高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

基于第一性原理高价元素Mo稳定层状富锂锰基材料的氧框架机制

张　硕[1], 赵刘洋[1], 黄　昊[1], 吴爱民[1], 李爱魁[2]
(1. 大连理工大学材料科学与工程学院, 2. 电气工程学院, 大连 116024)

摘要　采用基于密度泛函理论的第一性原理计算探究了高价元素Mo取代Mn稳定层状富锂锰基材料氧离子框架机制. Mo掺杂将体积变化率从−2.95%降至−0.53%, 改善了锂化前后的晶格畸变. 空位形成能及巴德电荷分析结果表明, 7种氧空位形成能均明显提升, 且第一配位氧平均巴德电荷从1.13 e升至1.18 e, 抑制了不稳定氧析出; 锂化前后氧原子巴德电荷改变量从0.51 e降至0.11 e, 表明循环前后的体系均具有良好的氧框架稳定性. 通过差分电荷密度计算, 发现Mo能够在Li去除后提供电荷补偿, 而且Mo掺杂后锂离子迁移速率得到了提升, 最低势垒从0.55 eV降至0.42 eV. 为高价元素掺杂锂离子电池正极材料奠定了坚实的理论依据.

关键词　锂离子电池; 富锂正极材料; 电子性质; 晶格氧; 密度泛函理论
中图分类号　O641　　**文献标志码**　A　　doi: 10.7503/cjcu20240035

Oxygen Framework Mechanism of Layered Lithium-rich Manganese-based Materials Stabilized by High-valent Element Mo Based on First-principles Calculations

ZHANG Shuo[1], ZHAO Liuyang[1], HUANG Hao[1*], WU Aimin[1], LI Aikui[2]
(*1. School of Materials Science and Engineering, 2. School of Electrical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian* 116024, *China*)

Abstract　Density functional theory (DFT) first-principles calculations were employed to elucidate the stabilization mechanism of lithium-rich manganese-based materials through Mo substitution for Mn. Mo doping mitigated the volume change rate, decreasing it from −2.95% to −0.53% and improved lattice distortion both before and after lithiation. Results from vacancy formation energy and Bader charge analysis revealed a marked increase in the formation energy of seven oxygen vacancies, and the average Bader charge of the first-coordination oxygen escalated from 1.13 e to 1.18 e, which effectively suppressed unstable oxygen precipitation. The change in Bader charge of oxygen atoms before and after lithiation decreased from 0.51 e to 0.11 e, which was indicative of the robust stability of the oxygen framework during cycling. Differential charge density calculations illustrated that Mo can compensate for charge after the removal of Li. Furthermore, Mo doping enhanced lithium ion migration rates, reducing the minimum barrier from 0.55 eV to 0.42 eV. This study provides a rigorous theoretical foundation for the doping of high-valence elements in lithium-ion battery cathode materials.

Keywords　Lithium-ion battery; Lithium-rich cathode material; Electronic property; Lattice oxygen; Density functional theory

收稿日期: 2024-01-19. 网络首发日期: 2024-03-18.
联系人简介: 黄　昊, 男, 博士, 教授, 主要从事高密度储能电极材料方面的研究. E-mail: huanghao@dlut.edu.cn
基金项目: 陕煤-秦岭基础科学研究五年行动计划项目(批准号: SMYJY202400012C)资助.
Supported by the Five-year Action Plan for Basic Scientific Research of Shaanxi Coal-Qingling, China(No.SMYJY202400012C).

随着国家对能源领域的重点扶持，新能源汽车和储能设备近年来飞速发展，这对锂离子电池能量密度提出了更高要求．正极材料的低比容量与较差的循环稳定性等瓶颈问题严重阻碍了锂离子电池能量密度的提升．因此，开发高比能正极材料是发展高性能锂离子电池的关键．富锂锰基正极材料(LMOs)因具有高能量密度而引起广泛关注，通常被描述为$x\mathrm{Li_2MnO_3}\cdot(1-x)\mathrm{LiTMO_2}$(TM = Mn，Co和Ni)，其容量可以达到250 mA·h/g，平均电压高于3.5 V，这是由于富锂相$\mathrm{Li_2MnO_3}$的存在确保了高比容量[1~3]．然而，较低的初始库仑效率(ICE)、较差的循环与倍率性能严重阻碍了其商业化应用．研究表明，富锂锰基正极材料高容量来自于阴离子氧化还原，即晶格氧阴离子参与的电荷补偿[4~7]．然而，这种阴离子氧化还原引起的电荷补偿带来了瓶颈问题．当充电至高电位(≥4.5 V)时，$\mathrm{Li_2MnO_3}$成分中含有“Li-O-Li”构型的孤立氧被激活，相应的非键合O2p带参与电荷补偿，并伴随不可逆的氧气释放，导致低ICE与锂离子动力学迟缓[8,9]．由于表面氧气释放而形成的氧空位，会诱导过渡金属层中的过渡金属迁移到锂层，引起层状到尖晶石再到无序岩盐相的不可逆相变，导致持续的电压衰减．此外，不可逆氧气释放也加剧了电极与电解液界面处的副反应，加速了界面腐蚀和性能下降[10]．这些瓶颈问题极大地限制了富锂锰基在电动汽车等储能设备中的实际应用．解决方法主要包括元素掺杂、表面包覆与形貌调控等[10~17]．其中，元素掺杂是最简单的方法，将外来离子掺杂到原始层状结构中可以稳定体相，提高材料导电性．富锂锰基材料掺杂主要分为阳离子掺杂($\mathrm{Al^{3+}}$[18~20]，$\mathrm{Mg^{2+}}$[21,22]，$\mathrm{Fe^{3+}}$[23,24]，$\mathrm{Ce^{4+}}$[25]，$\mathrm{Y^{3+}}$[26]，$\mathrm{Nb^{5+}}$[27]和$\mathrm{Mo^{4+}}$[28])和阴离子掺杂($\mathrm{Cl^-}$[29]，$\mathrm{S^{2-}}$[30]，$\mathrm{F^-}$[31]和$\mathrm{SO_4^{2-}/PO_4^{3-}/SiO_4^{4-}/BO_4^{5-}}$[32])．Bobeth等[33]通过理论计算发现，Al掺杂可以稳定富锂材料的层状结构，抑制不可逆的结构变化．通常使用低于+4的常规掺杂剂来稳定正极结构，然而最近的研究表明，含有$\mathrm{Nb^{5+}}$，$\mathrm{Ta^{5+}}$，$\mathrm{Mo^{6+}}$和$\mathrm{W^{6+}}$等高价元素的正极明显优于掺杂低价元素的正极[34]．它们具有更高的键能和价态，与氧离子结合可以稳定过渡金属层，从O2p带中提取$\mathrm{Li^+}$离子时稳定$\mathrm{O^-}$氧化物．由于Mo—O键能高于Mn—O键能，且具有较大半径的Mo有助于扩大$\mathrm{Li^+}$扩散通道，从而可加快动力学速率．尽管实验上已经研究了Mo掺杂可以提高层状正极材料的电化学性能，有效地改变了正极的微观结构．然而，高氧化态掺杂剂改善工作电压和结构稳定性的机理尚未得到详细研究．

