

锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 金属掺杂的第一性原理研究

杨思七 张天然 陶占良 陈军*

(南开大学化学学院先进能源材料化学教育部重点实验室 天津 300071)

摘要 近来尖晶石相 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 被认为是一种有前景的二次锂离子电池正极材料。但是其相对较差的循环性能和倍率性能限制了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的大规模应用。金属掺杂被认为是一种提高其电化学性能的有效方法。然而, 还急需深层次地理解掺杂对材料结构和电化学性质的影响。采用第一性原理方法, 系统地研究了金属掺杂的 $\text{LiM}_{0.125}\text{Ni}_{0.375}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (M 为 Cr, Fe 和 Co) 电极体系的结构与电子性质。计算结果显示, 少量的过渡金属 M 取代 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 晶格中的 Ni, 能够有效抑制材料在电化学脱嵌锂过程中的体积变化(从锂化相到脱锂相, 体积变化率约为 4%, 而未掺杂的情况为 4.7%), 提高材料循环性能。体系态密度表明金属掺杂能够减小体系的带隙, 进而提高材料的电子传导。另外, 通过 Li 离子的扩散计算, 我们发现与未掺杂的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 相比, Co 掺杂使得 Li 在材料中两条不同扩散路径的扩散能垒分别降低了约 90 meV 和 140 meV, 表明 Co 掺杂有利于 Li 在材料中的快速扩散。

关键词 第一性原理; 尖晶石相 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$; 掺杂; 体积变化率; 锂扩散能垒

First-principles Study on Metal-doped $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ as a Cathode Material for Rechargeable Li-Ion Batteries

Yang, Siqi Zhang, Tianran Tao, Zhanliang Chen, Jun*

(Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry (Ministry of Education), College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract Spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ is recently considered as a promising cathode material for rechargeable Li-ion batteries, yet its large-scale application is limited due to relatively poor cycling and rate performance. Metal doping is expected to be an effective approach to improve the electrochemical performance of spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. However, deeper understanding into doping effects on structural and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ electrode materials is still ambiguous. In this work, systematic first-principles studies based on the density functional theory (DFT) have been carried out to investigate electronic and structural properties of $\text{LiM}_{0.125}\text{Ni}_{0.375}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (where M=Cr, Fe, and Co) cathode. All computations were carried out on the basis of projector augmented wave (PAW) approach as implemented in VASP. The exchange and correlation potential was treated with the generalized gradient approximation (GGA) of Perdew and Wang (PW91). In order to take into account the strong on-site Coulomb interaction (U) presented in the localized d electrons of transition metals, the GGA+ U framework was used for evaluating the exchange-correlation energy. Within this framework, the effective single parameters U_{eff} of 3.5, 4, 5, 5.62 and 5.96 eV were used for Cr, Fe, Mn, Co and Ni, respectively. The electron wave functions were expanded by a high cutoff of 500 eV and the total energy was converged to 10^{-5} eV. The following electronic states are treated as valence electrons: Li, $2s^1 2p^0$; O, $2s^2 2p^4$; Cr, $3d^5 4s^1$; Mn, $3d^6 4s^1$; Fe, $3d^7 4s^1$; Co, $3d^8 4s^1$; Ni, $3d^9 4s^1$. Regarding the accurate calculations of total energy and electronic structure, the tetrahedron method with Blöch correction was adopted for structural relaxation and density of state (DOS) analysis. The cell parameters, volume cells, and positions of all the atoms in the primitive cell were fully relaxed until the residual Hellmann-Feynman force on each atom was less than 10^{-2} eV/Å. It is found that doping a small quantity of metal M atoms into the Ni site results in a decrease in the volume variation during the lithiation/delithiation cycle (ca. 4% from lithiated phase to delithiated phase, whereas 4.7% for the undoped case). Electronic calculations suggested that transition metal doping (Cr-, Fe-, and Co-doping) would effectively improve the electronic conductivity of systems. To evaluate effects of dopants on lithium mobility, we calculated the activation energies for lithium diffusion in M-doped $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode. Our calculations indicate that doping with Co can potentially reduce lithium diffusion barrier as compared to that of pristine $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel.

Keywords first-principles; spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$; doping; volume variation; Li diffusion barriers

* E-mail: chenabc@nankai.edu.cn; Tel.: 022-23506808; Fax: 022-23509571.

Received March 17, 2013; published April 17, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation Key Project (No. 21231005), 973 (No. 2011CB935900) and 111 (No. B12015).

项目受国家自然科学基金重点项目(No. 21231005)、科技部 973 纳米重大科学研究计划(No. 2011CB935900)和高等学校创新引智计划(No. B12015)资助。

1 引言

随着人们对混合动力电动汽车、插入式混合动力电动汽车和纯电动汽车日益增长的需求,研发高电压平台、高能量密度、高功率密度、轻质和环境友好的锂离子电池成为当务之急^[1-5]. 基于此方面的考虑,尖晶石相 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料因为其较高的工作电压(约 4.7 V),大的可逆电化学容量(约 $135 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)和快速的三维锂离子扩散等特性成为现在的研究热点^[6]. 尽管 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料具有许多优点,但是在大规模应用方面,它也存在一些问题:比如说合成过程中,很难避免 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ 杂相的产生^[7];需要进一步改善材料的循环性能和提高锂离子的扩散速率,以适应新一代动力电池的要求. 通常有两种方法用于改善上述提及的问题. 一种用金属氧化物对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 进行表面修饰^[8],能够有效地减少界面副反应,并且不会影响电池容量. 另一种常用的方法是金属掺杂. 实验报道^[9-12],用少量 Cr, Fe, Co, Cu 等金属原子部分取代晶格中的 Ni 原子能有效地抑制 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ 杂相生成,并且能够在电化学脱嵌锂过程中稳定基质材料的结构,使 Li 在材料中快速扩散,从而得到较好的循环寿命和倍率性能.

