

锂离子二次电池正极材料镍酸锂的量子化学研究

何希兵 其 鲁 王银杰 王祥云*

(北京大学化学与分子工程学院应用化学研究所, 北京 100871)

利用周期性体系的 Hartree-Fock 方法计算了以 $\text{LiCo}_2/\text{LiNiO}_2$ 锂离子二次电池的平均电压, 结果与实验值相差 +15%。计算表明, NiO_2 中嵌入一个 Li 原子变成 LiNiO_2 后, 负电荷主要从 Li 转移到 O 上, 转移到 Ni 上的负电荷仅约 20%, 讨论了其对 Jahn-Tell 效应的影响。以 $\text{Li}_{0.5}\text{NiO}_2$ 作为嵌锂中间物的代表, 研究了锂离子的可能迁移路径。通过对 NiO_2 和 LiNiO_2 的电子态密度的计算, 研究了 NiO_2 在嵌锂过程中的能带变化及其对电极的电化学性质的影响。

关键词: 镍酸锂 从头计算 开路电压 迁移 能带
分类号: 0614. 111 0614. 81+3 0614. 12+1

0 引言

锂离子二次电池是指分别用两个能可逆地嵌入与脱出锂离子的化合物作为正负极构成的二次电池。电池充电时, 锂离子从正极中脱出, 嵌入负极。放电时锂离子从负极中脱出, 嵌入正极。在两级间安置电解液和隔膜, 作为锂离子迁移的介质。

负极材料一般选择电位尽可能接近锂电位的、能让锂离子嵌入和脱出的物质, 如金属锂、炭素材料(主要有焦炭和石墨)和一些金属氧化物等。

正极材料则选择相对锂而言电位高于 3.5V 且在空气中稳定的嵌锂过渡金属氧化物, 如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiVO_2 及 LiMn_2O_4 等。

最早用于商品化的锂离子二次电池中的正极为 LiCoO_2 ^[1]。其二维层状结构属于 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型, 适合锂离子嵌入和脱出。该化合物工作电压高, 电化学性质稳定, 制备相对简单, 在循环充、放电过程中有良好的可逆性。但是 LiCoO_2 的实际容量只有理论容量的 50% ~ 60%, 放电后在 200℃ 高温时易分解, 而且 Co 的储量有限, 价格昂贵。因此, 虽然 LiCoO_2 在今后短期内仍将是锂电池正极材料市场的主流产品, 但它的这些缺点促使人们寻找其它的正极材料来代替它。

镍和钴的性质相近, 价格比钴低, 而且世界上已

探明镍的可采储量约为钴的 14.5 倍。 LiNiO_2 是继 LiCoO_2 后研究较多的层状化合物^[2, 3]。 LiNiO_2 的理论比容量为 $275\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 实际容量已达 $190 \sim 210\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; 工作电压范围为 2.5 ~ 4.2V, 对环境污染的影响小于钴。因此, 镍酸锂被认为是最有前途的锂离子电池正极材料之一。

完全符合计量比的 LiNiO_2 的制备比较困难。1954 年 Dyer 等人首次合成出 LiNiO_2 ^[4]。 LiNiO_2 具有类似于 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 构型的层状结构。在 LiNiO_2 中, O 原子采取立方密堆积, Li 和 Ni 原子交替分层占据其中的八面体空隙, 属于空间群 $R\bar{3}m$, 其中 Li 原子占据 3a 位, Ni 原子占据 3b 位, O 占据 6c 位。

由于合成条件的不同, 这种化合物的晶胞参数略有不同。

LiNiO_2 在高温处理下容易降解成 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$, 在 Li 的位置上有阳离子的无序分布^[5, 6]。 LiNiO_2 的化学计量关系影响到它的物理性质, 尤其是磁性对阳离子的分布非常敏感。计量比不好, 也使 LiNiO_2 正极的充放电性能显著衰减。

在脱锂过程中, $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ ($x \geq 0$) 基本保持 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构, 直到最终产物 NiO_2 。Ohzuku 等人^[7]把 Li_xNiO_2 中 x 的值降低到 0.067, 发现 $R\bar{3}m$ 结构依然被保持。后来 Amatucci 等人^[8]再次验证了 NiO_2 的 $R\bar{3}m$ 结构。