本文采用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算，用Mo取代部分Mn，研究了Mo掺杂对富锂材料氧结构稳定性的影响．DFT研究发现，通过少量Mo掺杂，在TM与O的局部原子配位中引入强Mo—O键(607 kJ/mol)，有效调节了过渡金属的电子结构．与原始样品相比，非键O2p带能量降低，增加了氧空位的形成能，稳定了晶格氧，抑制晶格氧释放．基于氧空位形成能与巴德电荷、态密度等分析，表明Mo的掺杂能够稳定晶格氧的稳定性．相应的电子结构分析表明，过渡金属Mo具有一定的电化学活性．为开发具有高氧化态掺杂剂的富锂正极材料提供了坚实的理论依据．

1 计算方法

所有计算均使用维也纳从头算模拟软件包(Vienna *Ab-initio* Simulation Package，VASP)，通过DFT进行．计算采用投影平面波(Projector Augmented Wave，PAW)来描述电子和离子间的相互作用，采用广义梯度近似(Generalized-Gradient-Approximation，GGA)的Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)泛函来描述电子间的交换相关势．由于材料中过渡金属d电子的存在，需要考虑强关联作用，因此，对过渡金属引入Hubbard U修正项进行校正．根据文献报道，在GGA+U方法中，Mn，Ni，Mo的U值分别采用3.9，6.4与6.3[28,35]．采用5×5×3的k点对$\mathrm{Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2}$的结构优化进行布里渊区采样．能量和力的收敛标准分别为10^{-4} eV和0.5 eV/nm，截断能为500 eV．$\mathrm{Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2}$的晶体结构是以$R\bar{3}m$空间群的$\mathrm{Li_3Mn_3O_6}$为初始结构，在此基础上，构建3×3×1的超胞，Li随机替换了5个Mn原子，Ni随机替换了6个Mn原子，得到$\mathrm{Li_{32}Mn_{16}Ni_6O_{54}}$.

考虑了$\mathrm{Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2}$中Mo的不同取代位置的可能，得到掺杂体系基态，并将其用于电子结构、电荷转移、体积变化的计算或评价．采用巴德分析方法计算了局部电荷分布．采用爬升图像推动弹性带(CI-NEB)法计算了$\mathrm{Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2}$与$\mathrm{Li_{1.2}Mn_{0.56}Ni_{0.2}Mo_{0.04}O_2}$的$\mathrm{Li^+}$扩散活化能．

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

$Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2$是一种由空间群为$R\bar{3}m$的$LiMO_2$与$C2/m$的$Li_2MnO_3$两相复合而成的富锂锰基正极材料. $Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2$可表示为$0.6Li_2MnO_3\cdot 0.4LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O_2$. 对其初始结构进行优化，优化后的晶格参数为$a=b=0.867$ nm，$c=1.421$ nm，与实验值非常相近[36]. 随后，对初始结构选择不同位点进行Mo掺杂，选择能量最低的构型为最优构型. 优化后原始及掺杂体系的晶体结构分别见图1(A)和(B). 由于晶格掺杂会引起晶体结构变形，因此，计算了Mo掺杂体系的晶格参数与晶胞体积，分析了元素掺杂对晶体结构的影响. 优化后Mo掺杂体系晶格参数为$a=0.871$ nm，$b=0.869$ nm，$c=1.424$ nm. Mo的掺杂会引起晶胞体积变大，从0.91261 nm^3增大为0.92034 nm^3(体积变化率0.85%)，这可能是由于Mo的原子半径比Mn大，掺杂的晶格体积随局部原子和电子构型的不同而变化.

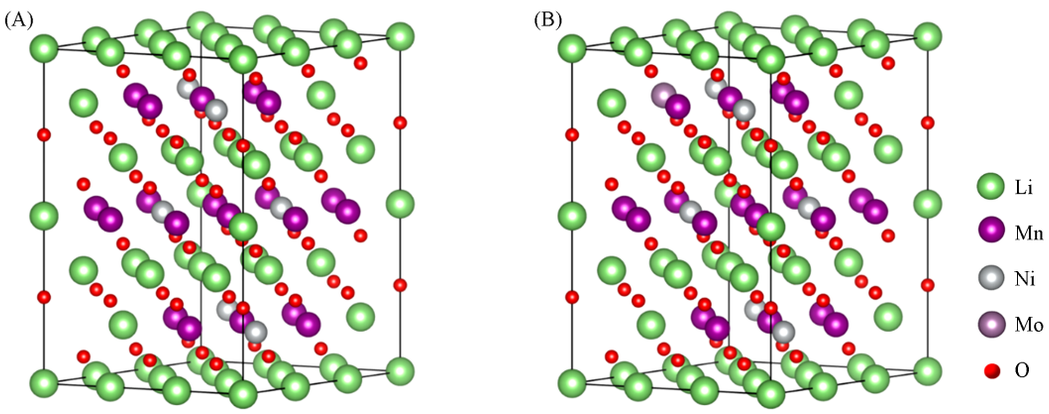


Fig. 1 Optimized crystal structures of $Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2$(A) and $Li_{1.2}Mn_{0.56}Ni_{0.2}Mo_{0.04}O_2$(B)

对原始体系与Mo掺杂体系掺杂位置周围的键长研究发现，Mo—O>Mn—O，导致周围结构变得松散，晶格常数在a和b方向发生膨胀，且Mo原子半径大于Mn原子，这使得晶格常数c也增大，进而引起晶胞体积变大，与上述研究结果一致(图2). 富锂锰基正极材料在充电过程中，随着锂的脱出会发生结构变形，导致体系不稳定，因此，分别计算了$Li_{1.2}Mn_{0.56}Ni_{0.2}M_{0.04}O_2$(M=Mn，Mo)脱锂前后体系的晶格变化. 两种体系完全脱锂态都出现晶胞体积缩小，原始体系充电后体积由0.91261 nm^3缩小为0.88571 nm^3，Mo掺杂体系体积由0.92034 nm^3缩小至0.91542 nm^3. 值得注意的是，Mo掺杂缓解了这种晶格变形，将体积变化率从−2.95%降至−0.53%.