一些理论工作也已致力于研发尖晶石相锰基锂电池正极材料. 如 Xu 等^[13]通过第一性原理计算,揭示了尖晶石 LiMn_2O_4 晶格中高的 Mn^{4+} 浓度能降低锂离子扩散能垒. Yang 等^[14]通过第一性原理的方法,计算了 $\text{LiM}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 体系的电子、结构和电化学性质,用理论的方法预测 $\text{LiCu}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 可能是一种有潜力的正极材料. 迄今为止,虽然取得了部分进展,但是仍然缺乏金属掺杂如何影响尖晶石相 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 结构和电化学性质的研究. 本文采用密度泛函理论,计算了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 及其金属掺杂体系的结构和电子性质. 此外通过 CI-NEB 的方法计算了 Li 在该体系的扩散路径和扩散能垒. 在上述计算基础上,讨论了金属掺杂对材料循环性能和倍率性能的影响.

2 计算方法与模型

2.1 计算方法

所有的计算都是采用投影子缀加平面波的方法,在基于密度泛函理论的 VASP 软件包^[15]中执行. 交换相关势是使用基于广义梯度约化(GGA)下的 PW91 泛函^[16]来处理. 考虑到过渡金属 d 电子的强库仑作用, Dudarev 等^[17]发展的 $\text{GGA}+U$ 方法被用于处理交换相关能. 根据 Zhou 等^[18]的方法, Cr, Fe, Mn, Co 和 Ni 的 U 值分别设置为 3.5, 4, 5, 5.62 和 5.96 eV. 截断能的设置为 500 eV. 为了精确的计算,体系的能量和力的收敛标准分别设置为 10^{-5} eV 和 10^{-3} eV/Å. 结构优化过程中,运用 Monkhorst-Pack 方法产生的 $(5\times 5\times 5)$ k 网格对布里渊区域进行积分. 在计算电子态密度时,所用的 k 网格加密

到 $(15\times 15\times 15)$. 另外,我们采用 CI-NEB 方法^[19,20]研究了锂离子迁移的动力学. 在这个方法中,我们通过线性内插,在反应物和产物中插入 9 个中间态来搜寻最小能量反应路径和反应活化能^[21]. 所有的结构弛豫和优化都是不加对称性限制的.

2.2 计算模型

所有的计算都是在包含有 8 个 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ($x=1, 0.5$ 和 0)基本单元的超胞($\text{Li}_{8x}\text{Ni}_4\text{Mn}_{12}\text{O}_4$)中进行. 本工作选取镍锰有序占位的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (空间点群为 $P4_332$)^[22]为初始计算构型. 当从已优化的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 中脱去所有的锂原子,优化得到脱锂相的 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. 对于本工作考虑的中间相 $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, 我们优化了所有 70 个可能存在的“Li/空位”构型(即超胞中 8 个 Li 任意脱去 4 个,共有 C_8^4 种可能的构型),并选取了最稳定的构型用于下一步的结构和电子计算. 根据实验报道^[9-12],我们通过一个 M 原子取代 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 超胞中的一个 Ni 原子($\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 超胞中共含有 4 个 Ni 原子)得到金属掺杂的 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (即 $\text{Li}_x\text{M}_{0.125}\text{Ni}_{0.375}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, $M=\text{Cr, Fe 和 Co}$). 使用上面类似的筛选方法,最稳定的掺杂构型被用于后续的计算. 鉴于实验中金属掺杂浓度较小的情况,我们并没有考虑在超胞中取代多个 Ni 原子的情况.

3 结果与讨论

3.1 结构性质

3.1.1 锂化相 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和 $\text{LiM}_{0.125}\text{Ni}_{0.375}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的结构性质

结构优化得到的稳定锂化相 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和 $\text{LiM}_{0.125}\text{Ni}_{0.375}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的优化构型见图 1 所示. 我们首先考察了这些晶体结构的晶胞参数变化. 优化的晶胞参数列于表 1 中. 迄今为止,通过实验方法仅确定了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的晶胞参数,列于表 1 第二行. 与优化得到的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 晶胞参数(表 1 第一行)相比,实验值稍小. 这是用 GGA 交换相关势处理电极材料普遍存在的情况^[23]. 虽然两者存在差异,但是相差未超过 1.6%,表明 $\text{GGA}+U$ 的方法对晶胞参数的预测是比较可信的.