收稿日期: 2002-11-25。收修改稿日期: 2003-04-24。

* 通讯联系人。E-mail: xywang@pku.edu.cn

第一作者: 何希兵, 男, 27 岁, 硕士研究生; 研究方向: 材料及配位化学。

$\text{Li}_{0.5}\text{NiO}_2$ 在 150°C 以上温度被加热时, 会由层状结构转变为立方尖晶石型的 LiNi_2O_4 ^[9], 属于空间群 $Fd3m$ 。O 取立方紧密堆积, Li 位于 O 的四面体空隙 $8a$ 位, Ni 位于 O 的八面体空隙 $16d$ 位。立方晶胞参数 $a = 804.1\text{pm}$, O 位置参数 $u = 0.2615$ 。

在嵌锂过程中, $\text{Li}_{1+x}\text{NiO}_2$ ($0 \leq x \leq 1.0$) 的最终产物—— Li_2NiO_2 , 其中 O 原子取六方密堆积 (hcp), Li 和 Ni 规则地分别占据四面体和八面体空隙^[10, 11], 空间群 $P3m1$ 。若采用六方晶胞, 则 $a = 309.54(9)\text{pm}$, $c = 507.0(1)\text{pm}$, 晶胞体积 $4.23 \times 10^7 (\text{pm})^3$ 。Ni 在 $1a$ 位, 坐标 (0, 0, 0), Li 和 O 都在 $2d$ 位, 坐标分别为 $(1/3, 2/3, 0.649)$ 和 $(1/3, 2/3, 0.2333)$ 。这种结构类似于 1T-TiS_2 或 CdI_2 , 所以被称为 $1\text{T-Li}_2\text{NiO}_2$ 。加热到 400°C 时, $1\text{T-Li}_2\text{NiO}_2$ 转变为正交相, $a = 374.9\text{pm}$, $b = 278.0\text{pm}$, $c = 903.2\text{pm}$ 。

在锂离子二次电池正极材料的理论化学研究方面, 尖晶石型的 LiMn_2O_4 比较受重视, LiCoO_2 也有关注, 而 LiNiO_2 研究较少。

1997 年 Aydinol 等^[13]用密度泛函理论的局域密度近似 (LDA) 计算了 Li/LiNiO_2 电池的平均开路电压, 同年 Deiss^[14] 等人用 WEIN 95 程序提供的全势能线性化扩增平面波 (LAPW) 程序包计算了 $\text{LiC}_6/\text{LiNiO}_2$ 的平均开路电压, Catti^[15] 用 Hartree-Fock 方法研究了 Li^+ 在 $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ 中的扩散路径。Aydinol 等^[13]研究了 NiO_2 和 LiNO_2 的能带结构。

对于固体体系的量子力学处理远没有对分子体系的量子力学处理来得深入和精确。这是因为, 晶体的空间格子是周期性的, 从中截取出一个单胞, 或者一定大小的原子簇, 都存在边界的处理问题。在截取单胞或原子簇产生的“悬挂键”上人为地添加 H 或者 OH 只是一种补救措施, 必然会带来误差。

CRYSTAL 98^[16]是意大利 Torino 大学理论化学组和英国 Daresbury 实验室材料科学研究组共同研究开发的。CRYSTAL 98 程序包采用周期性的晶体轨道, 将完整的晶体作为计算体系而不仅是计算原子簇。使用 Hartree-Fock 或者 Kohn-Sham 哈密顿量, 真正实现从头计算 (*ab initio*)。该程序能自动处理空间对称性 (230 个空间群、80 个二维平面群、99 个一维群、45 个点群)。

本文用 CRYSTAL 98 程序包计算了镍酸锂-石墨 (锂) 电池 (以下用 $\text{LiC}_6/\text{LiNiO}_2$ 表示) 的平均开路电压, 初步研究了 LiNO_2 晶体中的 Jahn-Teller 效应、

充放电过程中的电荷分布的变化、 Li^+ 离子在 $\text{Li}_{0.5}\text{NiO}_2$ 晶格中扩散的可能途径, 以及 LiNiO_2 和 NiO_2 的能带结构。