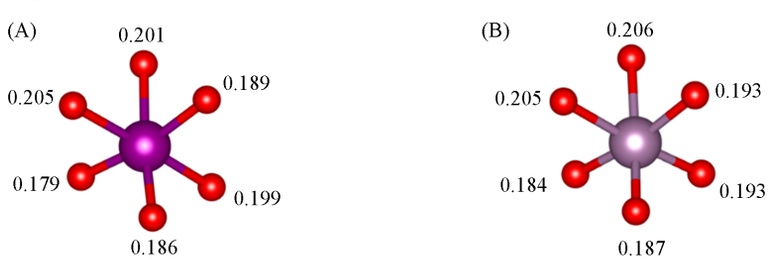


Fig. 2 Bond lengths of MnO_6(A) and MoO_6(B)

2.2 电子结构

图3(A)和(B)分别给出了通过GGA+U计算得出的$Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2$和$Li_{1.2}Mn_{0.56}Ni_{0.2}Mo_{0.04}O_2$的总态密度(TDOS)图，可见，原始与掺杂体系在费米能级附近Mn3d与O2p态均有很大贡献，即电子态主要来自Mn3d与O2p的轨道杂化. 由于电绝缘体和半导体材料在费米能级上没有电子态，而导体材料在费米能级上有电子态，所有研究的正极都是导体，这是电极材料所必需的. 当Mn原子被Mo取代时，导带上会产生紫色显示的新态. 这些态来自Mo3d轨道. 由图3(B)可见，Mo轨道对价带没有明显的贡

献[37]. Mo掺杂使得费米能级附近态密度强度变大，提高了体系的导电性，这是因为Mo的*d*电子具有更高的能量，离费米能级越近的电子越容易被释放出来[30]. 为了更清晰地分析Mo掺杂对费米能级附近态密度的贡献，给出了Mo原子的分波态密度(PDOS)图[图3(C)]. 可见，Mo在费米能级周围有电子态，因此，Mo的掺杂对富锂体系的导电性有较大贡献. 此外，电池工作电压取决于Li/Li$^+$能级与费米能级之间的能带间隙. Mo掺杂将费米能级从3.92 eV降至3.88 eV，对应于更高的氧化还原电位，可以提高工作电压.

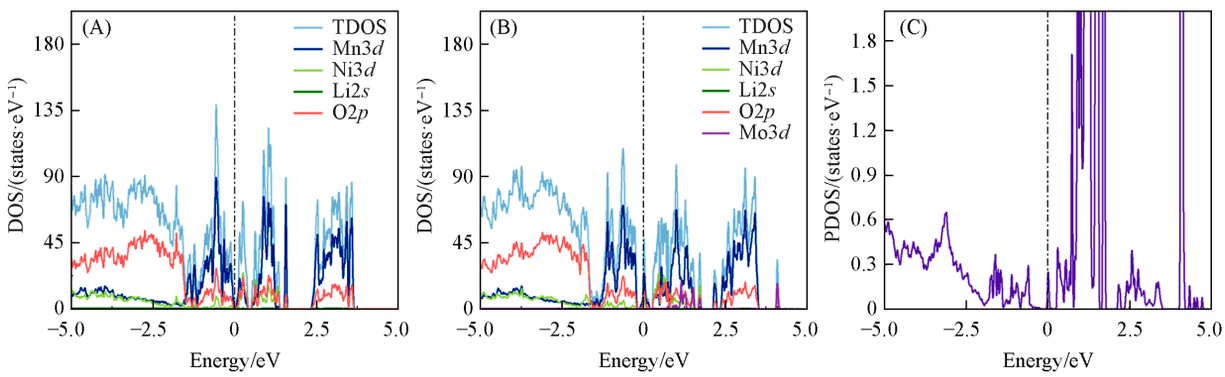


Fig. 3　TDOS of $Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2$(A) and $Li_{1.2}Mn_{0.56}Ni_{0.2}Mo_{0.04}O_2$(B), PDOS of Mo(C)

2.3　电荷补偿与氧稳定性

实验研究表明，富锂锰基正极材料在充电过程中被提取电子时，会释放一些氧气. 这种氧化还原过程是不可逆的. 因此，氧框架的结构稳定性将降低. 因此，延迟氧气释放可以提高电池的寿命和安全性. 为了设计优异的富锂正极材料，必须研究改性对析氧反应的影响[38]. 杨凯等[39]研究发现，适量Mo掺杂可有效提升ICE，降低不可逆容量损失，且具有更好的循环稳定性，从而缓解了氧流失. 对原始体系与Mo掺杂体系进行了巴德电荷分析，以评价Mo掺杂体系的电荷转移. 由于掺杂原子与Mn，Ni原子之间没有直接耦合，对Mn和Ni原子周围的电荷影响不大，所以只讨论直接键合O的电荷分布. 图4(A)和(B)分别显示了原始与掺杂体系中MO_6(M=Mn，Mo)的八面体构型，对应O原子周围电荷的比较列于表1. 通过原始体系MnO_6八面体与掺杂体系MoO_6八面体中O原子周围电荷的比较，可以观察到，Mo的掺杂使O得到更多的电子，额外电荷(定义为前者减去后者)约为0.05 e. 这意味着每个Mo—O键都会为键上的O原子引入一个额外的负价态变化. 另外，Mo掺杂贡献约3.2868 e，也大于Mn

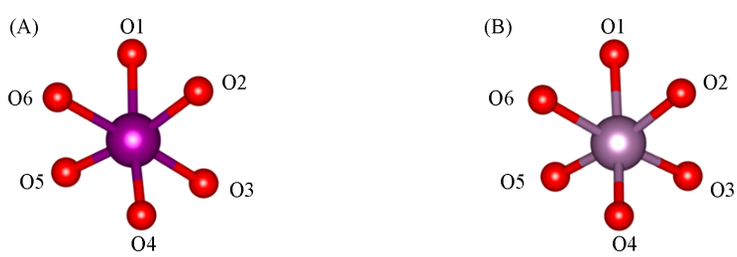


Fig. 4　MnO_6 octahedron of $Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2$(A) and MoO_6 octahedron of $Li_{1.2}Mn_{0.56}Ni_{0.2}Mo_{0.04}O_2$(B)

Table 1　Bader charge of O atoms in MnO_6 of $Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2$ and $Li_{1.2}Mn_{0.56}Ni_{0.2}Mo_{0.04}O_2$

Atom	Bader charge(pristine)/e	Bader charge(Mo-doped)/e
O1	1.18	1.22
O2	1.12	1.20
O3	1.16	1.18
O4	1.17	1.18
O5	1.03	1.15
O6	1.09	1.15
Average bader charge	1.13	1.18

