

• 研究论文 •

## Li<sub>x</sub>Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 的态密度计算及电化学性能研究

顾大明<sup>\*a</sup> 谢颖<sup>a,b</sup> 史鹏飞<sup>a</sup> 付宏刚<sup>a,b,c</sup>

(<sup>a</sup> 哈尔滨工业大学应用化学系 哈尔滨 150001)

(<sup>b</sup> 黑龙江大学化学与环境工程学院 哈尔滨 150040)

(<sup>c</sup> 吉林大学理论化学研究所理论与计算化学重点实验室 长春 130023)

**摘要** 为获得综合性能更好的锂离子二次电池正极材料, 分析了 Co 掺杂对 Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub> 电化学性能的影响. 采用密度泛函 DFT 理论对 Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub> 和 Li<sub>x</sub>Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 的平均放电电压和态密度进行了计算. 同时, 用共沉淀法制备了 Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub> 和 Li<sub>x</sub>Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 锂离子二次电池正极材料, 并对其进行了 XRD 结构分析和恒流充放电测试. 实验和计算结果表明: 随锂离子嵌入正极(电池放电), 电池的电压逐渐降低, 材料的态密度峰向低能量方向移动; 与 Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub> 相比, Li<sub>x</sub>Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 的电压平台相对较高(当 0.25 ≤ x ≤ 0.5), 而且在 Li<sup>+</sup> 嵌/脱时, Li<sub>x</sub>Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 的结构变化相对较小; Co 离子的掺入, 减小了 NiO<sub>6</sub> 八面体的畸变度, 使材料的电化学稳定性得以提高. 在钴掺杂镍酸锂体系中, NiO<sub>6</sub> 和 CoO<sub>6</sub> 具有相互的稳定作用.

**关键词** Li<sub>x</sub>Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>; 正极材料; 密度泛函理论; 态密度

## Calculation on Density of States and Electrochemical Performance of Li<sub>x</sub>Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>

GU, Da-Ming<sup>\*a</sup> XIE, Ying<sup>a,b</sup> SHI, Peng-Fei<sup>a</sup> FU, Hong-Gang<sup>a,b,c</sup>

(<sup>a</sup> Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

(<sup>b</sup> School of Chemistry and Environment Engineering, Heilongjiang University, Harbin 150040)

(<sup>c</sup> State Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

**Abstract** In order to improve the overall performance of the Li-ion secondary battery and analyze the effect of Co-doping on the electrochemical performance of Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub> cathode, the average potential and density of states of Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub> and Li<sub>x</sub>Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> cathode materials for lithium battery were calculated under the framework of density functional theory. Meanwhile, the LiNiO<sub>2</sub> and LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> materials were synthesized with coprecipitation method. The microstructure and electrochemical performance of the materials were characterized by XRD and galvanostatic cycling. The results of both of the tests and calculation showed that the potential was descended gradually and the density of states of the materials moved to the direction of low energy when Li ions intercalated the cathode materials (discharge). The average potential of Li<sub>x</sub>Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> was higher than that of Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub> (when 0.25 ≤ x ≤ 0.5), and when the Li ion intercalated/deintercalated the cathode, the change of the structure of LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> was smaller than that of Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub>. The distortion of the NiO<sub>6</sub> octahedral in Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub> was descended and the stability of microstructure of Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub> was heightened when Co was doped into Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub>. CoO<sub>6</sub> and NiO<sub>6</sub> were mutually stabilized in Li<sub>x</sub>Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> material.

**Keywords** Li<sub>x</sub>Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>; cathode; density functional theory; density of state

\* E-mail: gudamig@hit.edu.cn

Received October 27, 2005; revised December 23, 2005; accepted February 21, 2006.

黑龙江省自然科学基金(No. E2004-24)、黑龙江省科技攻关(No. GZ04A307)资助项目.

与目前商业锂离子电池的正极材料  $\text{LiCoO}_2$  (钴酸锂) 相比,  $\text{LiNiO}_2$  的价格低、实际比容量高、对环境友好. 但  $\text{LiNiO}_2$  的充放电循环性能不好, 使其实际应用受到限制. 实验表明, 对  $\text{LiNiO}_2$  进行掺杂改性可提高其循环寿命<sup>[1]</sup>.