1 计算方法

每一个晶体轨道 $\psi_i(\mathbf{r}; \mathbf{k})$ 是布洛赫函数 $\phi_\mu(\mathbf{r}; \mathbf{k})$ 的线性组合。 $\phi_\mu(\mathbf{r}; \mathbf{k})$ 用局域函数 $\varphi_\mu(\mathbf{r})$ (这里指原子轨道 AOs) 调制的平面波来定义。

$$\psi_i(\mathbf{r}; \mathbf{k}) = \sum_{\mu} \alpha_{\mu, i}(\mathbf{k}) \phi_{\mu}(\mathbf{r}; \mathbf{k}) \quad (1)$$

$$\phi_{\mu}(\mathbf{r}; \mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{g}} \varphi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{A}_{\mu} - \mathbf{g}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{g}} \quad (2)$$

$\mathbf{A}_{\mu}$ 是 φ_{μ} 所在的零级参考晶胞里的原子核坐标, $\sum_{\mathbf{g}}$ 是指扩展到所有的格矢 $\mathbf{g}$ 求和。

局域函数表示为一定数量 n_G 的高斯型函数 (GTF) 的线性组合。GTF 的系数 d_j 和指数 α_j 在输入文件中被确定:

$$\varphi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{A}_{\mu} - \mathbf{g}) = \sum_{j=1}^{n_G} d_j G(\alpha_j; \mathbf{r} - \mathbf{A}_{\mu} - \mathbf{g}) \quad (3)$$

为了减少计算电子积分所必需的辅助函数的数量, 加快计算速度, CRYSTAL 98 将亚层 ns 和 np 的 GTF 合并成 sp 亚层, 采用相同的轨道指数 α 。

布洛赫函数的展开系数, $\alpha_{\mu, i}(\mathbf{k})$, 通过解每个倒格矢 $\mathbf{k}$ 的矩阵方程来求得:

$$\mathbf{F}(\mathbf{k}) \mathbf{A}(\mathbf{k}) = \mathbf{S}(\mathbf{k}) \mathbf{A}(\mathbf{k}) \mathbf{E}(\mathbf{k}) \quad (4)$$

在这里, $\mathbf{S}(\mathbf{k})$ 是布洛赫函数的重迭矩阵, $\mathbf{E}(\mathbf{k})$ 是对角能量矩阵, $\mathbf{F}(\mathbf{k})$ 是倒易空间的 Fock 矩阵:

$$\mathbf{F}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{g}} \mathbf{F}^{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{g}} \quad (5)$$

基组的选择是从头计算中非常重要的一步。CRYSTAL 程序包中提供多种全电子基组和有效原子实赝势基组。在本工作中, 在计算 $\text{Li}_{0.5}\text{NiO}_2$ 时使用了 O 和 Ni 的赝势基组 [分别为 Durand-41G 和 HAYWLC-321(41d)G] 外, 其余全都使用全电子基组: Li, 6-1G; C, 6-21G*; O, 8-411G; Ni, 86-411(41d)G。

2 计算结果与讨论

2.1 锂离子电池平均电压的计算

从 $\text{Li}_{x_1}\text{NiO}_2$ 到 $\text{Li}_{x_2}\text{NiO}_2$ ($x_1 \leq x_2$) 的平均电压是

$$\bar{V} = - \frac{\Delta G_r}{(x_2 - x_1)F} \quad (6)$$

下面我们对这个公式进一步简化。

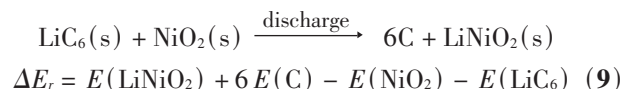
首先, 取 $x_1 = 0$, $x_2 = 1$, 也就是计算正极材料 Li_xNiO_2 从 NiO_2 到 LiNiO_2 之间的平均电压。 NiO_2 和 LiNiO_2 的构型简单, 易于计算, 实验结果也易于取得, 便于进行比较。其次,

$$\Delta G_r \approx \Delta E_r + P\Delta V_r - T\Delta S_r \approx \Delta E_r \quad (7)$$