的2.4312 e，掺杂原子由于贡献出更多的电荷，使氧原子处于更负价的状态．氧周围较大的负电荷有效抑制了晶格氧的过度氧化和氧空位的形成，这有望缓解氧过度参与电荷补偿，从而稳定晶格氧．

为了从电子局域化分布的角度进一步了解反应机理，利用电子局域化函数(ELF)分析了Mo取代的$Li_{1.2}Mn_{0.56}Ni_{0.2}Mo_{0.04}O_2$材料的电子局域化程度(图5)．ELF的值在0~1之间，红色上限值1表示电子完全局域化，而蓝色0值表示电子完全离域化．经电子局域化函数计算发现，MO_6(M=Mn，Mo)八面体中O原子周围的电子云发生了明显的变化，后者的电荷比前者多，与Bader电荷分析一致，这有利于电子的局域化．Mo掺杂可以为富锂材料提供更多的电子给周围的氧，电子形成了相互连接的通路[40]．因此，Mo的引入可以通过电子结构调节来调节氧的氧化还原反应，从而提高电化学性能．

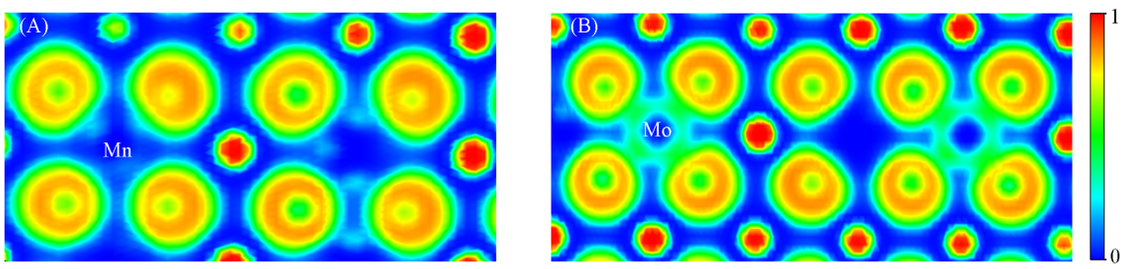


Fig. 5　Electron localization functions(ELF) of MnO_6 octahedron of $Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2$(A) and $Li_{1.2}Mn_{0.56}Ni_{0.2}Mo_{0.04}O_2$(B)

O2*p*轨道所处的能量和态密度决定了材料中氧发生氧化还原的顺序和深度．富锂材料具有独特的Li-O-Li构型，沿Li-O-Li轴方向常产生非杂化O2*p*电子(即非成键O2*p*带)结构，触发阴离子参与电荷补偿[41]．处于未杂化的氧对应的态密度更接近费米能级，更易参与电荷补偿．图6显示了两种体系O2*p*的PDOS．在掺杂Mo体系的PDOS中观察到未杂化的O2*p*电子能量逐渐向较低能量转移，这可以显著提高氧在高压下的稳定性[42]．图7(A)和(B)分别为原始和掺杂体系能带结构示意图．

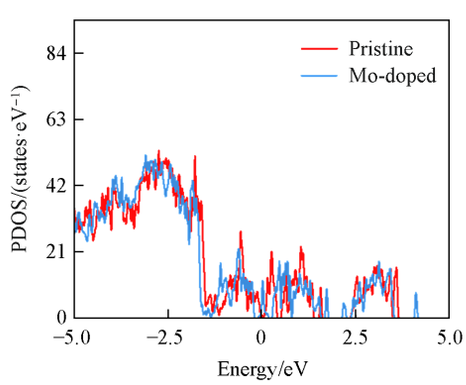


Fig. 6　PDOS of O2*p* of pristine and Mo-doped systems

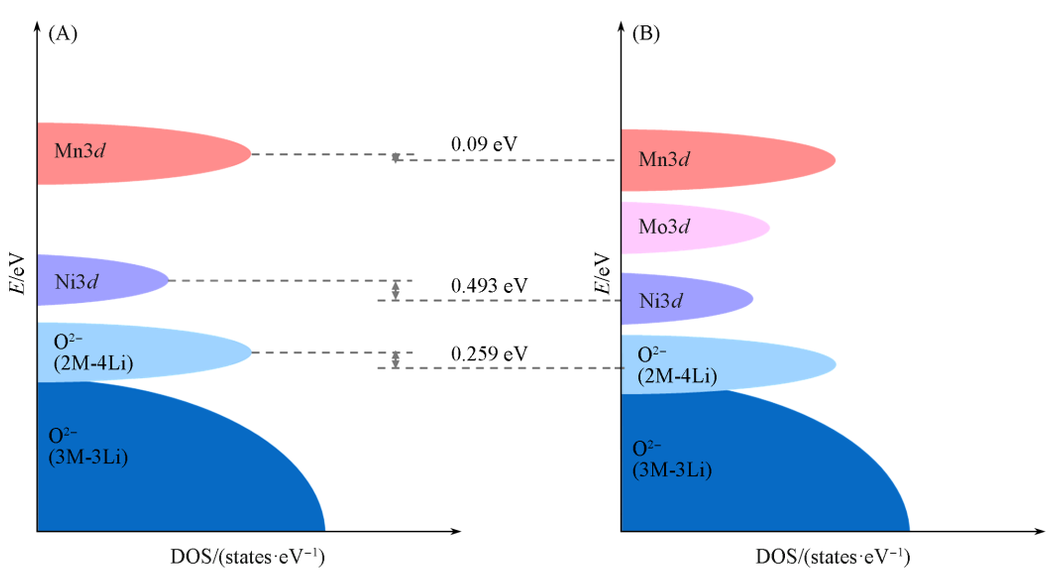


Fig. 7　Schematic illustration of the energy band structure of $Li_{1.2}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2$(A) and $Li_{1.2}Mn_{0.56}Ni_{0.2}Mo_{0.04}O_2$(B)

对于评估析氧反应发生的难易程度，氧空位形成能是合适的方法．为了验证掺杂对结构稳定性的修饰作用，揭示氧气释放的潜在机制，计算对比了空位形成能(E_f)．一般来说，E_f值越低，氧气的提取过程越容易，而E_f值为负，则表示氧气的自发释放．对于层状正极材料，氧气释放反应可表示为

$$E_f = E(Li_{32}Mn_{16}Ni_6O_1) + \frac{1}{2}E(O_2) - E(Li_{32}Mn_{16}Ni_6O_2) \quad (1)$$

$$E_f = E(Li_{32}Mn_{15}Mo_1Ni_6O_1) + \frac{1}{2}E(O_2) - E(Li_{32}Mn_{15}Mo_1Ni_6O_2) \quad (2)$$

式中：E(eV)为体系能量．计算出的O_2能量需要加上−1.36 eV的校正值[43]．探究了Mo的掺杂对晶格氧的影响(图8)．考虑到不同的氧配位环境，分别选择了第一配位(I，II，III，IV)与第二配位(V，VI，VII)共7个位点作为氧空位进行计算(与Mo直接键合的氧原子为第一配位；与Mo次键合的氧原子为第二配位)，对应空位形成能列于表2．空位形成能随位点的不同而变化，但明显对比出，无论是第一配位还是第二配位，Mo掺杂体系氧空位形成能均高于原始体系，表明掺杂样品中氧空位的形成与随后的气体释放可以被有效抑制．因此，验证了Mo掺杂也使氧具有更好的稳定性．

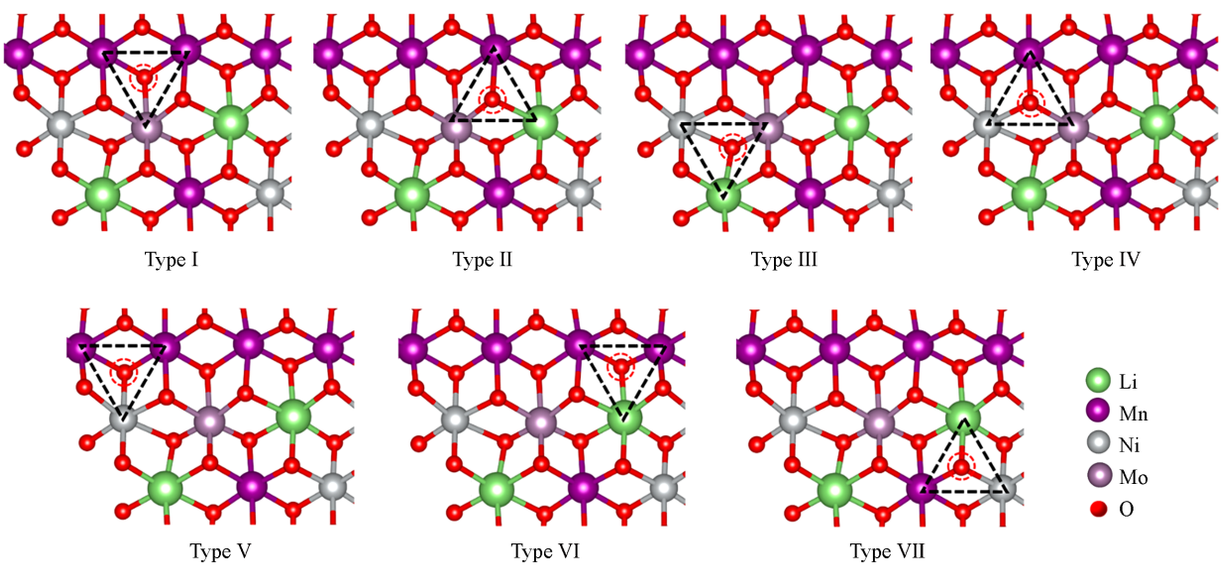


Fig. 8　Sites of the oxygen vacancy of types Ⅰ—Ⅶ

Table 2　Oxygen vacancy formation energy corresponding to different oxygen vacancy sites*

Oxygen vacancy	E_f(Pristine)/eV	E_f(Mo-doped)/eV	Oxygen vacancy	E_f(Pristine)/eV	E_f(Mo-doped)/eV
Ⅰ	2.40	3.51	Ⅴ	1.83	3.51
Ⅱ	1.55	2.12	Ⅵ	1.95	2.12
Ⅲ	0.85	2.41	Ⅶ	0.95	1.52
Ⅳ	1.75	2.83			

* $E_f = E(Li_{32}Mn_{16-x}Mo_xNi_6O_1) + \frac{1}{2}E(O_2) - E(Li_{32}Mn_{16-x}Mo_xNi_6O_2)$.

锂离子在高电压下脱锂后，电荷分布与材料中的氧释放行为密切相关．为了对比脱锂前后氧的稳定性与氧化还原行为，将$Li_{1.2-x}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2$与$Li_{1.2-x}Mn_{0.56}Ni_{0.2}Mo_{0.04}O_2$的初始态与脱锂态的PDOS进行对比($x$=0为初始态，$x$=1.2为脱锂态)，对掺杂位置周围氧原子的PDOS电子结构进行了更具体的分析．从图9(A)和(B)可见，x=1.2时，即脱锂后，态密度向高能量方向移动(箭头方向)，氧原子在费米能级以上的电子态增加，说明氧原子在充电过程中失去电子，参与了电荷补偿．但值得注意的是，相比原始体系，改性体系移动的幅度较小，氧的PDOS变化不大．上述结果表明，Mo掺杂一定程度上减缓了氧失去电子的程度[44]．

为了验证PDOS分析得到的结论，从电荷角度进一步理解氧的氧化还原行为，利用Bader电荷分析$Li_{1.2-x}Mn_{0.6}Ni_{0.2}O_2$与$Li_{1.2-x}Mn_{0.56}Ni_{0.2}Mo_{0.04}O_2$脱锂前后氧的电荷转移($x$=0为初始态，$x$=1.2为完全脱锂

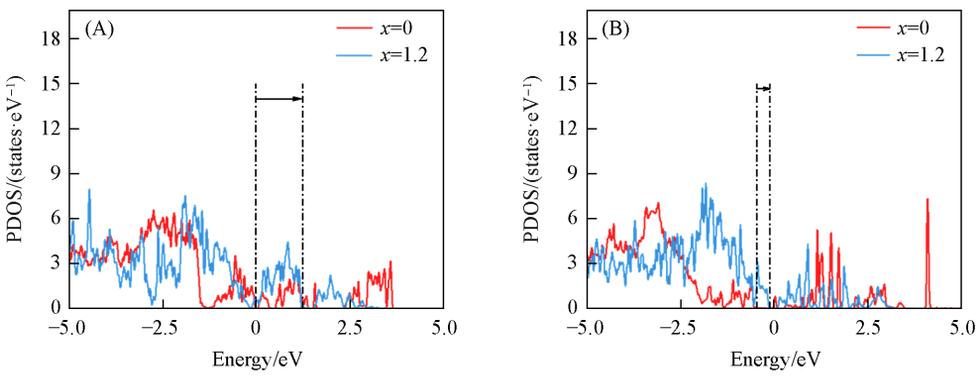


Fig. 9　PDOS of O atoms in MnO_6(A) and MoO_6(B) of the initial state and fully delithiated state

态). 图10为脱锂前后氧的Bader电荷量化图. x=1.2时氧原子Bader电荷的减少说明氧在脱锂过程中失去电子, 参加了氧化还原反应. 相比原始体系, Mo掺杂提高了体系在x=0与x=1.2时的Bader电荷. 即, 脱锂前后, Mo的掺杂均提高了氧原子的电荷占有. 值得注意的是, 原始体系在脱锂前后Bader电荷变化量为0.51 e, 而Mo掺杂将电荷变化量降低了0.11 e, 表明氧原子的电荷亏损量有所减少, 改善了氧的失电子行为. 对MO_6中O2p的PDOS进行了积分, 原始体系在脱锂前积分值为20.71, 脱锂后为19.68, 电荷变化量为1.03 e; Mo掺杂体系在脱锂前积分值为20.75, 脱锂后为20.04, 电荷变化量为0.71 e. 该数据表明Mo掺杂降低了氧原子在脱锂前后的亏损量, 与Bader电荷分析一致. 以上结果表明, 由于Mo的掺杂, 氧析出在一定程度上被抑制, 与PDOS分析一致. 当结构中掺杂Mo时, 在高电荷状态下, 氧层中电子密度的损失明显受到抑制. 由于氧气释放与材料中氧原子的电荷缺失密切相关, 综合以上研究, Mo的掺杂有利于抑制氧气释放, 防止循环过程中结构的降解, 因此, 在充电到高电位时增强了材料的结构稳定性.

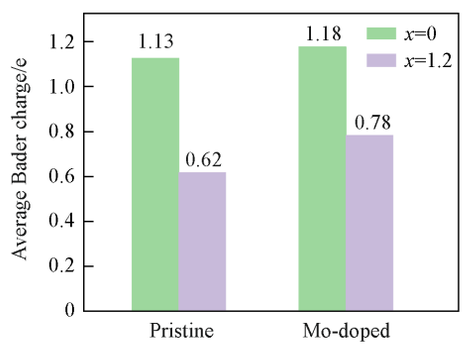


Fig. 10　Changes in the Bader charge of O around the doped position before and after delithiation

根据Gao等[28]的研究, 过渡金属原子发生电子转移时, Mo^{4+}可能被氧化成Mo^{6+}. 因此, 为了观察Mo是否随着锂的脱出而贡献电子, 分析了$Li_{1.2}Mn_{0.56}Ni_{0.2}Mo_{0.04}O_2$和$Mn_{0.56}Ni_{0.2}Mo_{0.04}O_2$之间的差分电荷密度(图11), 可见, Mo离子在锂提取过程中提供电子补偿电荷[30], 其氧化还原会在一定程度上减少氧上的电子空穴, 表明Mo的掺杂能够稳定氧. 电荷密度差($\Delta\rho$)定义如下:

$$\Delta\rho=\rho(Li_{1.2}Mn_{0.56}Ni_{0.2}Mo_{0.04}O_2)-\rho(Mn_{0.56}Ni_{0.2}Mo_{0.04}O_2) \quad (3)$$

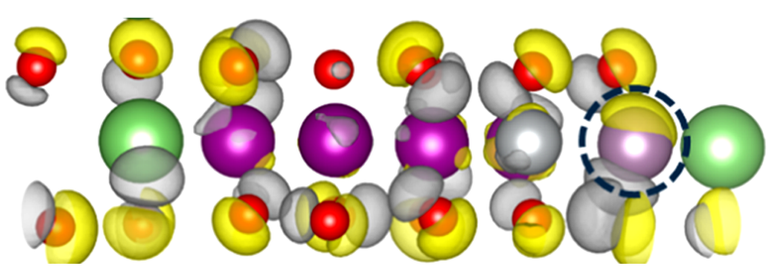


Fig. 11　Charge density differences between $Li_{1.2}Mn_{0.56}Ni_{0.2}Mo_{0.04}O_2$ and $Mn_{0.56}Ni_{0.2}Mo_{0.04}O_2$

The isosurface level is 0.2, yellow and gray represent charge accumulation and loss, respectively.

2.4　Li迁移速率

由于锂离子在电极材料中的迁移速率是锂离子电池倍率性能的关键方面, 因此, 研究锂离子迁移势垒至关重要. 另外, 在富锂锰基正极材料中, 迁移路径周围氧层之间的间距也是影响锂离子运动

的重要因素. Ceder等[45]预测锂离子迁移势垒随锂离子层距离的变化而发生很大变化，当锂离子层距离变化4%时，其变化幅度超过200%. 因此，迁移Li离子的Li层距离应主要考虑为Li运动的限制因素. 通过过渡态计算锂离子通过不同路径时晶体结构的能量随位置的变化. 为了研究锂离子的迁移，通过从体系中去除一个锂原子来构建单空位模型. 位点1和2是距离掺杂原子最近的位点，3和4是距离掺杂原子最远的位点. 另外，Li层距离定义为沿轴向迁移Li离子附近的上下O离子之间的平均距离[46].

随着结构的松弛与晶胞体积的变大，锂离子的扩散通道也会增大. 根据晶胞体积变化的分析，由于Mo的掺杂使得晶胞体积明显增大，因此，Mo掺杂可以降低锂离子动态扩散的活化能，这对于材料的锂离子输运与速率性能至关重要. 对于锂离子在体系中的扩散，图12显示了3种扩散路径及各路径对应的锂离子扩散势垒，由此可知，Mo掺杂的3条路径迁移势垒均降低. 锂离子通常被认为沿着扩散势垒较小的路径迁移，所以2-3路径是最优的锂离子迁移路径. 因此，Mo的掺杂使锂离子扩散速率提升[29]. 通常，迁移势垒与迁移通道的大小有关，以动态锂的层间距来表示(表3). 对于Mo掺杂体系，锂层间距为0.2631 nm，略大于原始体系的0.2619 nm(锂层间距定义为迁移锂附近上下氧原子之间沿c轴的平均距离). 因此，可以解释掺杂导致的锂离子扩散速率提升. Geng等[47]的电化学阻抗谱(EIS)拟合数据表明，Mo掺杂使体系的纯欧姆电阻(R_s)，表面膜电阻(R_{sf})和电荷转移电阻(R_{ct})值有所降低，且锂离子扩散系数(D_{Li+})明显升高，Mo掺杂后Li^+扩散动力学性能显著提高，与本文结果一致.

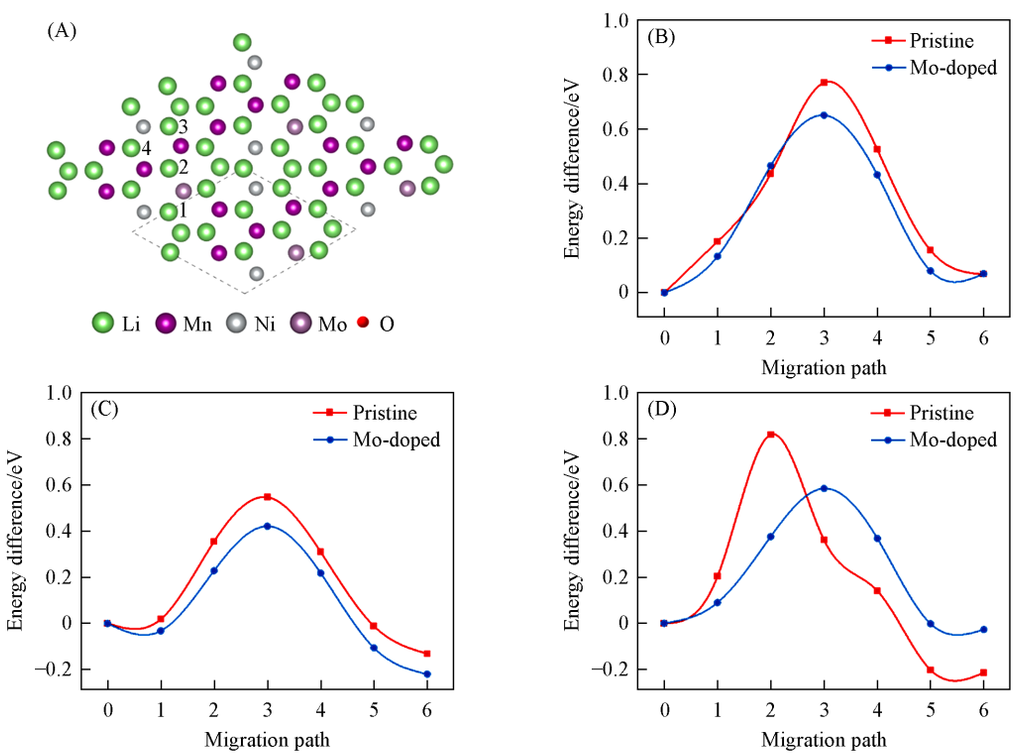


Fig. 12 Migration paths of Li(A) and migration energy barriers(B—D) of $Li_{1.2}Mn_{0.56}Ni_{0.2}Mo_{0.04}O_2$
Path: (B) 1-2; (C) 2-3; (D) 3-4.

Table 3 Li slab distance($d_{o—o}$) of the corresponding path and the activation barrier(E_a) of pristine and Mo-doped systems

Sample	Path	$d_{O—O}$/nm	E_a/eV	Sample	Path	$d_{O—O}$/nm	E_a/eV
Pristine	1-2	0.2619	0.77	Mo-doped	1-2	0.2631	0.65
	2-3	0.2619	0.55		2-3	0.2631	0.42
	3-4	0.2619	0.82		3-4	0.2631	0.58

3 结　论

为了解决氧气释放引起的容量衰减问题，利用基于密度泛函理论的第一性原理计算，探究了富锂正极材料中Mo取代锰离子策略的潜在机理．通过态密度、Bader电荷、氧空位形成能和过渡态等计算对改性效果进行评价．通过对整体DFT结果的对比，发现更强的Mo—O键稳定了晶格氧，且Mo的掺杂能够降低锂离子扩散能垒，提高其迁移率．在循环过程中Mo能够参与电荷补偿，提供额外电子．此外，循环前后与掺杂原子结合的6个氧原子的平均电荷密度受衰减的影响相对较小，并且在未掺杂的体系中仍然高于与锰离子结合的氧原子的平均电荷密度．本研究从原子水平分析了富锂正极材料的掺杂行为，为富锂锰基正极材料的改性提供了机理上的深层理解．