用金属 M 原子取代 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 晶格中的部分 4b 位 Ni 原子时,这个系列材料的晶胞参数呈现出不同变化趋势. 对于 Cr 掺杂和 Fe 掺杂后的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, 其晶胞参数 a 有不同程度的增加 [$\gamma(\text{Cr}^{3+})_{\text{HS}}=0.80 \text{ Å}$, $\gamma(\text{Fe}^{3+})_{\text{HS}}=0.78 \text{ Å}$, $\gamma(\text{Ni}^{2+})=0.69 \text{ Å}$]. 事实上, Manthiram 等^[24]也通过实验观察到 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$ 的晶胞参数比 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的略大. 而 Co 掺杂后晶胞参数没有明显的变化. 这是因为高自旋的 Co^{3+} 半径与 Ni^{2+} 半径相当 [$\gamma(\text{Co}^{3+})_{\text{HS}}=0.61 \text{ Å}$]. 我们发现在元素周期表中同一周期从左到右排列的 3d 过渡金属掺杂(Cr 到 Fe, 再到 Co), 晶胞参数变化遵循从大到小的变化规律,这与相

表1 计算的 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_x\text{M}_{0.125}\text{Ni}_{0.375}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Cr, Fe 和 Co}$; $x=1, 0.5$ 和 0) 结构的磁矩、晶胞参数和晶胞体积Table 1 Calculated magnetic moments, lattice parameters, equilibrium volumes of optimized $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and $\text{Li}_x\text{M}_{0.125}\text{Ni}_{0.375}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ structures ($\text{M}=\text{Cr, Fe, Co}$; $x=1, 0.5, 0$)

Material	$\mu_{\text{M}}/\mu_{\text{B}}$	$a, b, c/\text{\AA}$	$\alpha, \beta, \gamma/(\text{^\circ})$	$V/(\text{\AA}^3 \cdot \text{fu}^{-1})$
$\text{Li}_8\text{Ni}_4\text{Mn}_{12}\text{O}_{32}$	—	8.305, 8.305, 8.305	90.0, 90.0, 90.0	71.61
$\text{Li}_8\text{Ni}_4\text{Mn}_{12}\text{O}_{32}^a$	—	8.170, 8.170, 8.170	90.0, 90.0, 90.0	68.17
$\text{Li}_4\text{Ni}_4\text{Mn}_{12}\text{O}_{32}$	—	8.254, 8.254, 8.254	90.0, 90.0, 90.0	70.30
$\text{Ni}_4\text{Mn}_{12}\text{O}_{32}$	—	8.179, 8.179, 8.179	90.0, 90.0, 90.0	68.38
$\text{Li}_8\text{CrNi}_3\text{Mn}_{12}\text{O}_{32}$	3.02	8.317, 8.317, 8.317	90.0, 90.0, 90.0	71.92
$\text{Li}_4\text{CrNi}_3\text{Mn}_{12}\text{O}_{32}$	2.94	8.259, 8.259, 8.259	89.6, 90.4, 90.4	70.43
$\text{CrNi}_3\text{Mn}_{12}\text{O}_{32}$	2.47	8.209, 8.209, 8.209	89.7, 90.3, 90.3	69.15
$\text{Li}_8\text{FeNi}_3\text{Mn}_{12}\text{O}_{32}$	3.64	8.311, 8.311, 8.311	90.0, 90.0, 90.0	71.77
$\text{Li}_4\text{FeNi}_3\text{Mn}_{12}\text{O}_{32}$	3.56	8.291, 8.291, 8.291	89.9, 90.1, 90.1	71.23
$\text{FeNi}_3\text{Mn}_{12}\text{O}_{32}$	3.92	8.210, 8.210, 8.210	89.5, 90.5, 90.5	69.16
$\text{Li}_8\text{CoNi}_3\text{Mn}_{12}\text{O}_{32}$	0.09	8.304, 8.304, 8.304	90.0, 90.0, 90.0	71.57
$\text{Li}_4\text{CoNi}_3\text{Mn}_{12}\text{O}_{32}$	0.06	8.254, 8.254, 8.254	90.4, 89.6, 89.6	70.29
$\text{CoNi}_3\text{Mn}_{12}\text{O}_{32}$	1.67	8.196, 8.196, 8.196	89.7, 90.3, 90.3	68.81

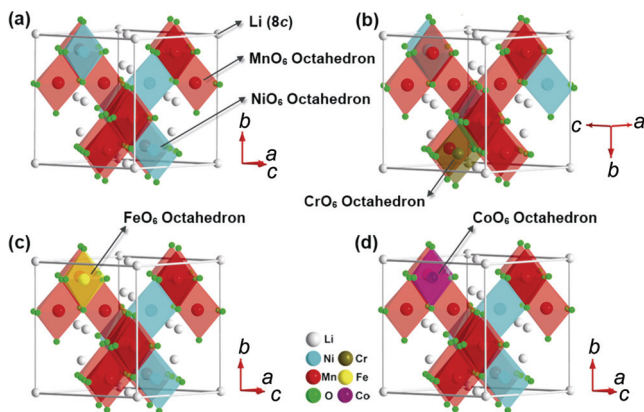
^a 数据取自于文献[22].图1 (a)优化的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 晶体构型(空间点群为 $P4_332$); (b)~(d) 优化的 $\text{LiM}_{0.125}\text{Ni}_{0.375}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 晶体构型: (b) $\text{LiCr}_{0.125}\text{Ni}_{0.375}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, (c) $\text{LiFe}_{0.125}\text{Ni}_{0.375}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, (d) $\text{LiCo}_{0.125}\text{Ni}_{0.375}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.