近年来, 第一性原理已应用于许多领域<sup>[2,3]</sup>, 为解释一些实验现象提供了理论依据. 但采用理论计算方法研究锂-过渡金属氧化物 ( $\text{LiMO}_2$ ) 的结构和性能的文献还较少. Ken 等<sup>[4]</sup>采用密度泛函理论计算后认为,  $\text{LiNiO}_2$  中的  $\text{Ni}^{\text{III}}-\text{O}$  和  $\text{NiO}_2$  中的  $\text{Ni}^{\text{IV}}-\text{O}$  键长存在较大的差别是其循环性能不好的原因. Aydinol 等<sup>[5]</sup>采用从头算赝势的方法计算了不同金属组成的层状  $\text{LiMO}_2$  正极材料的平均插入电势, 研究了锂离子脱/嵌过程的电荷转移情况和态密度的变化, 认为在  $\text{Li}^+$  离子的嵌/脱过程中, 电荷转移到 O 原子上比转移到金属原子上对电池电压有更重要影响. Islam 等<sup>[6]</sup>采用密度泛函(DFT)方法研究了  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  的层状晶体结构和电子结构, 发现了电池的电压与材料中 Li 含量的关系. 在文献[6]中的计算也表明, 随  $\text{Li}^+$  的脱出,  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  中  $\text{Mn}-\text{O}$  键长相对稳定, 而  $\text{Ni}-\text{O}$  的键长明显缩短. Ven 等<sup>[7]</sup>研究了  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  的稳定性, 给出了不同结构的吉布斯函数随 Li 含量变化的(等温)关系曲线, 同时也计算出了层状结构的相图.

目前人们以掺杂改性为手段改善材料的电化学性能时, 对掺杂离子的选择往往具有随意性或根据经验进行. 从第一性原理入手, 通过理论计算研究材料的电子结构和性能的关系无疑对掺杂离子的选择和缩短实验周期具有重要的意义.

为发挥  $\text{LiCoO}_2$  循环性能好和  $\text{LiNiO}_2$  比容量大的各自优势, 本文采用密度泛函理论研究了  $\text{LiNiO}_2$  和  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  的态密度. 同时采用共沉淀法制备了相应的锂离子电池正极材料, 并进行了表征. 将理论计算和实验结果进行了对比, 讨论了构型、畸变与循环性能之间的关系, 说明了锂离子嵌入对电极材料微观结构的影响.

## 1 实验

### 1.1 正极材料的制备

用共沉淀法<sup>[8]</sup>制备了  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  和  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  活性物质, 用其做正极, 金属锂做负极、聚丙烯微孔膜做隔膜, 电解液为  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{LiPF}_6$ , 组装成扣式电池. 采用日本理学电机 D/max-rB 旋转阳极 X 射线衍射仪对所制备的材料进行结构分析; 并对实验电池进行恒流 ( $0.2 \text{ C}$ ,  $4.2\sim 3.0 \text{ V}$ , vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) 充放电测试.

### 1.2 正极材料的晶体结构

图 1 为  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  的 XRD 谱图.

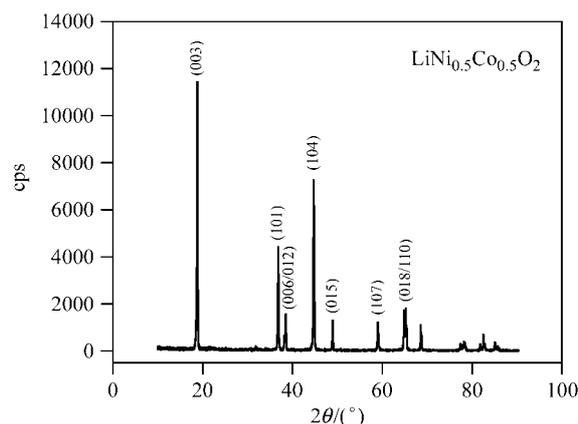


图 1  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  的 XRD 图

Figure 1 XRD patterns of the  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$

由图 1 可以看出,  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  的 XRD 衍射峰谱图的位置与  $\text{LiNiO}_2$  的标准图谱 (09-0063) 相同, 说明 Co 已经进入  $\text{LiNiO}_2$  的晶格, 形成了固溶体, 并且没有杂相产生.