之所以能做这样的近似, 是因为 0K 时内能 ΔE_r 的数量级在 $3 \sim 4\text{eV}$ 每分子, 而 $P\Delta V_r$ 的数量级在 10^{-5}eV 每分子, $T\Delta S_r$ 的数量级也比 ΔE_r 小得多。这样简化后的平均电压公式为

$$\bar{V} = -\frac{\Delta E_r}{F} \quad (8)$$

假设以嵌锂的石墨作为电池负极, 那么在放电过程中 $\text{LiC}_6/\text{NiO}_2$ 电池的反应式为:



下面分别计算 LiNiO_2 、 C 、 NiO_2 、 LiC_6 的能量。

LiNiO_2 和 NiO_2 的晶体构型和晶胞参数前文中已经叙述。石墨的晶体构型为 $P6_3/mmc$ ^[17], 晶胞参数 $a = 246.4\text{pm}$, $c = 671.1\text{pm}$ 。 LiC_6 所属空间群为 $P6/mmm$ ^[18, 19], 晶胞参数 $a = 430.5\text{pm}$, $c = 370.6\text{pm}$ 。算得的各化合物能量以及 ΔE_r 值如表 1 所示。

由表 1 中的数据算得平均电压 $\bar{V} = -\frac{\Delta E_r}{F} = -\frac{(-0.3954 \times 10^6)}{96485} = 4.10\text{V}$ 。与实验值 3.57V ^[20] 相比, 相对误差 +15%。

表 1 正负电极各化合物的能量

Table 1 Energies of Compounds in the Positive and Negative Electrode

compound	$E/(10^6\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$
C (graphite)	-99.3709
LiC_6	-615.5999
NiO_2	-4348.6086
LiNiO_2	-4368.3785
ΔE_r	-0.3954

Aydinol 等^[13]用密度泛函理论的局域密度近似计算 Li/LiNiO_2 的平均开路电压结果 (3.14V) 比实验值 (3.5V) 偏低 10%。作者认为是 Jahn-Teller 畸变和 Li 达不到计量比因而有部分 Ni 填充在 Li 层所致。Deiss^[14]等人用全势能线性化扩增平面波方法计算 $\text{LiC}_6/\text{LiNiO}_2$ 的平均开路电压的结果 (3.05V) 比实验值 (3.57V) 低约 15%。正如 Deiss^[14] 等所指出的, ΔE_r 是由产物与反应物的总能量的差求得的。这

两个量比 ΔE_r 大得多, 结果与实验值相差 15% 是相当精确的了。在反应物或生成物的总能中, 结合能只占 10^{-3} , 主要贡献来自原子部分, 计算原子部分的误差相互抵消了。

2.2 电荷转移问题与 Jahn-Teller 效应

传统观点认为, 当引入一个 Li 使 NiO_2 变为 LiNiO_2 时, O 的氧化态 (-2) 不变, Li 变为 Li^+ , 贡献出一个电子, 使 Ni^{4+} 还原为 Ni^{3+} 。而按照晶体场理论, 过渡金属阳离子 5 个简并的 $3d$ 轨道在八面体场中分裂为 3 个能量较低的 t_{2g} 轨道和 2 个能量较高的 e_g 轨道。 Ni^{3+} 的电子组态为 $[\text{Ar}]3d^7$, 在八面体配位场中有两种可能的占据状态: 一种是低自旋占据 ($t_{2g}^6 e_g^1$), 另一种是高自旋占据 ($t_{2g}^5 e_g^2$)。虽然 Hirakawa 等人认为 Ni^{3+} 在 LiNiO_2 中是高自旋占据^[21, 22], 但是更多的人则倾向于低自旋占据^[23~27]。这主要是因为经测量 LiNiO_2 的磁性, 得到 $S = 0.7 \sim 0.95$ ^[25, 28~30], 这个数值范围与低自旋 Ni^{3+} 的 $S = 1/2$ 和高自旋 Ni^{3+} 的 $S = 3/2$ 相比, 更接近前者。

由于低自旋 Ni^{3+} 的 e_g 轨道上只有 1 个电子, 所以在 LiNiO_2 中应该存在很强的 Jahn-Teller 效应。

然而, 对于 LiNiO_2 是否有 Jahn-Teller 效应, 在实验上有截然相反的观点。人们认为很难观测到 LiNiO_2 的 Jahn-Teller 效应^[27, 33], 即使是有也是很微弱的^[31, 32]。而 Marianetti 等人用密度泛函理论的广义梯度近似计算表明, LiNiO_2 由于 Jahn-Teller 形变引起的能量降低只有 -11meV , 体积变化只有 0.1% ^[34]。