Figure 1 (a) Optimized crystal structure of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ with $P4_332$ space group; Panels (b)~(d) represent optimized configurations derived from optimized $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ geometry by substituting one out of four Ni^{2+} ions with one M ion in the supercells: (b) $\text{LiCr}_{0.125}\text{Ni}_{0.375}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, (c) $\text{LiFe}_{0.125}\text{Ni}_{0.375}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and (d) $\text{LiCo}_{0.125}\text{Ni}_{0.375}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. Li atoms are located 8c sites, Ni atoms at 4b sites, Mn atoms at 12d sites, and O atoms at 8c and 24e sites

应金属离子半径逐渐变小的规律是一致的。

3.1.2 脱锂相 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_x\text{M}_{0.125}\text{Ni}_{0.375}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的结构性质

研究金属 M 原子掺杂的 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的结构性质, 对探索整个 $\text{Li}_x\text{M}_{0.125}\text{Ni}_{0.375}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 系列材料的脱锂机理是非常重要的。我们优化了 $\text{Li}_x\text{M}_{0.125}\text{Ni}_{0.375}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ($x=0.5, 0$) 的晶胞参数, 并列于表 1 中。同时表 1 还列出 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的晶胞参数用作对比。从表 1 可以看出, 从嵌锂相($x=1$)到脱锂相($x=0$)过程中, 晶胞参数分别沿 a, b, c 轴方向对称地减小。这种晶胞参数的变化不同于一些别的锂电池正极材料。例如 DFT 计算显示橄榄

石相 LiFePO_4 的晶胞参数分别沿 a, b, c 轴方向减小 2.4%, 1.1%和 3.0%^[25]。对于 tavorite 相 $\text{LiFeSiO}_4\text{F}$ 而言, 晶胞参数分别沿 a 和 b 轴方向减小, 而在 c 轴方向有轻微的增加^[26]。虽然晶胞参数的变化趋势不尽相同, 但是随着脱锂过程的进行, 晶胞体积呈现变小的趋势。

电极材料脱嵌锂过程中的体积变化率是一个影响电池循环性能的重要因素。图 2 给出了 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 及金属掺杂相的体积变化率(数值均相对于脱锂相而言)。我们发现从 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 分别脱锂到 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, 体积变化率为 4.7%和 2.8%。对于 Cr 掺杂和 Co 掺杂的情况, 体积变化率是大致相同的(从 $x=1$ 到 $x=0$ 约为 4%, 从 $x=0.5$ 到 $x=0$ 约为 2%)。而对于 Fe 掺杂, 从锂化相($x=1$)到脱锂相($x=0$)的体积变化率为 3.7%。可以看出, 金属掺杂均在不同程度上抑制了材料在脱嵌锂过程中的体积变化, 预示材料的循环性能将得到提升。

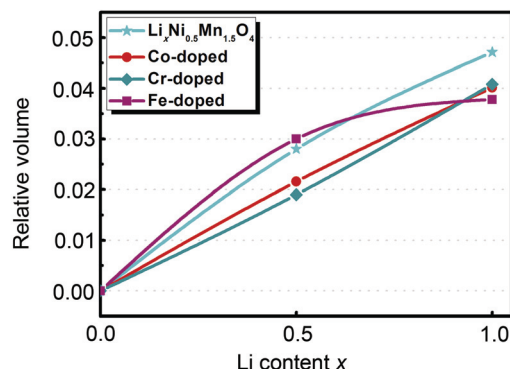
图2 计算的 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_x\text{M}_{0.125}\text{Ni}_{0.375}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 模型相对于脱锂相($x=0$)的体积变化率

Figure 2 Calculated volume variations for $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and $\text{Li}_x\text{M}_{0.125}\text{Ni}_{0.375}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Mg, Cr, Fe 和 Co}$) models at various Li content x

为了解释金属掺杂对材料循环性能的提升, 我们分析了金属(Ni, Mn, Cr, Fe 和 Co)与配体氧之间的键长在体系脱嵌锂过程中变化. 相关的键长信息见图 3 所示. 从图中可以看出, 当 x 值从 1 变化到 0, 所有金属 M 掺杂的构型中 Mn—O 键长的平均值几乎保持不变(差值不大于 0.02 Å), 意味着晶格中的 MnO_6 八面体在脱嵌锂过程中结构十分稳定. 同时我们观察到在脱锂过程中, Ni—O 键长有一个明显的缩短现象, 说明 NiO_6 八面体的结构变化较大. 在 Cr 和 Co 掺杂的中间相中($x=0.5$),

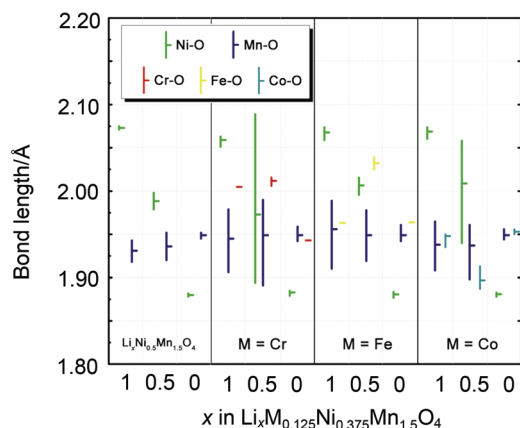


图 3 $\text{Li}_x\text{M}_{0.125}\text{Ni}_{0.375}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 构型中 Mn—O 键、Ni—O 键和 M—O 键的平均键长(短水平棒所示)