### 1.3 电池的放电电压

电池的放电电压曲线如图 2 所示.

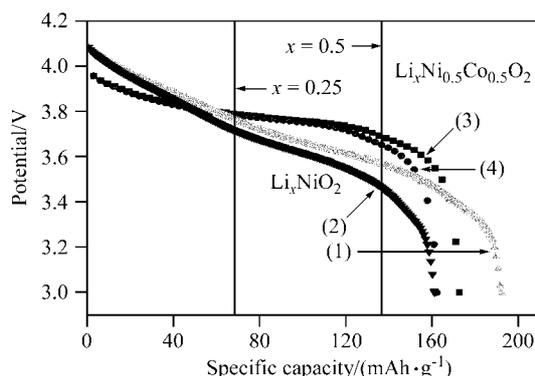


图 2 两种样品的放电曲线

Figure 2 The discharge curves of the two cathodes

图 2 中, (1), (2) 所指的曲线为  $\text{LiNiO}_2$  的首次和第 50 次放电曲线, 比容量分别为  $192.2$  和  $161.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 50 循环后容量保持率为  $83.9\%$ ; (3), (4) 为  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  的首次和第 50 次放电曲线, 比容量分别为  $172.0$  和  $162.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 50 循环后容量保持率为  $94.2\%$ . 相比之下,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  具有更好的循环性能. 同时可以看出, 电池放电至  $x=0.25\sim 0.5$  时,  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  具有较高的放电电压(平台).

## 2 平均电压及态密度计算

### 2.1 计算模型和计算方法

$\text{LiNiO}_2$  是具有  $R\bar{3}m$  构型的层状结构晶体, Li, Ni 和

O 分别占据 3a, 3b 和 6c 位<sup>[9]</sup>. 晶格参数为  $a=b=0.2872$  nm,  $c=1.4178$  nm. 为了进行掺杂计算, 需要构建超胞, 本文采用了  $R\bar{3}m$  点群的原胞进行构建, 在三维方向上应用上周期边界条件来模拟层状结构的晶体.

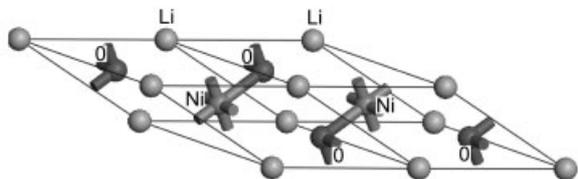
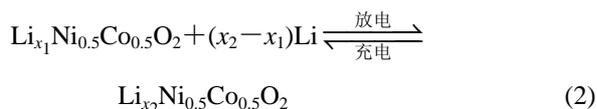
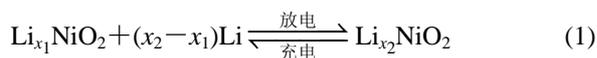


图3  $\text{LiNiO}_2$  六面体超胞( $2 \times 1 \times 1$ )

Figure 3 Hexahedron supercell model of  $\text{LiNiO}_2$

在锂离子脱嵌过程中,  $\text{LiNiO}_2$  依次向  $\text{Li}_{0.5}\text{NiO}_2$  和  $\text{NiO}_2$  转变. Co 原子取代部分 Ni 原子以后形成  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ , 在脱嵌过程中依次形成  $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  和  $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  结构. 电池正极反应式如下:



电池的电压取决于两个电极之间的化学势:

$$V(x) = -\frac{\mu_{\text{Li}}^{\text{Cathode}}(x) - \mu_{\text{Li}}^{\text{Anode}}}{zF} = -\frac{\int_{x_1}^{x_2} \mu_{\text{Li}}^{\text{Cathode}}(x) - \mu_{\text{Li}}^0 dx}{(x_2 - x_1)F} = -\frac{\Delta G_{\text{r}}}{(x_2 - x_1)F} \quad (3)$$

因室温下材料的熵变和体积效应可以忽略, 所以  $\Delta G_{\text{r}} (= \Delta E_{\text{r}} + P\Delta V_{\text{r}} - T\Delta S_{\text{r}})$  可以近似用 0 K 时体系的内能变化来近似表示. 所以电池的电压可以用总能的变化 ( $\Delta E_{\text{r}}$ ) 近似表示<sup>[5]</sup>:

$$V(\bar{x}) = -\frac{\Delta G_{\text{r}}}{(x_2 - x_1)F} = -\frac{[E(x_2) - E(x_1)] - [(x_2 - x_1)E(\text{Li})]}{(x_2 - x_1)F} \quad (4)$$

式(3)和式(4)中的  $F$  为法拉第电解常数,  $x_2 > x_1$ ,  $\bar{x} = (x_1 + x_2)/2$ . 通过总能计算得到的电池电压是 Li 组分介于  $x_1$ ,  $x_2$  之间的一个平均值.

要计算电压随 Li 含量的变化曲线需要构建一个很大的超胞, 使得计算量显著增加, 所以本文仅计算 Li 含量发生变化时电池电压变化的一个简单趋势. 采用 BFGS 算法对  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  和  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  ( $x=1.0, 0.5, 0$ )

的晶格常数和原子坐标位置进行了优化, 并对它们的电子结构进行了计算. 所有计算都是在密度泛函的理论框架下进行, 对交换-相关泛函采用了带自旋极化的广义梯度近似(GGA-PW91)方法进行处理. 在计算中使用了平面波基组和超软赝势的方法, 其中平面波基组的截断半径为 300.0 eV, 而用于构建赝势的电子组态分别为:  $\text{Li}(1s^2 2s^1)$ ,  $\text{O}(2s^2 2p^4)$ ,  $\text{Ni}(4s^2 3d^8)$ ,  $\text{Co}(4s^2 3d^7)$ . 对布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack 方法取样, 并使用了  $4 \times 8 \times 8$  的 K 点集, 电子弛豫采用自洽密度混合方法实现, 对总能采用有限基组校正来弥补晶胞维数变化时平面波基组的缺陷, 自洽场容差设为  $2.0 \times 10^{-5}$ .

## 2.2 计算结果与讨论

### 2.2.1 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 和 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 平均电压计算

$\text{Li}_x\text{NiO}_2$  和  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  电池的理论计算电压值参见表 1.

表1  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  和  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  平均电压计算值

Table 1 Average voltage of  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  and  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  from calculation

Li 含量(x)	$\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 平均电压/V	$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 平均电压/V
0.25	3.95	4.32
0.5	3.57	3.62
0.75	3.20	2.93

由表 1 中数据可以看出: 放电时, 随着锂离子嵌入正极,  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  和  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  电池的电压值逐渐降低. 在锂含量  $0.25 \leq x \leq 0.5$  时(主要放电平台区间),  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  的电压高于  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  的电压, 这与实验结果(图 2)一致. 这说明部分 Ni 原子被 Co 替代以后, 提高了电池的放电平台. 另外, 在忽略材料的熵变和体积效应时, 材料的电压 ( $V$ ) 与材料的总能变化 ( $-\Delta E$ ) 成正比(参见公式 3), 所以表 1 中电池的平均电压随 Li 含量的变化关系也反映了材料总能的变化情况: 随着锂离子嵌入正极, 体系的总能逐渐降低.

### 2.2.2 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 和 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ ( $x=0, 1$ ) 的态密度

图 4 所示为  $\text{LiNiO}_2$  和  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  中 Li(2s) 轨道的态密度. 从中可以看出: Li(2s) 轨道绝大部分在 Fermi 能级之上, 故 Li(2s) 轨道上基本没有电子填充(即锂在层状结构中是以离子的形式存在). 所以锂离子嵌入伴随着电子在体系的能带上进行填充, 能带和总态密度峰的位置要发生相应的变化.