为了从理论化学上解释这个问题, 我们分别计算了 NiO_2 和 LiNiO_2 的电子布居, 然后用 Li、Ni、O 原子的电子布居分别去减各自的核电荷数, 得到各原子上的净电荷, 结果列于表 2。

表 2 NiO_2 和 LiNiO_2 中各原子的净电荷

Table 2 Net Charge on Each Atoms in NiO_2 and LiNiO_2

compound	net charge/e		
	Li	Ni	O
NiO_2		2.068	-1.034
LiNiO_2	0.982	1.872	-1.427

根据我们的计算结果, 从 NiO_2 到 LiNiO_2 , 引入一个 Li 原子, 产生带 $+0.982e$ 正电荷的 Li^+ 和 $0.982e$ 的负电荷。 $-0.982e$ 只有小部分 ($-0.196e$) 转移到 Ni 上, 大部分 ($-0.393e \times 2$) 转移到 O 原子上。所以在 Li 嵌入和脱嵌过程中, Ni 的价态变化很小, 这样即使有 Jahn-Teller 效应也是很微弱的, 导

致在实验上难以观测到。这一点与实验结果一致。

Liu 等人曾用 DV- X_α 方法对尖晶石型 LiMn_2O_4 进行了计算^[36], 指出在尖晶石型 LiMn_2O_4 中, 锂的嵌入引起的电荷转移主要是从 Li 到 O 而不是从 Li 到 Mn。他们截取了约 60 个原子组成的原子簇来代替整个晶体结构, 这样必然带来了边界问题。Ceder & Aydinol 等人曾提出^[13, 35], 在 LiCoO_2 和 LiNiO_2 中, 锂的嵌入所引起的电荷转移主要是转移到 O 上而不是转移到金属原子上。Ceder 等人使用的是密度泛函的赝势方法, 但是他们并没有说明他们是如何处理周期性的晶体体系的。而我们使用了周期性的晶体轨道计算方法, 可靠地验证了 Ceder 等人的结论。需要指出的是, Ceder 等人没有将这种电荷转移的特征与 LiNiO_2 的 Jahn-Teller 效应联系起来。而且, 对于 LiNiO_2 中转移到 O 上的电荷与转移到 Ni 上的电荷之比, 我们的计算结果 (6.49:1) 要高于 Ceder 等人的计算结果 (4.05:1), 更能解释 LiNiO_2 的极其微弱的 Jahn-Teller 效应。

2.3 $\text{Li}_{0.5}\text{NiO}_2$ 中锂离子扩散的研究

以 LiNiO_2 为正极的锂离子电池在充电时, 锂离子从正极脱去, 正极产物为 Li_xNiO_2 ($0 \leq x \leq 1$)。由于体系的复杂性和程序计算能力的限制, 我们取 $x = 0.5$, 也就是以 $\text{Li}_{0.5}\text{NiO}_2$ 作为简化模型进行研究。

如前言中所述, LiNiO_2 具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型的空间结构, 所属空间群为 $R\bar{3}m$, 在国际晶体学表中位于 166 号。其中 Li 原子占据 $3a$ 位, Ni 原子占据 $3b$ 位, O 占据 $6c$ 位。而 Li_xNiO_2 虽然保持了 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型的空间结构, 但是对称性降低, 属于单斜晶胞。

为了导出空间对称性为 $P2/m$ 的 $\text{Li}_{0.5}\text{NiO}_2$ 的原子坐标, 我们从母体 LiNiO_2 出发, 将它的空间对称性由 $R\bar{3}m$ 降低为它的子群 $C2/m$, 通过晶胞分数坐标变换矩阵实现六方晶胞分数坐标 (x_h, y_h, z_h) 和单斜晶胞分数坐标 (x_m, y_m, z_m) 之间的转换:

$$\begin{pmatrix} x_m \\ y_m \\ z_m \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & 0 & -1 \\ -\frac{1}{2} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} x_h \\ y_h \\ z_h \end{pmatrix} \quad (10)$$