Figure 3 Average bond lengths (short horizontal bars) of selected Ni—O, Mn—O, and M—O in $\text{Li}_x\text{M}_{0.125}\text{Ni}_{0.375}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (M=Mg, Cr, Fe and Co)

The vertical bars represent the spreads between the maximum value and minimum value of bond lengths. As a reference, the first column indicates selected Ni—O and Mn—O bonds in $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ structures

Ni—O 键长跨度有明显的增加, 这可能是由于 Ni^{3+} 的 Jahn-Teller 效应引起的. 就循环性能而言, 这些结构变化并不利于抑制材料在脱嵌锂过程中的体积变化. 当晶格中的部分 Ni 被掺杂金属 M 取代后, 会生成部分 M—O 键. 而在脱嵌锂过程中, 这部分 M—O 键的键长变化并不大, 差值在 0.07 Å 之内. 我们推测金属掺杂能抑制材料体积变化的主要原因是形成的 M—O 键比较稳定. 当材料进行电化学脱嵌锂时, M—O 键的键长变化较小, 这对于稳定材料的主体结构十分有利.

3.2 电子性质

图 4 为 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_x\text{M}_{0.125}\text{Ni}_{0.375}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的态密度图. 在图 4(a)~4(i)中, 从 -7.5 eV 到费米能级(0 eV)的能量范围内, O 原子的分波态密度与其临近的金属原子(Ni、Mn 和 M 原子)重合, 表明 O 原子和金属原子之间是明显的共价作用. 从图 4(a)可以清楚地看出, 尖晶石相 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 是半导体, 且计算的能隙大约为 0.45 eV, 而紧接费米能级下面的电子态主要由 Ni 的 3d 电子贡献. 图 4(b)可以清楚地看到, 当脱去一半的锂时, 自旋向下的 Ni 3d 态密度位于价带顶且被费米能级穿越, 意味着 Ni^{2+} 被氧化为 Ni^{3+} . 而图 4(c)显示, 进一步的脱锂使得费米能级附近自旋向下的 Ni 3d 峰移动到了导带中, 表明 Ni^{3+} 被进一步氧化到 Ni^{4+} . 先前的实验^[6]报道了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 有两个明显的放电平台, 对应着 $\text{Ni}^{2+/4+}$ 氧化还原电对. 这与我们计算的结果是一致的. 对比图 4(d)~4(i)可以明显看出, 经过金属掺杂以后, Ni 3d 分波态密度的变化与掺杂之前的情况类似, 说明掺杂之后材料的主要电化学反应中心还是 $\text{Ni}^{2+/4+}$ 电对.

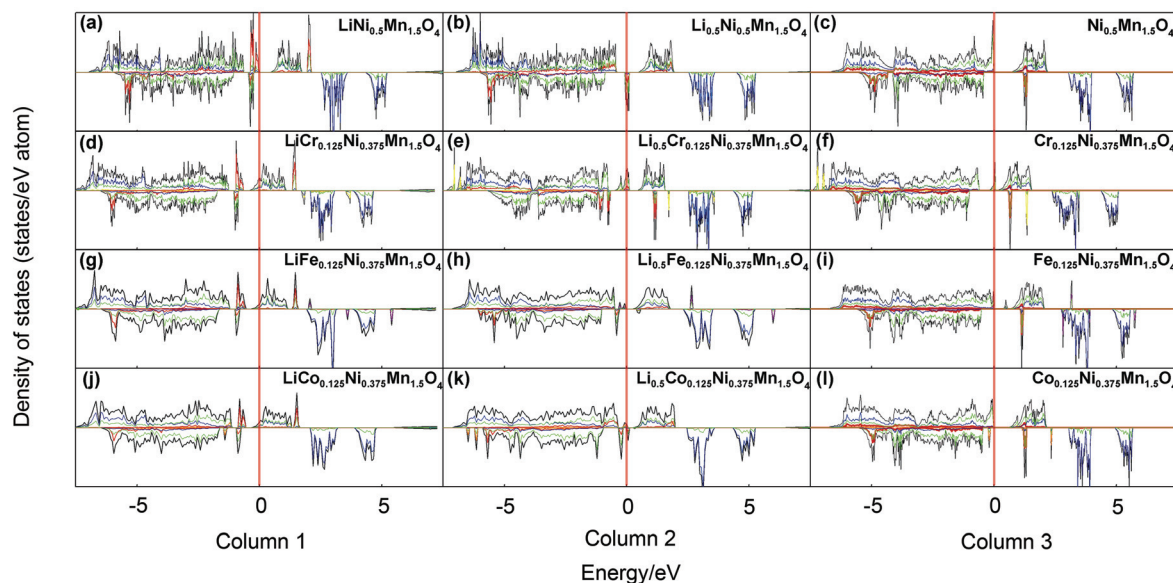


图 4 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_x\text{M}_{0.125}\text{Ni}_{0.375}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的态密度图

Figure 4 Density of states (DOS) of $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and $\text{Li}_x\text{M}_{0.125}\text{Ni}_{0.375}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ models (M=Cr, Fe and Co) for $x=1, 0.5$ and 0. Column 1 is lithiated $\text{LiM}_{0.125}\text{Ni}_{0.375}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, column 2 is half lithiated $\text{Li}_{0.5}\text{M}_{0.125}\text{Ni}_{0.375}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and column 3 is delithiated $\text{M}_{0.125}\text{Ni}_{0.375}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. The total DOS (TDOS) are denoted by the black lines. The projected DOS (PDOS) of Ni, Mn, Cr, Fe, Co and O are represented in red, blue, purple, yellow, orange and green. The Fermi level is set at 0 eV