图 5, 图 6 所示分别为  $\text{LiNiO}_2$  和  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  的锂离子在脱/嵌前后的总态密度(TDOS)的变化情况. 从中可以看出: Fermi 能级之上(右)的峰为 Ni, Co 原子的 3d- $e_g$  轨道所形成, Fermi 能级下(左)的峰主要是由 O(2p)

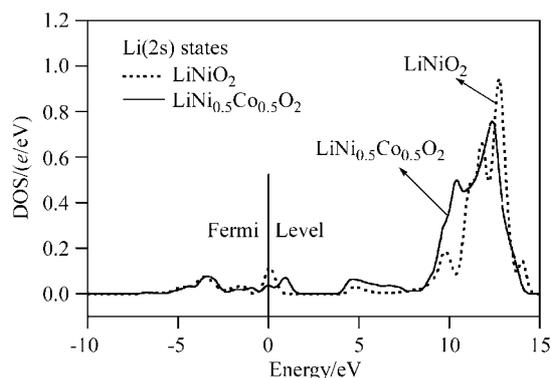
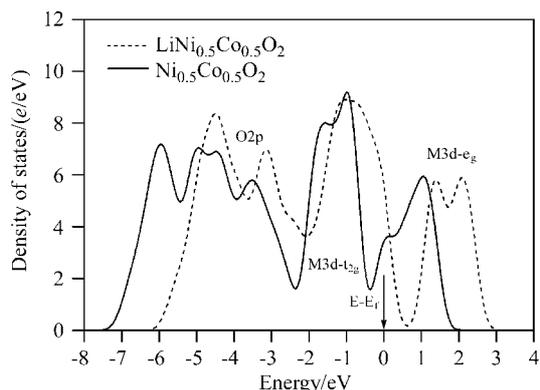
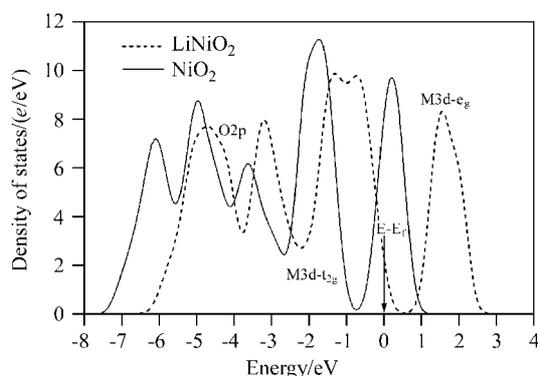


图4 Li(2s)轨道的态密度

Figure 4 Density of state for Li(2s) orbital

图6 LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 的 TDOSFigure 6 TDOS of LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> and Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>图5 LiNiO<sub>2</sub>, NiO<sub>2</sub> 的 TDOSFigure 5 TDOS of LiNiO<sub>2</sub> and NiO<sub>2</sub>

轨道和 Ni, Co 原子的 3d-t<sub>2g</sub> 轨道形成的. 从计算结果(图 5, 图 6)可知, Li<sup>+</sup> 嵌入晶格后, 金属原子(M)的 3d-e<sub>g</sub> 态向低能方向发生了移动, 但 Li<sub>x</sub>Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 的 3d-t<sub>2g</sub> 态变化相对小一些, 这是由于 Li 离子嵌入后带来的额外电子在 Co 的 3d-t<sub>2g</sub> 轨道上(而不是 3d-e<sub>g</sub> 轨道)填充的结果.

### 2.2.3 Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub> 和 Li<sub>x</sub>Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 的键长

Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub> 和 Li<sub>x</sub>Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 的键长及总电子自旋密度 (TESD) 的计算结果如表 2 和表 3 所示. 表中, 分别用 M—O<sup>1</sup>, M—O<sup>2</sup>, M—O<sup>3</sup> 表示 MO<sub>6</sub> 八面体中不同方向上过过渡金属与氧原子之间的键长.