而六方晶胞参数 a_h, c_h 和单斜晶胞参数 a_m, b_m, c_m , β 之间的关系式为:

$$a_m = \sqrt{3} a_h \quad (11)$$

$$b_m = a_h \quad (12)$$

$$c_m = c_h / 3 \sin \beta \quad (13)$$

$$\beta = 180^\circ - \tan^{-1}(c_h / \sqrt{3} a_h) \quad (14)$$

然后将 $C2/m$ 构型的 LiNiO_2 中位于 $(1/2, 1/2, 0)$ 的 Li 挖去 (图 1), 就破坏了它的 C 心格子, 变为 $P2/m$ 构型, 这就是 $\text{Li}_{0.5}\text{NiO}_2$ 的空间对称性。

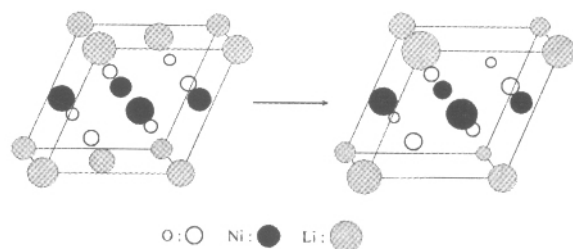


图 1 LiNiO_2 ($C2/m$) 和 $\text{Li}_{0.5}\text{NiO}_2$ ($P2/m$) 的结构

Fig. 1 Structures of LiNiO_2 ($C2/m$) and $\text{Li}_{0.5}\text{NiO}_2$ ($P2/m$)

现在我们讨论锂离子在 $\text{Li}_{0.5}\text{NiO}_2$ 中的扩散问题。位于点 $M_1(0, 0, 0)$ 的锂离子要扩散到终点 $M_2(1/2, 1/2, 0)$, 有两条可能的路径。(i) 是沿 $[110]$ 方向直线前进, 中途通过势垒点 $S_1(1/4, 1/4, 0)$, 如图 2(a) 所示。(ii) 沿折线扩散, 先沿着 $[100]$ 方向到达 $S_2(1/2, 0, 0)$, 再沿 $[010]$ 方向到达 M_2 , 见图 2(b) 所示。在这两条路径中, 哪一个更为可能呢?

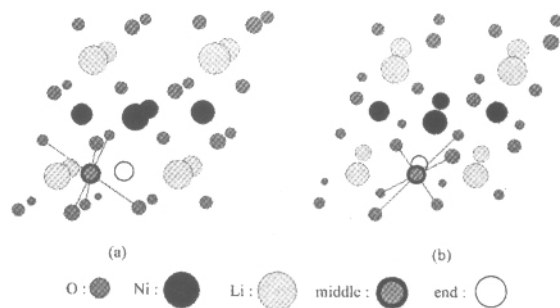


图 2 锂离子在 $\text{Li}_{0.5}\text{NiO}_2$ 中的两种可能的扩散途径, 起始位置 $M_1(0, 0, 0)$

Fig. 2 Two possible pathways for the migration of lithium ions in $\text{Li}_{0.5}\text{NiO}_2$. The starting and end points are $M_1(0, 0, 0)$ and $M_2(1/2, 1/2, 0)$, respectively.

(a) Linear migration via point $S_1(1/4, 1/4, 0)$;

(b) Fold-line migration via $S_2(1/2, 0, 0)$.

当原本处于 M_1 位置的锂离子到达点 S_1 时, 体系的空间对称性属于 $P\bar{1}$ 空间群, 我们把这种结构标记为 $B(P\bar{1})$ 。

当原本处于 M_1 位置的锂离子到达点 S_2 时, 体系的空间对称性属于 $P2/m$ 空间群, 我们把这种结

构标记为 $C(P_2/m)$ 。

分别计算这两种结构下 $\text{Li}_{0.5}\text{NiO}_2$ 的能量, 并与未扩散前的结构 $A(P_2/m)$ 相比较, 分别得到两种扩散途径的势垒, 如表 3 所示。

表 3 $\text{Li}_{0.5}\text{NiO}_2$ 中 Li 处于不同位置时的能量势垒

Table 3 Total Energies of $\text{Li}_{0.5}\text{NiO}_2$ for Li at Different Positions

		$A(P_2/m)$	$B(P1)$	$C(P_2/m)$
Li	x	0	1/4	1/2
	y	0	1/4	0
	z	0	0	0
$E/\text{a. u.}^*$		-406.6528392693	-406.6176047699	-406.6359364018
$\Delta E/\text{a. u.}$		—	0.0352	0.0169

* 1 a. u. = 27.2116 eV = 4.3598×10^{-18} J.

