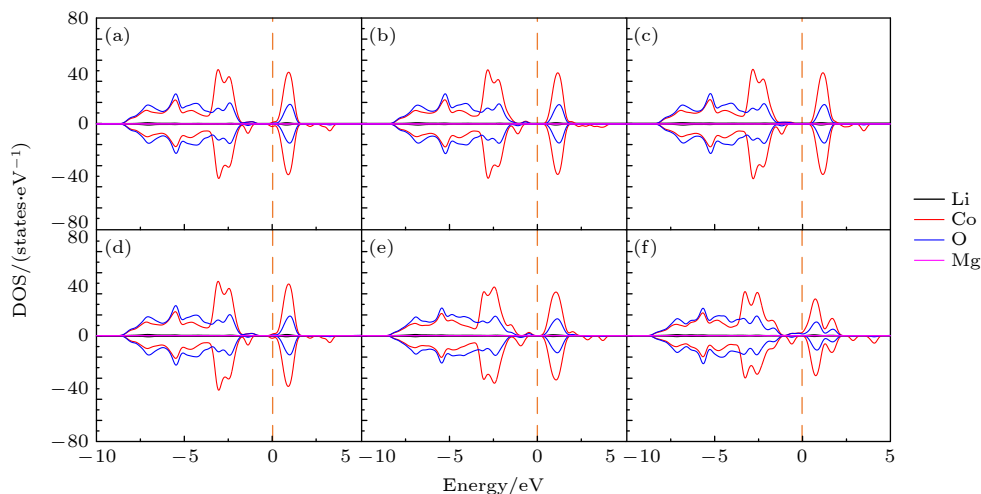


图9 对应图8中6个组态的分波态密度 (PDOS) (a) (0, 1); (b) (0, 2); (c) (0, 3); (d) (0, 8); (e) (0, 10); (f) (0, 17)

Fig. 9. Partial density of states (PDOS) of the 6 configurations corresponding to Fig. 8: (a) (0, 1); (b) (0, 2); (c) (0, 3); (d) (0, 8); (e) (0, 10); (f) (0, 17).

4 结论

通过基于密度泛函理论的第一性原理计算研究了 LiCoO_2 中各种 Mg 掺杂组态的形成能及态密度. 研究发现, Mg 的掺杂可以提高 LiCoO_2 的导电性能, 但不同的掺杂组态在形成能上存在差异. 当掺杂浓度为 3.7% 时, Mg 更倾向于替代 Co 位. 而 Mg 掺杂浓度提升至 7.4% 后, 则 Mg 离子倾向分散性地替代 Co 位, 同时更有可能聚集性替代 Li 位或 Co-Li 位. 各种替代组态也呈现出不同的电子态, 既有呈现为金属态, 也有保留为半导体态, 同时在多数情况下还伴有电子局域态. 因此, 在掺杂时, 需要视具体情况而定, 不能简单地认定 Mg 离子只能替代 Co 位或者 Li 位. 接下来, 我们将继续研究这些允许的替代组态下锂离子的扩散动力学, 分析研究 Mg, Ti, Al 及其共掺杂对锂离子扩散活化能、扩散系数和结构稳定性的影响, 以期对 Mg, Ti 和 Al 微量掺杂提升 LiCoO_2 高压特性的机制提供进一步的解释.

本工作的计算在国家超级计算天津中心天河一号执行, 在此表示感谢.

参考文献

[1] Li W D, Erickson E M, Manthiram A 2020 *Nat. Energy* **5** 26
 [2] Yang X R, Lin M, Zheng G R, et al. 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 2004664
 [3] Aurbach D, Markovsky B, Rodkin A, Levi E, Cohen Y S,

Kim H J, Schmidt M 2002 *Electrochim. Acta* **47** 4291
 [4] Reddy M V, Jie T W, Jafta C J, et al. 2014 *Electrochim. Acta* **128** 192
 [5] Lala S M, Montoro L A, Lemos V, Abbate M, Rosolen J M 2005 *Electrochim. Acta* **51** 7
 [6] Abbate M, Lala S M, Montoro L A, Rosolen J M 2004 *Phys. Rev. B* **70** 235101
 [7] Yang X, Ni J F, Huang Y Y, Chen J T, Zhou H H, Zhang X X 2006 *Acta Phys. Chim. Sin.* **22** 183 (in Chinese) [杨萧, 倪江峰, 黄友元, 陈继涛, 周恒辉, 张新祥 2006 *物理化学学报* **22** 183]
 [8] Yu J P, Han Z H, Hu X H, Zhan H, Zhou Y H, Liu X J 2014 *J. Power Sources* **262** 136
 [9] Wu K, Li Q, Chen M M, Chen D F, Wu M M, Hu Z B, Li F Q, Xiao X L 2018 *J. Solid State Electrochem.* **22** 3725
 [10] Myung S T, Kumagai N, Komaba S, Chung H T 2001 *Solid State Ionics* **139** 47
 [11] Xie M, Hu T, Yang L, Zhou Y 2016 *RSC Adv.* **6** 63250
 [12] Julien C, Camacho-Lopez M A, Lemal M, Ziolkiewicz S 2002 *Mater. Sci. Eng. B* **95** 6
 [13] Jin Y H, Xu S G, Li Z T, Xu K H, Ding W X, Song J W, Wang H B, Zhao J Q 2018 *J. Electrochem. Soc.* **165** A2267
 [14] Cheng T, Ma Z T, Qian R C, Wang Y T, Cheng Q, Lyu Y C, Nie A, Guo B K 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2001974
 [15] Tian T, Zhang T W, Yin Y C, Tan Y H, Song Y H, Lu L L, Yao H B 2020 *Nano Lett.* **20** 677
 [16] Zhang J N, Li Q H, Ouyang C Y, et al. 2019 *Nat. Energy* **4** 594
 [17] Wang Z G, Wang Z X, Guo H J, Peng W J, Li X H 2015 *Ceram. Int.* **41** 469
 [18] Tukamoto H, West A R 1997 *J. Electrochem. Soc.* **144** 3164
 [19] Shi S Q, Ouyang C Y, Lei M S, Tang W H 2007 *J. Power Sources* **171** 908
 [20] Xu X G, Wei Y J, Meng X, Wang C Z, Huang Z F, Chen G 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 210 (in Chinese) [徐晓光, 魏英进, 孟醒, 王春忠, 黄祖飞, 陈岗 2004 *物理学报* **53** 210]
 [21] Varanasi A K, Bhowmik A, Sarkar T, Waghmare U V, Bharadwaj M D 2014 *Ionics* **20** 315
 [22] Koyama Y, Arai H, Tanaka I, Uchimoto Y, Ogumi Z 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 11235
 [23] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15

- [24] Anisimov V I, Zaanen J, Andersen O K 1991 *Phys. Rev. B* **44** 943
- [25] Ning F H, Li S, Xu B, Ouyang C Y 2014 *Solid State Ionics* **263** 46
- [26] Zhou F, Cococcioni M, Marianetti C A, Morgan D, Ceder G 2004 *Phys. Rev. B* **70** 235121
- [27] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [28] Xu G G, Zhong K H, Yang Y M, Zhang J M, Huang Z G 2019 *Solid State Ionics* **338** 25
- [29] Ning F H, Gong X, Rao F Y, Zeng X M, Ouyang C Y 2016 *Int. J. Electrochem. Sci.* **11** 1951
- [30] Chen Y, Yu Q, Xu G G, et al. 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 33043
- [31] Hoang K 2017 *Phys. Rev. Mater.* **1** 075403

First-principles study of effect of Mg doping on structural stability and electronic structure of LiCoO₂ cathode material*

Lin Hong-Bin¹⁾²⁾ Lin Chun¹⁾²⁾ Chen Yue¹⁾²⁾ Zhong Ke-Hua¹⁾²⁾
 Zhang Jian-Min¹⁾²⁾ Xu Gui-Gui^{3)†} Huang Zhi-Gao^{1)2)‡}

1) (*Fujian Provincial Key Laboratory of Quantum Manipulation and New Energy Materials, College of Physics and Energy, Fujian Normal University, Fuzhou 350117, China*)

2) (*Fujian Provincial Collaborative Innovation Center for Advanced High-Field Superconducting Materials and Engineering, Fuzhou 350117, China*)

3) (*Concord University College, Fujian Normal University, Fuzhou 350117, China*)

(Received 11 January 2021; revised manuscript received 6 February 2021)

Abstract

Developing the cathode material with high voltage and high capacity is of critical importance in improving the energy density of the battery. Among various cathode materials, LiCoO₂, as the first commercialized cathode material for lithium-ion batteries, is still widely concerned by many researchers due to its high output voltage, high volumetric energy density, and excellent cycling performance. However, a series of issues, such as serious capacity fading and performance deterioration, can emerge as cut-off voltage is above 4.5 V. Many strategies have been proposed to stabilize the cycling performance of LiCoO₂ at high voltages. Mg doping is considered to be an effective strategy to improve the high voltage cycling stability of LiCoO₂ cathode material, but the specific doping form and mechanism of Mg doping still need to be further studied. In this paper, the values of formation energy and the electronic structures of various configurations for Mg doping on Co and Li sites in LiCoO₂ are investigated by the first-principles method based on density-functional theory. The calculated results show that the values of formation energy for different doping configurations are different and the substitution of Mg in LiCoO₂ is complicated. When the doping concentration is 3.7%, Mg prefers to substitute for the Co site; while the doping concentration increases to 7.4%, Mg can replace not only the Co or Li sites, but also the Co and Li sites simultaneously. Therefore, it should not be simply believed that Mg ion can replace only Co or Li site in LiCoO₂, depending on the specific doping situation actually. Furthermore, various doping configurations also exhibit different electronic states, including metallic state and semiconductor state, and what is more, electronic local states in many cases. Therefore, we believe that the Mg doping configuration in LiCoO₂ is related closely to the doping amount, and the doping induced electronic structure also has a great difference.

Keywords: LiCoO₂, formation energy, electronic structure, first principles

PACS: 82.47.Aa, 71.15.Mb, 71.20.-b, 71.30.+h

DOI: 10.7498/aps.70.20210064

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61574037, 11204038).

† Corresponding author. E-mail: xuguigui082@126.com

‡ Corresponding author. E-mail: zghuang@fjnu.edu.cn