由表 2 数据可知: Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub> 系统中, Ni—O(NiO<sub>2</sub>) 的最大键长之间的差值为 0.0001 nm, 随着 Li<sup>+</sup> 的嵌入,

表2 Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub> 的键长及总自旋密度Table 2 Bond length and TESD of Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub>

	NiO <sub>2</sub>		Li <sub>0.5</sub> NiO <sub>2</sub>		LiNiO <sub>2</sub>	
	Ni <sup>1</sup>	Ni <sup>2</sup>	Ni <sup>1</sup>	Ni <sup>2</sup>	Ni <sup>1</sup>	Ni <sup>2</sup>
M—O <sup>1</sup>	0.1906	0.1908	0.1915	0.1925	0.2062	0.1969
M—O <sup>2</sup>	0.1907	0.1908	0.1902	0.2043	0.945	0.1941
M—O <sup>3</sup>	0.1906	0.1907	0.1942	0.1914	0.1959	0.2058
Δ <sub>max</sub> bond length	0.0001	0.0001	0.0040	0.0129	0.0117	0.0117
Ni—Ni bond	0.2868		—		0.2842	
Total spin density (e)	2.0776		0.9429		1.936 × 10 <sup>-5</sup>	

表3 Li<sub>x</sub>Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 的键长及自旋电子密度Table 3 Bond length and TESD of Li<sub>x</sub>Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>

	Ni <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>		Li <sub>0.5</sub> Ni <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>		LiNi <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	
	Ni—O	Co—O	Ni—O	Co—O	Ni—O	Co—O
M—O <sup>1</sup>	0.1939	0.1939	0.1889	0.1964	0.1961	0.1951
M—O <sup>2</sup>	0.1940	0.1937	0.1948	0.1935	0.1902	0.1952
M—O <sup>3</sup>	0.1939	0.1941	0.1879	0.1946	0.1961	0.974
Δ <sub>max</sub> bond length	0.0001	0.0004	0.0069	0.0029	0.0059	0.0023
Ni—Co bond	0.287		—		0.285	
Total spin density (e)	1.0784		4.66 × 10 <sup>-5</sup>		1.1736	

$\text{Li}_x\text{NiO}_2$  中 Ni—O 的最大键长差增至 0.0117 nm; 而由表 3 数据可知: 随  $\text{Li}^+$  的嵌入,  $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  的键长差仅从 0.0004 nm 变到  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  的 0.0059 nm. 值得注意的是  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  中 Ni—O 的最大键长差(0.0059 nm)远小于相应的  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  中 Ni—O 的键长差(0.0117 nm). 这说明 Co 原子的掺入减小了  $\text{NiO}_6$  八面体的畸变程度, 提高了材料结构的稳定性, 所以  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  的循环性能比  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  要好. 这与自旋电子密度的分析<sup>[9]</sup>和态密度分析以及实验结果完全一致.

#### 2.2.4 锂离子嵌入对层状结构的影响

当(放电) $\text{Li}^+$ 嵌入正极时,  $\text{NiO}_2$  和  $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  中相邻的负氧层之间的静电排斥逐渐降低, 这使得系统的能量下降, 总态密度峰向低能方向发生移动. 由表 2, 表 3 中数据可以发现, 随着锂离子的嵌入, 一个明显的变化是  $\text{MO}_6$  八面体中平均键长增加了. 这是由于在  $\text{NiO}_2$  和  $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  层状结构中, 负氧离子层之间是相互排斥的, 随着  $\text{Li}^+$  的嵌入, 负氧离子层要向锂离子(层)靠近, 使 M—O 的平均键长变大. 这虽将导致其  $\sigma$  键的有效重叠减小, 但负氧层之间的斥力大大降低, 总的结果是使系统总的能量降低. 值得注意的是,  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  中八面体键长的变化受锂离子嵌入的影响比  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  要相对小一些, 其结构也相对稳定.

#### 2.2.5 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 中钴和镍的相互稳定作用

从电子结构角度看, 离子的价电子构型为  $(3d-t_{2g})^6$  时, 其畸变要小于构型为  $(3d-t_{2g})^5$  或  $(3d-t_{2g})^6(3d-e_g)^1$  的. 而在一个较为复杂的体系中,  $(3d-t_{2g})^6$  构型对系统的微观结构具有相对的稳定作用.

对  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ , 当(充电状态时) $\text{Li}^+$ 从正极脱出后, 在  $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  中,  $\text{Ni}^{\text{IV}}$  的价电子构型为  $(3d-t_{2g})^6$  而  $\text{Co}^{\text{IV}}$  的价电子构型为  $(3d-t_{2g})^5$ , 此时  $\text{Ni}^{\text{IV}} (3d-t_{2g})^6$  构型对系统具有稳定作用; 而当(放电状态下) $\text{Li}^+$ 嵌入正极时, 在  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  中,  $\text{Ni}^{\text{IV}}$  的价电子构型为  $(3d-t_{2g})^6(3d-e_g)^1$ , 而  $\text{Co}^{\text{IV}}$  的价电子构型为  $(3d-t_{2g})^6$ , 此时,  $\text{Co}^{\text{IV}} (3d-t_{2g})^6$  构型对系统具有稳定作用. 所以在钴掺杂镍酸锂中, 无论是充电还是放电状态, 都有相对稳定的  $(3d-t_{2g})^6$  构型存在, 即其中钴和镍具有相互的稳定作用.

### 3 结论

(1) 随着锂离子嵌入正极, 电池的电压逐渐降低, 掺 Co 后( $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ )电池的放电平台( $x=0.25\sim 0.5$ )比  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  的有所提高.

(2) 放电时,  $\text{LiNiO}_2$  和  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  的总态密度峰都向低能方向移动, 体系总量降低.  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  的  $3d-t_{2g}$  态受锂离子嵌入的影响相对较小, 说明  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  的微观结构相对比较稳定.

(3) 锂离子嵌入正极, 缓和了负氧离子层之间的排斥作用, 使得体系总能降低.

(4) 钴掺杂镍酸锂中, 钴和镍有相互的稳定作用.

### References

- Kim, J.; Amine, K. *J. Power Sources* **2002**, *104*, 33.
- Li, J.; Ma, Z.-F.; Liu, X.-Q.; Yao, H.-Q. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*(10), 903 (in Chinese).  
(黎军, 马正飞, 刘晓勤, 姚虎卿, 化学学报, **2005**, *63*(10), 903.)
- Zhao, Y.-X.; Cui, M.-Z.; Tang, X.-Z.; Wang, S.-G. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*(14), 1257 (in Chinese).  
(赵一新, 崔孟忠, 唐小真, 王曙光, 化学学报, **2005**, *63*(14), 1257.)
- Ken, S.; Yoshinori, K.; Sriichi, T.; Momoji, K.; Akira, M. *Appl. Surf. Sci.* **2002**, *189*, 313.
- Aydinol, M. K.; Kohan, A. F.; Ceder, G.; Cho, K.; Joannopoulos, J. *Phys. Rev. B* **1997**, *56*(3), 1354.
- Islam, M. S.; Davies, R. A.; Gale, J. D.; Gale, J. D. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4280.
- Ven, A. V.; Aydinol, M. K.; Ceder, G.; Kresse, G.; Hafner, J. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*(6), 2975.
- Gu, D. M.; Shi, P. F.; Song, Z. Y.; Zhang, D. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2005**, *21*(5), 725 (in Chinese).  
(顾大明, 史鹏飞, 宋振业, 张鼎, 无机化学学报, **2005**, *21*(5), 725.)
- Gu, D. M.; Xie, Y.; Shi, P. F.; Fu, H. G. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2006**, *22*(4), 696 (in Chinese).  
(顾大明, 谢颖, 史鹏飞, 付洪刚, 无机化学学报, **2006**, *22*(4), 696.)

(A0510273 YANG, X.; ZHENG, G. C.)