从表 3 中可以看出, 当锂离子位于点 S_2 时 (P_2/m 构型) 的势垒要低于锂离子位于 S_1 时 ($P1$ 构型) 的势垒, 所以在上面所述的两条路径中, 折线扩散比直线扩散更为可能。

2.4 电子态密度图

NiO_2 和 LiNiO_2 的电子态密度图分别示于图 3 (a) 和 3 (b)。

在图 3 中, 竖线表示的位置是费米能。在费米能以下, 能量最低的是 Ni 和 O 的内层轨道, 位于

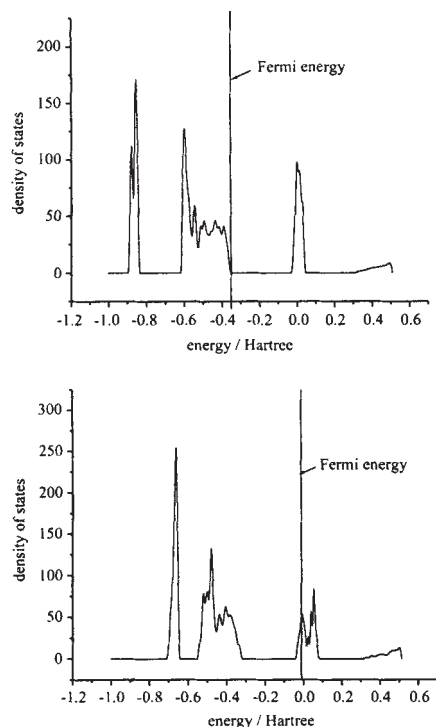


图 3 NiO_2 和 LiNiO_2 的电子态密度图

Fig. 3 Density of states for NiO_2 and LiNiO_2

$-0.8 \sim -0.36 \text{ a. u.}$ 区间的是由成键轨道 e_g 、 a_{1g} 和 t_{1u} (主要是 O 的 $2p$ 轨道的贡献) 和非键轨道 t_{2g} (Ni 的 d_{xy} 、 d_{xz} 和 d_{yz} 轨道) 构成的能带, 这些能带是全充满的。由反键轨道 e_g^* (Ni 的 $d_{x^2-y^2}$ 、 d_{z^2} 轨道) 组成的能带位于费米能以上 ($-0.2 \sim 0.4 \text{ a. u.}$ 区域), 没有电子占据。可以看出, 能量最高的全充满能带与能量最低的全空能带之间有一个很大的能隙 (0.33 a. u. , 约为 9 eV), 所以 NiO_2 是一个绝缘体。

从 LiNiO_2 的电子态密度图中可以看出, 随着一个 Li 原子嵌入 NiO_2 , e_g^* 能带向下移动, O 的 p 能带的低能部分向上移, 表明 O-Ni 键被削弱, Ni-O 键长由 189.9 pm 伸长为 197.9 pm 证明了这一点。O 与 Ni 间的 σ 成键作用减弱导致反键能带 e_g^* 下移, 费米能位于部分占据的 e_g^* 能带的中间, 所以 LiNiO_2 是个导体。

3 结 论

用周期体系的 Hartree-Fock 方法计算了 LiNiO_2 晶体和其它相关的晶体的基态, 得到了一些有意义的结果。锂离子二次电池 $\text{LiC}_6/\text{LiNiO}_2$ 的平均开路电压的计算值 (4.10 V) 和实验值 (3.57 V) 符合良好。在放电过程中, Li 嵌入 NiO_2 后几乎完全电离 (净电荷 $+0.982e$), 负电荷主要从 Li 原子转移到 O 原子上, 只有少量转移到 Ni 原子上, 因此 Ni 的电荷态变化很小, 这就解释了 LiNO_2 的 Jahn-Tell 效应即使有也很微弱的实验事实。嵌锂中间产物 $\text{Li}_{0.5}\text{NiO}_2$ 中的锂离子在晶体中有直线和折线两种可能的扩散途径, 经由折线扩散的势垒较小。研究了 NiO_2 和 LiNiO_2 电子态密度, 得出了 NiO_2 是绝缘体, LiNiO_2 是导体的结论。