参　考　文　献

[1] Chen H., Hu Q., Huang Z., Wang Z., Guo H., Li X., *Ceram. Int.*, **2016**, *42*(1), 263—269
[2] He Z., Wang Z., Chen H., Huang Z., Li X., Guo H., Wang R., *J. Power Sources*, **2015**, *299*, 334—341
[3] Liu Y., Wang Q. L., Xing Q. W., Tian C. G., Yan Y. S., Ming R. D., Ai C., *Ionics*, **2015**, *21*(10), 2725—2733
[4] Luo K., Roberts M. R., Hao R., Guerrini N., Pickup D.M., Liu Y. S., Edström K., Guo J., Chadwick A. V., Duda L. C., Bruce P. G., *Nature Chem.*, **2016**, *8*(7), 684—691
[5] Armstrong A. R., Holzapfel M., Novák P., Johnson C. S., Kang S. H., Thackeray M. M., Bruce P. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*(26), 8694—8698
[6] Yu D. Y. W., Yanagida K., Kato Y., Nakamura H., *J. Electrochem. Soc.*, **2009**, *156*(6), A417
[7] Li B., Xia D., *Adv. Mater.*, **2017**, *29*(48), 1701054
[8] Cui S. L., Gao M. Y., Li G. R., Gao X. P., *Adv. Energy Mater.*, **2022**, *12*(4), 2003885
[9] Zhuo H., Zhang A., Huang X., Wang J., Zhuang W., *Inorg. Chem. Frontiers*, **2021**, *8*(21), 4590—4609
[10] He W., Guo W., Wu H., Lin L., Liu Q., Han X., Xie Q., Liu P., Zheng H., Wang L., Yu X., Peng D. L., *Adv. Mater.*, **2021**, *33*(50), 2005937
[11] Yin Z., Zhu H., Huang Y., Luo D., Ren Y., Lan S., Liu Q., *J. Mater. Chem. A*, **2022**, *10*(37), 19387—19411
[12] Mondal S., Zhang Z., Islam A. N. M. N., Andrawis R., Gamage S., Aghamiri N. A., Wang Q., Zhou H., Rodolakis F., Tran R., Kaur J., Chen C., Ong S. P., Sengupta A., Abate Y., Roy K., Ramanathan S., *Adv. Intelligent Systems*, **2022**, *4*(10), 2200069
[13] Mondal S., Venkataraman V., *Appl. Phys. Lett.*, **2019**, *114*(17), 173502
[14] Mondal S., Paul T., Ghosh A., Venkataraman V., *IEEE Electron Device Lett.*, **2020**, *41*(5), 717—720
[15] Chen L. D., Zou W., Wu L., Xia F. J., Hu Z. Y., Li Y., Su B. L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2020**, *41*(6), 1329—1336(陈良丹, 邹伟, 吴亮, 夏凡杰, 胡执一, 李昱, 苏宝连. 高等学校化学学报, **2020**, *41*(6), 1329—1336)
[16] Qiu J. X., Jiang Q., Gao Y. K., Peng J. Q., Duan Z. H., Lu X. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2018**, *39*(10), 2238—2244(邱家欣, 江奇, 高艺珂, 彭俊棋, 段志虹, 卢晓英. 高等学校化学学报, **2018**, *39*(10), 2238—2244)
[17] Yang J. Y., Li Y. J., Lu D., Chen Y. F., Sun W. W., Zheng C. M., *Chem. J. Chinese Universities*, **2019**, *40*(7), 1495—1500(杨金戈, 李宇杰, 陆地, 陈宇方, 孙巍巍, 郑春满. 高等学校化学学报, **2019**, *40*(7), 1495—1500)
[18] Jiang W., Zhang C., Feng Y., Wei B., Chen L., Zhang R., Ivey D. G., Wang P., Wei W., *Energy Storage Mater.*, **2020**, *32*, 37—45
[19] Nayak P. K., Grinblat J., Levi M., Levi E., Kim S., Choi J. W., Aurbach D., *Adv. Energy Mater.*, **2016**, *6*(8), 1502398
[20] Ha M., Hajibabaei A., Kim D. Y., Singh A. N., Yun J., Myung C. W., Kim K. S., *Adv. Energy Mater.*, **2022**, *12*(30), 2201497
[21] Choi A., Lim J., Kim H. J., Jung S. C., Lim H. W., Kim H., Kwon M. S., Han Y. K., Oh S. M., Lee K. T., *Adv. Energy Mater.*, **2018**, *8*(11), 1702514
[22] Yu R., Wang X., Fu Y., Wang L., Cai S., Liu M., Lu B., Wang G., Wang D., Ren Q., *J. Mater. Chem. A*, **2016**, *4*(13), 4941—4951
[23] Wang Y., Yu W., Zhao L., Wu A., Li A., Dong X., Huang H., *Electrochimica Acta*, **2023**, *462*, 142664
[24] Nie L., Wang Z., Zhao X., Gao T., Zhang Y., Dong L., Kim F., *Nano Lett.*, **2021**, *21*(19), 8370—8377
[25] Chen J., Zou G., Deng W., Huang Z., Gao X., Liu C., Yin S., Liu H., Deng X., Tian Y., *Adv. Functional Mater.*, **2020**, *30*(46), 2004302
[26] Yu W., Wang Y., Wu A., Li A., Qiu Z., Dong X., Dong C., Huang H., *Green Energy Environment*, **2024**, *9*(1), 138—151
[27] Dong S., Zhou Y., Hai C., Zeng J., Sun Y., Shen Y., Li X., Ren X., Sun C., Zhang G., *J. Power Sources*, **2020**, *462*, 228185
[28] Gao Y., Ma J., Wang X., Lu X., Bai Y., Wang Z., Chen L., *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*(13), 4811—4818
[29] Yan H., Li B., Yu Z., Chu W., Xia D., *J. Phys. Chem. C*, **2017**, *121*(13), 7155—7163
[30] Yan H. J., Li B., Jiang N., Xia D. G., *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2017**, *33*(9), 1781—1788(鄢慧君, 李彪, 蒋宁, 夏定国. 物理化学学报, **2017**, *33*(9), 1781—1788)
[31] Wang Z. Q., Chen Y. C., Ouyang C. Y., *Phys. Lett. A*, **2014**, *378*(32/33), 2449—2452
[32] Li B., Yan H., Ma J., Yu P., Xia D., Huang W., Chu W., Wu Z., *Adv. Functional Mater.*, **2014**, *24*(32), 5112—5118

[33] Dianat A., Seriani N., Bobeth M., Cuniberti G., *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*(32), 9273—9280
[34] Park N. Y., Kim S. B., Kim M. C., Han S. M., Kim D. H., Kim M. S., Sun Y. K., *Adv. Energy Mater.*, **2023**, *13*(34), 2301530
[35] Li Q., Ning D., Wong D., An K., Tang Y., Zhou D., Schuck G., Chen Z., Zhang N., Liu X., *Nature Commun.*, **2022**, *13*(1), 1123
[36] Yu W., Zhao L., Wang Y., Huang H., Zhang S., Li H., Liu X., Dong X., Wu A., Li A., *J. Alloys Compounds*, **2023**, *947*, 169481
[37] Paulus A., Hendrickx M., Mayda S., Batuk M., Reekmans G., Holst M., Elen K., Abakumov A. M., Adriaensens P., Lamoen D., Partoens B., Hadermann J., Van Bael M. K., Hardy A., *ACS Appl. Energy Mater.*, **2023**, *6*(13), 6956—6971
[38] Moradi Z., Heydarinasab A., Pajoum Shariati F., *Int. J. Quantum Chem.*, **2020**, *121*(4), e26458
[39] Yang K., Geng M. M., Ye J., Gao Y. X., Zhong J. J., *Electronic Components Mater.*, **2019**, *38*(3), 7—15(杨凯, 耿萌萌, 叶俊, 高运兴, 钟健健. 电子元件与材料, **2019**, *38*(3), 7—15)
[40] Kong W., Wong D., An K., Zhang J., Chen Z., Schulz C., Xu Z., Liu X., *Adv. Functional Mater.*, **2022**, *32*(31), 2202679
[41] Seo D. H., Lee J., Urban A., Malik R., Kang S., Ceder G., *Nature Chem.*, **2016**, *8*(7), 692—697
[42] Guo W., Zhang Y., Lin L., Liu Y., Fan M., Gao G., Wang S., Sa B., Lin J., Luo Q., Qu B., Wang L., Shi J., Xie Q., Peng D. L., *Small*, **2023**, *19*(21), 2300175
[43] Wang L., Maxisch T., Ceder G., *Chem. Mater.*, **2007**, *19*(3), 543—552
[44] Lai Y., Xie H., Li P., Li B., Zhao A., Luo L., Jiang Z., Fang Y., Chen S., Ai X., *Adv. Mater.*, **2022**, *34*(47), 2206039
[45] Kang K., Ceder G., *Phys. Rev. B*, **2006**, *74*(9), 094105
[46] Ning F., Xu B., Shi J., Wu M., Hu Y., Ouyang C., *J. Phys. Chem. C*, **2016**, *120*(33), 18428—18434
[47] Geng K. Q., Yang M. Q., Meng J. X., Zhou L. F., Wang Y. Q., Dmytro S., Zhang Q., Zhong S. W., Ma Q. X., *Tungsten*, **2022**, *4*(4), 323—335

(Ed.: Y, K, S)