在体系脱嵌锂过程中, 我们发现 Mn 的分波态密度也有重要的变化. 从图 4(d)可以看出, 对锂化相而言 ($x=1$), $\text{LiCr}_{0.125}\text{Ni}_{0.375}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 中 Mn 自旋向上的 t_{2g} 轨道和部分 e_g 轨道是被电子占据的, 而其他轨道(自旋向下的 t_{2g} 和 e_g 轨道)是非占据状态, 说明此时部分锰为 Mn^{3+} 离子, 其电子结构为 $t_{2g}(\uparrow)^3e_g(\uparrow)^1$. 而 Fe 掺杂和 Co 掺杂也有类似的 Mn^{3+} 离子存在. 三价 Mn 存在的主要原因是: $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 晶格中的部分二价 Ni 被三价的过渡金属取代, 使得部分的 Mn^{4+} 离子转变为 Mn^{3+} 离子. 而进一步脱锂, 不但使 Ni^{2+} 氧化到 Ni^{4+} , 也使锂化相中部分的 Mn^{3+} 氧化到了 Mn^{4+} (见图 4 栏 2 和栏 3 中 Mn 的 e_g 轨道越过了费米能级, 移动到了导带中).

为了研究掺杂对材料电子输运的影响, 我们考察了材料掺杂前后能隙的变化情况. 从图 4 中材料总态密度的变化情况, 我们可以总结出如下两点: (1)对于锂化相 ($x=1$)而言, 过渡金属掺杂的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 中存在少量 Mn^{3+} 离子, 其自旋向上的 e_g 轨道被费米能级穿越, 从而关闭了体系的带隙, 使得体系表现出明显的半金属特性. (2)相比未掺杂的 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ($x=0.5, 0$), 金属掺杂使得某些 $\text{Li}_x\text{M}_{0.125}\text{Ni}_{0.375}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料的带隙变小. (3)在一些 $\text{Li}_x\text{M}_{0.125}\text{Ni}_{0.375}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料的禁带中能够观察到杂质能级的出现, 比如像图 4(b), (e), (k), (f)中的情况. 虽然这些杂质能级并不能算作材料的导带, 但是同样能够提高材料的电导能力. 以上结论说明了 Cr, Fe 和 Co 掺杂能够有效提高材料的电子传导.

3.3 Li 扩散过程

通过原子水平的计算, 是可能研究 Li 原子在 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 及其掺杂材料中的扩散情况的. 而这一点恰恰是实验技术难以达到的. 我们使用 CI-NEB 方法研究了 Li 在材料中的扩散路径和扩散能垒. 而深入了解 Li 在材料中的扩散机理, 对充分理解材料的电化学行为有重要意义^[27].

据报道^[28], Li 在 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料中是以三维通道的形式扩散的, 其扩散的示意图见图 5(a). Li 的扩散发生在临近的两个 LiO_4 四面体中心之间, 扩散中通过一个八面体中心空隙. 该八面体中心空隙被六个过渡金属 (Ni 和 Mn) 所包围, 形成过一个过渡金属六元环. 在 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 晶格中, 有两种不同的八面体中心空隙位, 分别是 $4a$ 位[见图 5(b)]和 $12d$ 位[见图 5(c)]. 包围 $4a$ 位的过渡金属六元环由三个 Ni 和三个 Mn 组成, 而包围 $12d$ 位的过渡金属六元环由一个 Ni 和五个 Mn 包围. 当晶格中的 Ni 被金属 M (M 为 Cr, Fe 和 Co) 取代时, 八面体中心空隙位的化学环境发生了变化. 对于每一种金属掺杂, 都对应着两种不同的过渡金属六元环. 一种由一个 M、两个 Ni 和三个 Mn 构成[见图 5(d)], 而另一种由一个 M 和五个 Mn 组成[见图 5(e)].

为了深入理解掺杂对 Li 扩散的影响, 我们计算了 Li 在 $\text{LiM}_{0.125}\text{Ni}_{0.375}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 中的扩散能垒, 结果如图 6

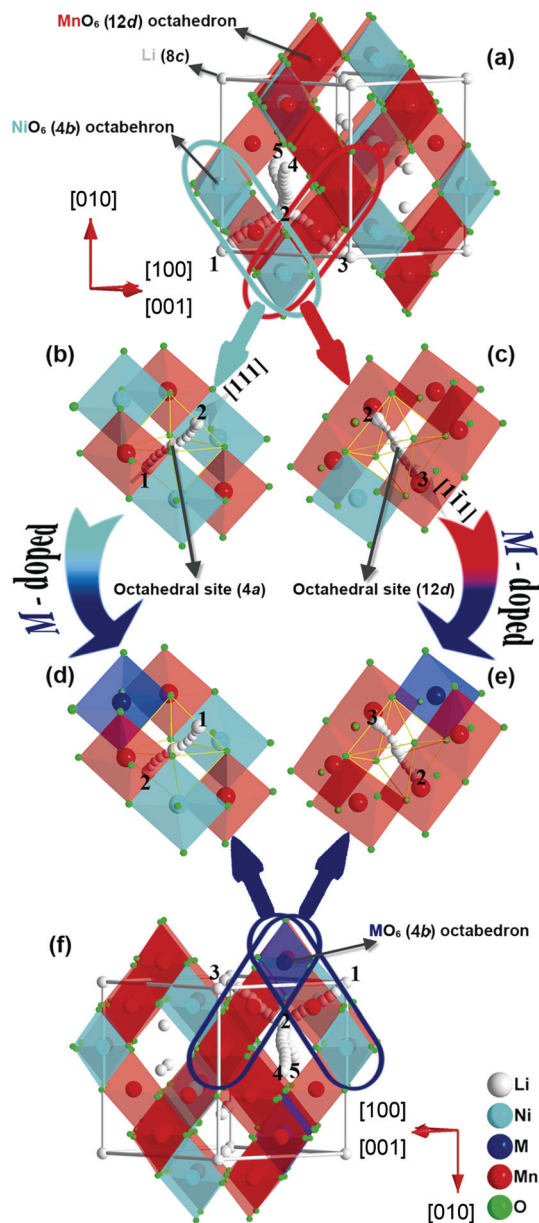


图 5 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和 $\text{LiM}_{0.125}\text{Ni}_{0.375}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 中 Li 扩散路径示意图
Figure 5 Schematic illustration of lithium hopping paths in both pristine $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and M-doped $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (M=Mg, Cr, Fe and Co) (a) Three-dimensional lithium diffusion paths in pristine $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. Local environments of metal ion rings: (b) the metal ion ring composed of three Ni ions and three Mn ions, (c) the metal ion ring composed of one Ni ion and five Mn ions, (d) the metal ion ring composed of one M ion, two Ni ions and three Mn ions, (e) the metal ion ring composed of one M ion and five Mn ions. Metal ion rings of (d) and (e) are derived from metal ion rings of (b) and (c) by substituting Ni with M. (f) Three-dimensional lithium diffusion paths in M-doped $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

所示. 对于每一种金属掺杂体系, Li 扩散都会穿过两种不同结构的金属六元环, 对应着两个不同的扩散能垒. 同时, 我们也计算了 Li 在 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 中的扩散能垒作为比较(见图 6 中灰色和紫色棒). 对比未掺杂的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, Li 在 $\text{LiM}_{0.125}\text{Ni}_{0.375}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 中的扩散大致可以分为如下两类:

(1) Co 掺杂: 计算得到 Li 在 $\text{LiCo}_{0.125}\text{Ni}_{0.375}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

中的扩散能垒, 分别为 318 meV (Li 扩散通过 12d 位) 和 437 meV (Li 扩散通过 4a 位). 与 Li 在 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 中的扩散能垒相比, 通过 12d 位和 4a 位的 Li 扩散, 其能垒分别降低了约 90 meV 和 140 meV, 说明用少量的 Co 取代晶格中的 Ni 能有效降低 Li 扩散的势垒.

(2) Cr 掺杂和 Fe 掺杂: 与 Co 掺杂相比, Cr 掺杂和 Fe 掺杂对 Li 的扩散能垒提升有限. 我们仅发现当 Li 扩散路径经过 4a 位的时候, 计算得到的能垒降低了大约 20~30 meV. 这表明在 Cr 掺杂和 Fe 掺杂的情况下, Li 的扩散动力学稍微得到加强.

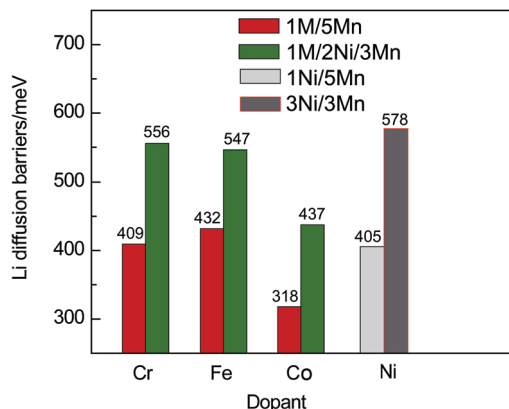


图6 $\text{LiM}_{0.125}\text{Ni}_{0.375}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (M 为 Cr, Fe 和 Co) 中 Li 扩散能垒的棒状图, 同时 Li 在 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 中的扩散能垒被用作参考 (见浅灰色和深灰色棒)

Figure 6 Lithium diffusion barriers in $\text{LiM}_{0.125}\text{Ni}_{0.375}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (M=Cr, Fe and Co), in reference to pristine $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (light gray and charcoal gray bars)

综上所述, 少量 Co 取代晶格中的 Ni 能有效降低 Li 的扩散能垒, 加快 Li 在材料中的扩散速度. 而少量 Cr 掺杂和 Fe 掺杂对 Li 扩散的帮助有限.

4 结论

采用基于密度泛函的第一性原理计算, 系统地研究了金属掺杂的尖晶石相锂电正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, 并深入讨论材料结构-性质关系、电子性质和 Li 扩散动力学, 揭示金属掺杂对材料的循环性能和倍率性能的影响. 主要的结论可以归纳如下:

(1) 模拟结果表明: 从锂化相 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 到脱锂相 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, 材料的体积变化率为 4.7%. 而少量金属 M (M 为 Cr, Fe 和 Co) 掺杂则有效地抑制了材料在电化学脱嵌锂过程中的体积变化. 其中 Cr 掺杂、Fe 掺杂和 Co 掺杂的体积变化率分别为 4.1%, 3.8% 和 4.0%, 预示材料的循环性能将得到提升. 通过键长分析, 我们认为, 在脱嵌锂过程中, M—O 键的键长变化较小, 使得 MO_6 八面体比较稳定, 进而有利于稳定材料的主体结构.

(2) 态密度计算证实, 在脱嵌锂过程中, 存在 $\text{Ni}^{2+/4+}$ 氧化还原电对, 与实验结果一致. 当体系中有少量

Mn^{3+} 存在时, 其自旋向上的 e_g 轨道被费米能级穿越且关闭了体系的带隙, 使得体系具有半金属的特性. 而对比掺杂与未掺杂两种情况下的带隙变化, 我们发现, 过渡金属 Cr, Fe 和 Co 掺杂能减小体系带隙, 同时在部分掺杂材料的禁带中还观察到了杂质能级的出现, 这些变化都说明材料的电子输运能力得到了提高.

(3) 通过 CI-NEB 的方法, 我们计算了 Li 在尖晶石相 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和金属掺杂的 $\text{LiM}_{0.125}\text{Ni}_{0.375}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 体系中的扩散能垒. 结果表明, Co 掺杂使得 Li 在尖晶石相 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 中的扩散能垒分别降低了约 90 meV (Li 扩散通过 12d 位) 和 140 meV (Li 扩散通过 4a 位). 这些结果说明, Co 掺杂能够有效提高材料的倍率性能.

因此本文能对锂离子电池尖晶石相电极材料的金属掺杂提供理论思路 and 最佳掺杂策略指导.

References

- Armand, M.; Tarascon, J. M. *Nature* **2008**, *451*, 652.
- Yang, D.; Xi, C. B.; Wang, S. Y.; Hu, J. H.; Yang, B.; Sun, Y. J. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 1987. (杨东, 席陈彬, 王淞阳, 胡建华, 杨彪, 孙耀杰, 化学学报, **2011**, *69*, 1987.)
- Chen, J.; Cheng, F. Y. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 713.
- Cheng, F. Y.; Chen, J. *Acta Chim. Sinica* **2013**, *71*, 473. (程方益, 陈军, 化学学报, **2013**, *71*, 473.)
- Cheng, F. Y.; Liang, J.; Tao, Z. L.; Chen, J. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1695.
- Zhang, X. L.; Cheng, F. Y.; Zhang, K.; Liang, Y. L.; Yang, S. Q.; Liang, J.; Chen, J. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 5669.
- Shaju, K. M.; Bruce, P. G. *Dalton Trans.* **2008**, *40*, 5471.
- Fan, Y. K.; Wang, J. M.; Tang, Z.; He, W. C.; Zhang, J. Q. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 3870.
- Hong, K. J.; Sun, Y. K. *J. Power Sources* **2002**, *109*, 427.
- Shin, D. W.; Bridges, C. A.; Huq, A.; Paranthaman, M. P.; Manthiram, A. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3720.
- Liu, J.; Manthiram, A. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 15073.
- Ein-Eli, Y.; Vaughey, J. T.; Thackeray, M. M.; Mukerjee, S.; Yang, X. Q.; McBreen, J. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 908.
- Xu, B.; Meng, S. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 4971.
- Yang, M. C.; Xu, B.; Cheng, J. H.; Pan, C. J.; Hwang, B. J.; Meng, Y. S. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2832.
- Kresse, G.; Hafner, J. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 14251.
- Wang, Y.; Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1991**, *44*, 13298.
- Dudarev, S. L.; Botton, G. A.; Savrasov, S. Y.; Humphreys, C. J.; Sutton, A. P. *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 1505.
- Zhou, F.; Cococcioni, M.; Marianetti, C. A.; Morgan, D.; Ceder, G. *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 235121.
- Henkelman, G.; Uberuaga, B. P.; Jonsson, H. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9901.
- Peng, B.; Cheng, F. Y.; Tao, Z. L.; Chen, J. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 034701.
- Yang, S.; Li, D.; Zhang, T.; Tao, Z.; Chen, J. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *116*, 1307.
- Gryffroy, D.; Vandenberghe, R. E. *J. Phys. Chem. Solids* **1992**, *53*, 777.
- Chevrier, V. L.; Ong, S. P.; Armiento, R.; Chan, M. K. Y.; Ceder, G. *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 075122.
- Arun Kumar, T. A.; Manthiram, A. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 5568.
- Jiang, J.; Ouyang, C. Y.; Li, H.; Wang, Z. X.; Huang, X. J.; Chen, L. Q. *Solid State Commun.* **2007**, *143*, 144.
- Frayret, C.; Villesuzanne, A.; Spaldin, N.; Bousquet, E.; Chotard, J. N.; Recham, N.; Tarascon, J.-M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 15512.
- Wang, L. J.; Nan, G. J.; Yang, X. D.; Peng, Q.; Li, Q. K.; Shuai, Z. G. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 423.
- Ammundsen, B.; Burns, G. R.; Islam, M. S.; Kanoh, H.; Roziere, J. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 5175.

(Cheng, B.; Lu, Z.)