致谢: 意大利 Torino 大学理论化学组为我们提供了 Crystal 98 程序包, 仅致谢忱。

参 考 文 献

- [1] Nagaura T., Nagamine M., Tanabe I., Miyamoto N. *Prog. Batt. Sol. Cells*, **1989**, *8*, 84.
- [2] Ohzuku T., Komori H. *Chem. Express*, **1992**, *7*, 689.
- [3] Ohzuku T., Ueda A., Nagayama M., Iwakoshi Y., Komori H. *Electrochimica Acta*, **1993**, *38*, 1159.
- [4] Dyer L. D., Borie B. S., Smith G. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, *78*, 1499.

- [5] Morales J., Perez-Vicente C., Tirado J. L. *Mater. Res. Bull.*, **1990**, **25**, 623.
- [6] Li L., Reimers J. N., Dahn J. R. *Phys. Rev. B*, **1992**, **46**, 3236.
- [7] Ohzuku T., Ueda A., Hagayama M. *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, **140**, 1862.
- [8] Amatucci G. G., Tarascon J. M., Klein L. C. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, **143**, 1114.
- [9] Thomas M. G. S. R., David W. I. F., Goodenough J. B., Groves P. *Mat. Res. Bull.*, **1985**, **20**, 1137.
- [10] Dahn J. R., Von Sacken U., Michal C. A. *Solid State Ionics*, **1990**, **44**, 87.
- [11] Davidson I., Greedan J. E., Von Sacken U., Michal C. A., Dahn J. R. *Solid State Ionics*, **1991**, **46**, 243.
- [12] Kanno R., Kubo H., Kawamoto Y., Kamiyama T., Izumi F., Takeda Y., Takano M. *J. Solid State Chem.*, **1994**, **110**, 216.
- [13] Aydinol M. K., Kohan A. F., Ceder G., Cho K., Joannopoulos J. *Phys. Rev. B*, **1997**, **56**, 1354.
- [14] Deiss E., Wokaun A., Barras J. L., Daul C., Dufek P. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**(11), 3877.
- [15] Catti M. *Phys. Rev. B*, **2000**, **61**(3), 1795.
- [16] Saunders V. R., Dovesi R., Roetti C., Causa M., Harrison N. M., Orlando R., Zicovich-Wilson *Crystal 98 User's Manual*, University of Torino: Torino, **1998**.
- [17] Trucano P. Chen R. *Nature*, **1975**, **258**, 136.
- [18] Guerard D., Herold A. *Carbon*, **1975**, **13**, 337.
- [19] Yazami R., Guerard D. *J. Power Sources*, **1993**, **43** ~ **44**, 39.
- [20] Dahn J. R., Von Sacken U., Juzkow M. W., Al-Janaby H. *J. Electrochem. Soc.*, **1991**, **138**, 2207.
- [21] Hirakawa K., Kadowaki J. *Physica B*, **1986**, **136**, 335.
- [22] Hirakawa K., Kadowaki H., Ubukoshi K. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **1985**, **54**, 3526.
- [23] Goodenough J. B., Wickham D. G., Croft W. J. *J. Phys. Chem. Solids*, **1958**, **5**, 107.
- [24] Kuiper P., Kruizinga G., Ghijsen J., Sawatzky G. A., Verweij H. *Phys. Rev. Lett.*, **1989**, **62**, 221.
- [25] Hirota K., Nakazawa Y., Ishikawa M. *J. Phys. Condens. Matter*, **1991**, **3**, 4721.
- [26] Stoyanova R., Zhecheva E. *J. Solid State Chem.*, **1994**, **108**, 211.
- [27] Yamaura K., Takano K., Hirano A., Kanno R. *J. Solid State Chem.*, **1996**, **127**, 109.
- [28] Reimers J. N., Dahn J. R., Greedan J. E., Stager C. V., