

富锂锰基三元材料 $\text{Li}_{1.208}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.042}\text{Mn}_{0.417}\text{O}_2$ 的电子结构和缺陷性质

黄文军 王亚平 曹昕睿 吴顺情 朱梓忠

Electronic structures and defect properties of lithium-rich manganese-based ternary material

$\text{Li}_{1.208}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.042}\text{Mn}_{0.417}\text{O}_2$

Huang Wen-Jun Wang Ya-Ping Cao Xin-Rui Wu Shun-Qing Zhu Zi-Zhong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 208201 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210398

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210398>

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

第一性原理研究Mn和Cu掺杂六钛酸钾($\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$)的电子结构和光学性质

First-principles study of electronic structures and optical properties of Mn and Cu doped potassium hexatitanate ($\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$)

物理学报. 2018, 67(6): 067101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172356>

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

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

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

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>

第一性原理下铟锰共掺铌酸锂晶体的电子结构和吸收光谱

First-principles study on the electronic structures and the absorption spectra of In: Mn: LiNbO_3 crystals

物理学报. 2017, 66(2): 024208 <https://doi.org/10.7498/aps.66.024208>

Ti_3AC_2 相 (A = Si, Sn, Al, Ge) 电子结构、弹性性质的第一性原理研究

First principles study of electronic and elastic properties of Ti_3AC_2 (A = Si, Sn, Al, Ge) phases

物理学报. 2017, 66(5): 057102 <https://doi.org/10.7498/aps.66.057102>

Fe, Co, Ni掺杂GaSb的电子结构和光学性质

Electronic structures and optical properties of Fe, Co, and Ni doped GaSb

物理学报. 2019, 68(18): 184202 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190290>

富锂锰基三元材料 $\text{Li}_{1.208}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.042}\text{Mn}_{0.417}\text{O}_2$ 的电子结构和缺陷性质*

黄文军 王亚平 曹昕睿 吴顺情 朱梓忠†

(厦门大学物理科学与技术学院, 厦门 361005)

(2021年3月2日收到; 2021年6月3日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 计算了 $R\bar{3}m$ 相的富锂锰基三元正极材料 $\text{Li}_{1.208}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.042}\text{Mn}_{0.417}\text{O}_2$ 的晶体结构、电子结构以及缺陷性质. 结果表明, $\text{Li}_{1.208}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.042}\text{Mn}_{0.417}\text{O}_2$ 是一种具有直接带隙的磁性半导体材料, 其价带顶是 O 的 p_x, p_y, p_z 轨道与 Ni 的 d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} 原子轨道之间的杂化, 导带底除了有价带顶的特征外, 还有部分的 Ni- $3d_{x^2-y^2}$ 和 Mn- $3d_{x^2-y^2}, 3d_{yz}$ 轨道参与杂化. 差分电荷密度图显示, 金属原子与 O 原子之间的成键方式是共价键和离子键的混合. 本文还计算了脱去单个过渡金属原子的空位形成能. 脱去 Mn 原子时的缺陷体系的体积变化最大, 而脱去 Co 原子的缺陷体系的体积则几乎不变. 得到的金属空位形成能的大小依次为 $E_f(\text{Mn-空位}) > E_f(\text{Co-空位}) > E_f(\text{Ni-空位})$. 差分电荷密度图还显示, 空位的产生仅强烈影响了空位附近的部分 O 原子, 体现了金属空位影响的局域性特征.

关键词: 富锂锰基三元材料, 电子结构, 缺陷性质, 第一性原理计算

PACS: 82.47.Aa, 71.20.-b, 61.72.Bb, 82.20.Wt

DOI: 10.7498/aps.70.20210398

1 引言

锂离子电池自商业化以来, 因具有相对较高的比能量、良好的倍率性能和有效的循环稳定性而得以迅速发展, 并广泛应用于便携式电子产品、电动汽车和航空航天等领域^[1-5]. 随着大规模储能应用和技术的迅速发展, 当前的锂离子电池已经不能满足日益增长的对能量密度的要求, 研发更高能量密度的下一代锂离子电池至关重要^[6,7]. 电极材料在电池的电化学行为中起着关键的作用, 其中第一个商业化的 LiCoO_2 正极和碳负极仍然主导着锂离子电池领域^[8-10]. 但是, 与已开发的可逆容量超过 1000 mA/g 且循环稳定性和低成本的硅/碳复合负极材料相比^[11,12], 层状 LiCoO_2 正极实际上只能提供约 150 mA/g (其理论比容量可以达

到 275 mA/g)^[9,13]. 此外, 地球上钴源的稀缺性导致 LiCoO_2 材料的高成本, 也限制了它在电动汽车中的应用.

在过去的几十年中, 开发大容量、低成本且具有持久的循环寿命以及优异的充放速率和安全性能的正极材料一直是锂离子电池研究的重要方向. 在众多的正极候选材料中, 层状过渡金属氧化物, 包括 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y})\text{O}_2$ (即 NCM 三元材料) 和富锂的 $\text{Li}_{1+z}(\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x)_{1-z}\text{O}_2$ ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Ru}, \text{Sn}$ 等)^[14-16], 尖晶石型的 LiM_2O_4 ($M = \text{Ni}, \text{Mn}$)^[17,18] 和橄榄石型的 LiMXO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}; X = \text{P}, \text{Si}$)^[19-21] 正极材料得到了特别的重视. 富锂三元层状氧化物正极材料, 由于其高于 300 mA/g 的比容量, 大于 1000 W·h/kg 的能量密度以及丰富锰源带来的低成本, 被认为是下一代锂离子电池中最具有应用前景的正极材料之一^[22-24]. 本文的研究

* 国家重点研发计划 (批准号: 2016YFA0202601, 2016YFB0901502) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zzh@xmu.edu.cn

对象就是一种富锂锰基的三元层状氧化物 $\text{Li}_{1.208}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.042}\text{Mn}_{0.417}\text{O}_2$, 该材料有着高的放电电压、优异的结构和循环稳定性、高的电压/容量保持率^[25]. 当它用于包覆其他的富锂三元材料时, 通过表面富 Ni 的设计能够增加整个体系的结构稳定性, 抑制其容量减小以及电压衰减^[25]. 钴元素不仅是活性材料, 而且可以有效抑制阳离子的混排 (Li/Ni) 并稳定材料的结构, 有助于改善材料的深度放电特性并提高倍率性能; 锰元素对材料有支撑作用, 也可以抑制在大量脱锂时阳离子的混排, 但是锰含量的上升会部分降低材料的容量; 此外, 镍元素含量的上升能够提高材料的工作电压, 但由于 Ni 在 Li 层中较小的扩散势垒更容易在材料表面选择性偏析, 降低材料的结构稳定性^[3,26,27]. 通过第一性原理的方法, 本文对 $\text{Li}_{1.208}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.042}\text{Mn}_{0.417}\text{O}_2$ 材料的结构和电子结构性质进行了仔细的计算, 表明了该组分的层状三元材料是一个具有直接带隙的磁性半导体. 通过计算各个过渡金属原子的空位形成能, 探讨了 Ni, Co 和 Mn 元素在材料中的键合强度, 结果表明 Ni 元素最容易从材料中脱出, 而 Mn 元素最难从材料中脱出. 这些研究能够帮助理解这个具有复杂组分的三元材料的基本性质.

2 计算方法

本文采用的是基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理计算方法, 通过从头计算的 VASP 程序包^[28,29] 来实现. 该程序包基于平面波展开和投影缀加波 (projector augmented-wave, PAW)^[30,31] 方法. 计算中, 交换关联泛函使用的是广义梯度近似 (GGA)^[32] 下的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof)^[33] 表述, 波函数则按平面波基展开, 展开时的平面波截断动能为 550 eV. 布里渊区 (BZ) 上的积分替换为倒格空间特殊 k 点集上的离散求和, 采用了 Monkhorst-pack 的 $5 \times 2 \times 2k$ 点网格^[34]. 采用的超晶胞原胞的晶格常数和原胞内的原子坐标都进行了充分的弛豫, 直到原胞内所有原子上的 Hellmann-Feynman 力均小于 0.2 eV/nm 为止. 此外, 计算还采用了 GGA + U ^[35] 的方法来处理具有局域性特点的 Ni, Co 和 Mn 的 3d 电子的强关联性质, 其中有效相互作用参数 U_{eff} 值参考了 Jain 等^[36] 报道的数值, 即对 Ni, Co 和 Mn 原子分别使用了 $U_{\text{eff}} = 6.0, 3.4$ 和 3.9 eV. 由于过渡金属 d 电

子的局域性强关联特点, 使用 GGA + U 方法是必要的. 整个计算是在自旋极化的框架下进行的, 因为材料的电子结构会受到 Ni, Co, Mn 原子磁性的明显影响.

3 结果分析与讨论

$\text{Li}_{1.208}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.042}\text{Mn}_{0.417}\text{O}_2$ 具有与 LiCoO_2 类似的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状结构, 属于六方晶系, 空间群为 $R\bar{3}m$. 每个原胞含有 24 个单位分子式 (单位分子式可以从 LiCoO_2 来看, 当体系富锂加上三元时即为 $\text{Li}_{1.208}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.042}\text{Mn}_{0.417}\text{O}_2$), 共有 96 个原子/原胞, 其中含有 29 个 Li 原子, 8 个 Ni 原子, 1 个 Co 原子, 10 个 Mn 原子以及 48 个 O 原子, 晶体结构如图 1 所示. 可以看出, 所有 Li 离子和过渡金属 ($TM = \text{Ni, Co, Mn}$) 离子都处在密堆积氧晶格八面体的中心位置而形成 LiO_6 八面体和 TMO_6 八面体. 作为富锂的层状结构, 如果将 $\text{Li}_{1.208}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.042}\text{Mn}_{0.417}\text{O}_2$ 重新写为 LiTMO_2 (其中 $TM = \text{Li}_{0.208}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.042}\text{Mn}_{0.417}$) 的结构式, 则晶格可看作是紧密堆积的 Li-O-TM-O 层的交替排列, 其中的 TM 层由金属元素和富余的 Li 有序镶嵌形成. 整个晶体可以看作是由共享边的 LiO_6 八面体层和 TMO_6 八面体层在 c 方向上的交替堆垛而成, 这种结构非常适合于锂离子的嵌入与脱出.

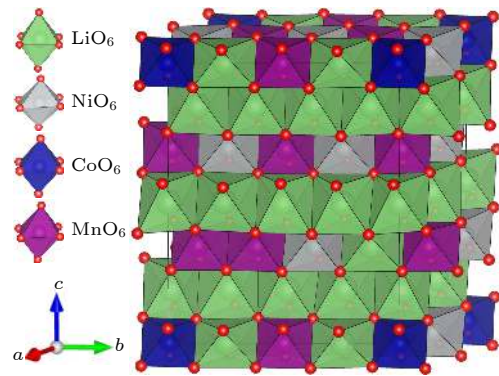


图 1 $\text{Li}_{1.208}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.042}\text{Mn}_{0.417}\text{O}_2$ 的晶体结构, 其中 LiO_6 , NiO_6 , CoO_6 和 MnO_6 八面体分别标识为绿色、灰色、蓝色和紫色

Fig. 1. Crystal structure of $\text{Li}_{1.208}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.042}\text{Mn}_{0.417}\text{O}_2$, where LiO_6 , NiO_6 , CoO_6 and MnO_6 octahedra are marked by green, gray, blue and purple, respectively.

表 1 中给出了 $\text{Li}_{1.208}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.042}\text{Mn}_{0.417}\text{O}_2$ 以及带有过渡金属单空位缺陷材料的晶格常数、原胞体积、体积变化率和空位形成能. 空位的计算时,

直接在计算完整晶体 (空位形成前) 的原胞中拿去一个相应的金属原子而形成空位. 所以, 空位计算的超原胞是 95 原子/原胞. 从表 1 中的结果可以看出, 脱去一个 Mn 原子, 体积变小最多; 脱去一个 Ni 原子体积变小次之; 而脱去单个 Co 原子后, 体积几乎没有变化. 再来看一下单个金属 M 的空位形成能, 其公式如下:

$$\Delta E = E(\text{def}/M) - E(\text{pef}) + E(M), \quad (1)$$

其中 $E(\text{pef})$ 表示完整晶体的总结合能, $E(\text{def}/M)$ 表示脱去单个金属原子后缺陷晶体的总结合能, $E(M)$ 为 M 的体相中单个过渡金属原子的结合能 ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$). 计算结果表明, Mn 空位的形成能最大, 意味着 Mn 空位最难形成, 这与体系是锰基材料相一致. Mn 对材料的结构稳定性贡献最大. 此外, Ni 空位的形成能最小, 这意味着 Ni 元素最容易脱离材料, 也是三个金属元素中最活跃的. Ni^{2+} 离子的半径约为 0.69 Å, 这与 Li^+ 的半径 0.73 Å 相近. 实验结果表明, Ni^{2+} 容易跳出 TM 层而与 Li 层的 Li^+ 发生交换, 形成阳离子混合 [27,37], 这与计算的 Ni 空位形成能值较低相一致. 而且前面还

提到, Mn 含量的上升有利于提高结构稳定性, 这也与理论计算的 Mn 缺陷形成能较大相一致.

$\text{Li}_{1.208}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.042}\text{Mn}_{0.417}\text{O}_2$ 材料的电子结构计算是在自旋极化的密度泛函理论框架下进行的, 这是因为材料中含有的 Ni, Co 和 Mn 是 3d 过渡金属元素, 这些元素使所构成的材料有强烈的自旋极化倾向. 图 2 给出了自旋向上和自旋向下的 $\text{Li}_{1.208}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.042}\text{Mn}_{0.417}\text{O}_2$ 材料的能带结构图. 从图 2 可以看出, 自旋向上和自旋向下的能带表现出非常不同的电子行为, 表明该材料是一个磁性半导体. 能带结构的价带顶 (VBM) 和导带底 (CBM) 都位于 Γ 点位置, 所以 $\text{Li}_{1.208}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.042}\text{Mn}_{0.417}\text{O}_2$ 是一个直接带隙的磁性半导体, 且在 Γ 点位置的带隙为 0.47 eV.

这里重点分析价带顶和导带底的电子波函数的电子轨道贡献 (即来自各原子各电子轨道的贡献情况), 具体表达式为

$$\Psi_{nk}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^N \sum_{lm} C_{lm}(n, \mathbf{k}, \mathbf{R}_{\mu}) \varphi_{lm}^{\text{atomic}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu}), \quad (2)$$

表 1 空位形成前后 $\text{Li}_{1.208}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.042}\text{Mn}_{0.417}\text{O}_2$ 的晶格常数, 原胞体积和空位形成能的计算值

Table 1. Computational lattice constants, unit cell volume and vacancy formation energies of $\text{Li}_{1.208}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.042}\text{Mn}_{0.417}\text{O}_2$ before and after the defect formations.

材料体系	晶格常数			体积/Å ³	体积变化量 ($V_{\text{vac}} - V_0$)/ V_0	空位形成能/eV
	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$			
无空位时	5.786	11.552	14.302	822.285	—	—
含Ni空位	5.778	11.492	14.268	815.131	-0.87%	5.31
含Co空位	5.796	11.434	14.343	821.290	-0.12%	6.52
含Mn空位	5.732	11.523	14.231	811.067	-1.36%	8.27

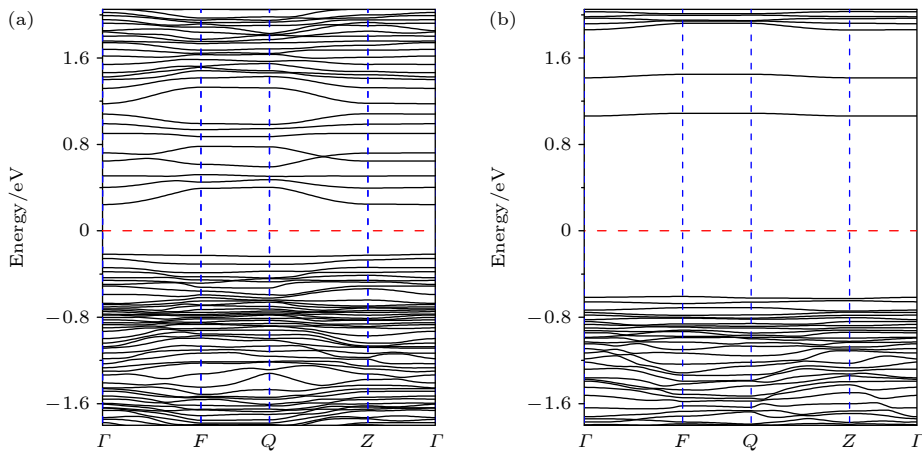


图 2 $\text{Li}_{1.208}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.042}\text{Mn}_{0.417}\text{O}_2$ 的能带结构 (a) 自旋向上的能带; (b) 自旋向下的能带. 红色虚线表示费米能级

Fig. 2. Band structures of $\text{Li}_{1.208}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.042}\text{Mn}_{0.417}\text{O}_2$: (a) Spin-up bands; (b) spin-down bands. Fermi level represented by the red dotted line.

式中, 左边是 (n, k) 态的电子波函数, 右边是该波函数对各原子的各电子轨道 $\varphi_{lm}^{\text{atomic}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\mu)$ 的展开, 展开系数 $C_{lm}(n, \mathbf{k}, \mathbf{R}_\mu)$ 表达了某个电子轨道对某波函数的贡献程度. 表 2 列出了价带顶和导带底的电子轨道的贡献. 由表中结果可见, 价带顶的电子态主要是 O 的 $2p_x, 2p_y, 2p_z$ 轨道与 Ni 的 $3d_{xy}, 3d_{yz}, 3d_{xz}$ 原子轨道之间的杂化, Co 和 Mn 原子的电子轨道基本上没有参与; 导带底电子态的原子轨道贡献除了有价带顶的特征外, 还有部分的 Ni- $3d_{x^2-y^2}$ 和 Mn- $3d_{x^2-y^2}, \text{Mn-}3d_{yz}$ 轨道参与杂化. 由过渡金属中贡献最多的是 Ni 的 3d 轨道电子可见, Ni 在 $\text{Li}_{1.208}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.042}\text{Mn}_{0.417}\text{O}_2$ 材料的过渡金属中电子性质最为活泼. 这与各过渡金属原子在

三元材料中不同价态的能级排列特点^[38]是一致的 (即 $\text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$ 费米面下的能级顺序分别是越来越远离费米面的).

计算得到的 $\text{Li}_{1.208}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.042}\text{Mn}_{0.417}\text{O}_2$ 材料的总电子态密度 (TDOS) 和各原子分态密度 (PDOS) 如图 3(a) 所示. 从图 3(a) 可以清楚地看到, 该材料是一个半导体, 而且是一个自旋极化的磁性半导体. 在图 3(b)—图 3(d) 中, 分别给出了 $\text{Li}_{1.208}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.042}\text{Mn}_{0.417}\text{O}_2$ 中空位周围的 6 个 O 原子的 2p 电子分态密度和在过渡金属空位 (即 Ni, Co 和 Mn 空位) 形成之前和形成之后的对比. 可以看到, 当金属空位形成后, 费米面附近的 O-2p 占据态 (DOS 峰) 明显增加. 这是因为, 金属空位的形成打

表 2 各原子的电子轨道对价带顶和导带底上电子态的贡献

Table 2. Contribution of electronic orbital of various types of atoms for the electronic states at VBM and CBM.

	p_y	p_z	p_x	d_{xy}	d_{yz}	d_{z^2}	d_{xz}	$d_{x^2-y^2}$
VBM-O	0.138	0.206	0.268	0	0	0	0	0
CBM-O	0.134	0.164	0.097	0	0	0	0	0
VBM-Ni	0	0	0	0.048	0.029	0.004	0.095	0.01
CBM-Ni	0	0	0	0.028	0.141	0	0.068	0.102
CBM-Mn	0	0	0	0.003	0.015	0.007	0.003	0.034

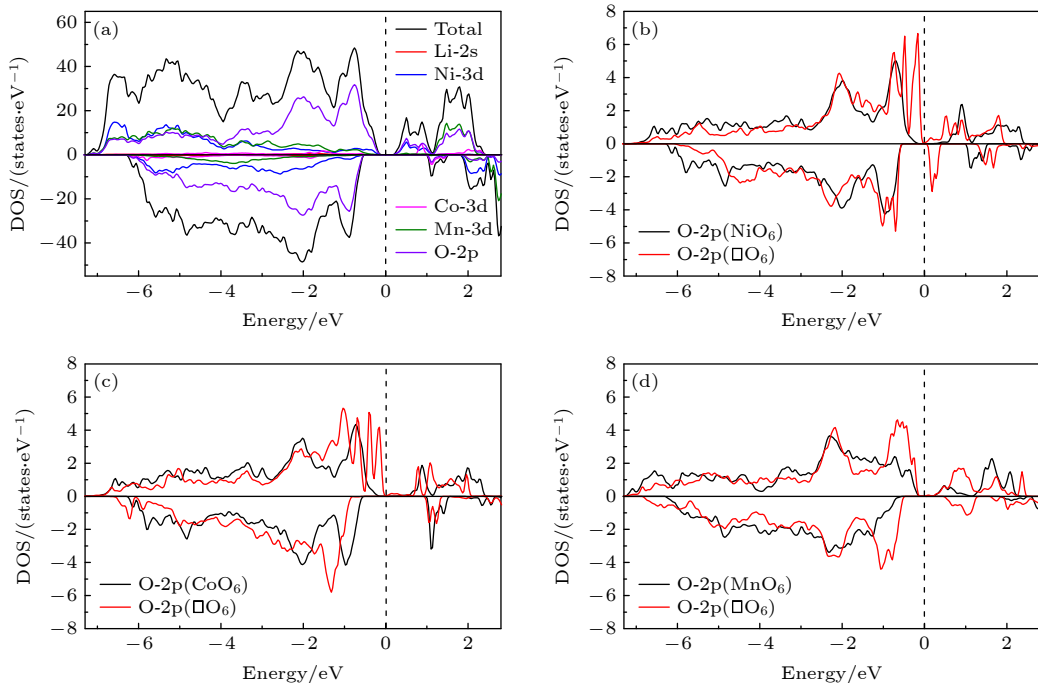


图 3 (a) $\text{Li}_{1.208}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.042}\text{Mn}_{0.417}\text{O}_2$ 材料的总态密度和各原子分态密度; (b)—(d) 金属空位形成前后材料中空位周围的 6 个氧原子的 2p 电子态密度和, 分别用黑色和红色实线表示

Fig. 3. (a) Total and atomic-decomposed partial density of states for $\text{Li}_{1.208}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.042}\text{Mn}_{0.417}\text{O}_2$; (b)—(d) sum of the density of states of 2p electronic states of the six oxygen atoms around the M -vacancy before and after the formation of M vacancy, respectively. Black and red solid lines represent DOSs before and after the vacancy formation, respectively.

断了金属与周围 O 原子的成键, 导致周围这些氧原子上的电子更加自由, 能量上就更加接近于费米面. 带有 Co, Ni 空位的体系的态密度特征类似, 即费米面附近有了很高的态密度值 (较自由的电子较多). 而 Mn 空位体系的 DOS 稍有不同, 其高密态密度的峰离费米面稍远 (电子被束缚的较紧).

根据差分电荷密度图可以很好地了解 $\text{Li}_{1.208}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.042}\text{Mn}_{0.417}\text{O}_2$ 材料中原子之间的成键特征以及缺陷对原子间键合性质的影响. 图 4(a)—图 4(f) 分别给出了 $\text{Li}_{1.208}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.042}\text{Mn}_{0.417}\text{O}_2$ 材料中在三种过渡金属空位形成之前和形成之后的差分电荷密度对比, 所画的平面是金属附近 4 个 O 所在的平面. 差分电荷密度定义为总自洽电荷密度与独立原子电荷密度的叠加之差, 即 $\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \sum_{\mu} \rho_{\text{atom}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu})$, 其中 $\rho(\mathbf{r})$ 表示体系的自洽总电荷密度, $\sum_{\mu} \rho_{\text{atom}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu})$ 表示各原子的电荷密度的叠加, \mathbf{R}_{μ} 是原子位置^[39,40]. 为了有效地比较各个面内电荷分布的差异, 图 4 中各图的差分电荷密度等高线的取值范围均相同 (即: -1.0 — $0.7 e/\text{\AA}^3$) 且等高线的间隔值 ($0.05 e/\text{\AA}^3$) 也相同.

图 4 中红色实线表示该区域的电荷聚集 (相对于独立原子的电荷密度之和而言), 而蓝色虚线的区域表示着电荷的缺失. 从图 4 可见, 金属元素 M ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) 周围有明显的电荷移出, 而电荷较明显地聚集在 O 原子周围. 还可以清楚地看到, M -O 原子之间的电荷分布还表现出显著的方向性 (共价性), 所以 M ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) 与 O 之间的键合特征是很强的共价键与离子键的混合. 当形成金属元素 M 的空位后, 从图 4 可以看到, 金属空位所产生的影响在这个材料中是非常局部的 (即仅影响空位附近的电荷密度分布), 这种情况与简单金属中金属空位的影响^[41] 是非常不同的 (金属铝中铝原子空位的影响是相当长程的). 对比不同过渡金属空位的情况 (图 4) 可以看到, Co 空位的产生对其周围 O 原子电荷密度的影响最为明显, 而 Ni 空位的出现对其周边的 O 原子的影响最小. Mn, Co 空位的出现都对其周围不等价氧原子有着明显的不同影响. 三种金属空位对邻近的过渡金属虽然有一定的影响, 但都比较小 (距离较远).

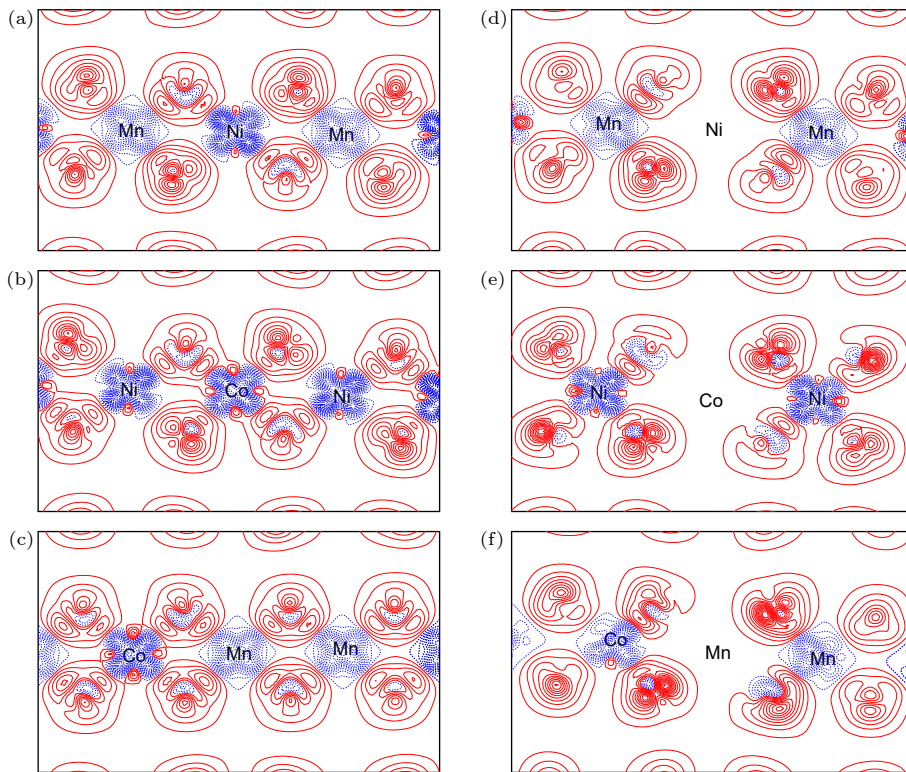


图 4 材料中三种过渡金属差分电荷密度对比 (a)—(c) 空位形成前; (d)—(f) 空位形成后. 所画的平面是金属附近 4 个 O 所在的平面. 图中实线和虚线分别表示电荷聚集 ($\Delta\rho > 0$) 与电荷移出 ($\Delta\rho < 0$)

Fig. 4. Contour plots of the charge density differences: (a)—(c) Before the M -vacancy formation; (d)—(f) after the M -vacancy formation. The solid lines and the dot lines represent the charge accumulation ($\Delta\rho > 0$) and the charge depletion ($\Delta\rho < 0$), respectively.

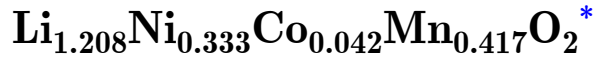
4 结 论

本文基于密度泛函理论的第一性原理方法, 计算了 $R\bar{3}m$ 相的富锂锰基三元材料 $\text{Li}_{1.208}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.042}\text{Mn}_{0.417}\text{O}_2$ 及其含过渡金属原子缺陷体系的晶体结构、电子结构和缺陷性质. 计算的能带结构表明, 该材料为直接带隙的磁性半导体, 在 Γ 点的直接带隙为 0.47 eV. 价带顶上的电子轨道贡献主要来自 O-2p 和 Ni-3d 的轨道电子, 而 Co 和 Mn 原子的 3d 电子基本上没有贡献; 导带底上的电子轨道贡献也主要来自 O-2p 和 Ni-3d 的轨道电子, 但此时 Mn 的 $3d_{yz}$ 和 $3d_{x^2-y^2}$ 的轨道电子也有部分参与. 计算结果还表明, 锰空位形成时的体积变化率最大且空位的形成能也最大, 意味着 Mn 空位最难形成, 而且对材料的结构稳定性贡献最大. Ni 空位的形成能最小, 这意味着 Ni 元素最容易脱离材料的. 差分电荷密度的计算显示, 金属原子与 O 原子之间的成键方式主要是共价键和离子键的混合. 金属空位的产生仅强烈影响空位附近 O 原子周围的电荷密度分布, 这体现了金属空位影响的局域性特征. 本研究可以为理解富锂锰基三元正极材料的组分、结构、电子结构和缺陷性质提供参考.

参考文献

- [1] Whittingham M S 2004 *Chem. Rev.* **104** 4271
- [2] Hong J, Gwon H, Jung S K, Ku K, Kang K 2015 *J. Electrochem. Soc.* **162** A2447
- [3] He P, Yu H J, Li D, Zhou H S 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 3680
- [4] Lu J, Chen Z H, Ma Z F, Pan F, Curtiss L A, Amine K 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 1031
- [5] Deng Y W, Feng C L, Jiaqiang E, Wei K X, Zhang B, Zhang Z Q, Han D D, Zhao X H, Xu W W 2019 *Energy* **183** 869
- [6] Cano Z P, Banham D, Ye S Y, Hintennach A, Lu J, Fowler M, Chen Z W 2018 *Nat. Energy* **3** 279
- [7] Zeng X Q, Li M, Abd El-Hady D, Alshitari W, Al-Bogami A S, Lu J, Amine K 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1900161
- [8] Goodenough J B, Park K S 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 1167
- [9] Hou P Y, Zhang H Z, Zi Z Y, Zhang L Q, Xu X J 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 4254
- [10] Hou P Y, Yin J M, Ding M, Huang J Z, Xu X J 2017 *Small* **13** 1701802
- [11] Kim H, Lee E J, Sun Y K 2014 *Mater. Today* **17** 285
- [12] Lee J K, Oh C, Kim N, Hwang J Y, Sun Y K 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 5366
- [13] Lee J H, Yoon C S, Hwang J Y, Kim S J, Maglia F, Lamp P, Myung S T, Sun Y K 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 2152
- [14] Lu Z H, MacNeil D D, Dahn J R 2001 *Electrochem. Solid-State Lett.* **4** A191
- [15] Etacheri V, Marom R, Elazari R, Salitra G, Aurbach D 2011 *Energy Environ. Sci.* **4** 3243
- [16] Lu Z H, MacNeil D D, Dahn J R 2001 *Electrochem. Solid-State Lett.* **4** A200
- [17] Thackeray M M, David W I F, Bruce P G, Goodenough J B 1983 *Mater. Res. Bull.* **18** 461
- [18] Manthiram A, Chemelewski K, Lee E S 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 1339
- [19] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B 1997 *J. Electrochem. Soc.* **144** 1188
- [20] Yuan L X, Wang Z H, Zhang W X, Hu X L, Chen J T, Huang Y H, Goodenough J B 2011 *Energy Environ. Sci.* **4** 269
- [21] Nyten A, Kamali S, Haggstrom L, Gustafsson T, Thomas J O 2006 *J. Mater. Chem.* **16** 2266
- [22] Ohzuku T, Nagayama M, Tsuji K, Ariyoshi K 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 10179
- [23] Lee J, Zhang Q, Kim J, Dupre N, Avdeev M, Jeong M, Yoon W S, Gu L, Kang B 2020 *Adv. Energy Mater.* **10** 1902231
- [24] Wang J, He X, Paillard E, Laszczynski N, Li J, Passerini S 2016 *Adv. Energy Mater.* **6** 1600906
- [25] Zheng H, Hu Z, Liu P, Xu W, Xie Q, He W, Luo Q, Wang L, Gu D, Qu B 2020 *Energy Storage Mater.* **25** 76
- [26] Liu W, Oh P, Liu X, Lee M J, Cho W, Chae S, Kim Y, Cho J 2015 *Angew Chem. Int. Ed.* **54** 4440
- [27] Gu M, Belharouak I, Genc A, Wang Z G, Wang D P, Amine K, Gao F, Zhou G W, Thevuthasan S, Baer D R, Zhang J G, Browning N D, Liu J, Wang C M 2012 *Nano Lett.* **12** 5186
- [28] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [29] Kresse G, Furthmuller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [30] Blochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [31] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [32] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [33] Perdew J P, Ruzsinszky A, Csonka G I, Vydrov O A, Scuseria G E, Constantin L A, Zhou X, Burke K 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 136406
- [34] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [35] Dudarev S L, Botton G A, Savrasov S Y, Humphreys C J, Sutton A P 1998 *Phys. Rev. B* **57** 1505
- [36] Jain A, Hautier G, Ong S P, Moore C J, Fischer C C, Persson K A, Ceder G 2011 *Phys. Rev. B* **84** 045115
- [37] Chong S K, Liu Y N, Yan W W, Chen Y Z 2016 *RSC. Adv.* **6** 53662
- [38] Sun G, Yu F D, Que L F, Deng L, Wang M J, Jiang Y S, Shao G, Wang Z B 2019 *Nano Energy* **66** 104102
- [39] Wu S Q, Cai N L, Zhu Z Z, Yang Y 2008 *Electrochim. Acta* **53** 7915
- [40] Hu C H, Yang Y, Zhu Z Z 2010 *Solid State Commun.* **150** 669
- [41] Turner D E, Zhu Z Z, Chan C T, Mo K M 1997 *Phys. Rev. B* **55** 13842

Electronic structures and defect properties of lithium-rich manganese-based ternary material



Huang Wen-Jun Wang Ya-Ping Cao Xin-Rui

Wu Shun-Qing Zhu Zi-Zhong[†]

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

(Received 2 March 2021; revised manuscript received 3 June 2021)

Abstract

Lithium-rich manganese-based ternary cathode material for lithium-ion batteries, $\text{Li}_{1.208}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.042}\text{Mn}_{0.417}\text{O}_2$, has excellent structural stability and electrochemical stability due to its high Ni content. In order to understand the physical properties of this lithium-rich material, its crystal structure, electronic structure and defect properties are calculated by employing the first-principles method based on the density functional theory. The obtained electronic structure shows that $\text{Li}_{1.208}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.042}\text{Mn}_{0.417}\text{O}_2$ is a magnetic semiconductor with a direct band gap of 0.47 eV. The analysis of the electronic state suggests that the electronic state at the valence band maximum (VBM) is the hybridization of p_x , p_y , p_z orbitals of oxygen and the d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} orbitals of Ni-atom. The electronic state at the conduction band minimum has similar characteristics to those at the VBM, however, part of Ni- $3d_{x^2-y^2}$ and Mn- $3d_{x^2-y^2}$, and Mn- $3d_{yz}$ also contribute to the electronic hybridizations. The charge density difference calculations indicate that the bonding between O and transition metal atoms are through the mixture of covalent bond with ionic bond. The vacancy formation of a single metal atom is also calculated. The results show that the volumes of the defect systems containing metal vacancies are all reduced in comparison with the volume of perfect lattice. The volume change is the largest for the formation of Mn-vacancy, while the volume is almost unchanged with Co atoms extracted. The vacancy formation energies of the metals are $E_f(\text{Mn}) > E_f(\text{Co}) > E_f(\text{Ni})$, and the vacancy formation energy of Mn is significantly higher than those of Ni and Co, indicating that the presence of Mn provides a major structural stability for the material. The calculated charge density differences also show that the formation of metal vacancies influences only the charge distribution of the oxygen atoms around the vacancy, showing the local character of the vacancy effect. Since the formation of metal vacancy breaks the bonding between the metal and the surrounding oxygen atoms, the O-2p states near the Fermi surface are significantly increased as shown in the calculated electronic density of states. Such a picture suggests that the electrons on oxygen atoms in vicinity of the metal vacancies become freer.

Keywords: Li-rich Mn-based ternary material, electronic structures, defect properties, first principles calculations

PACS: 82.47.Aa, 71.20.-b, 61.72.Bb, 82.20.Wt

DOI: 10.7498/aps.70.20210398

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant Nos. 2016YFA0202601, 2016YFB0901502).

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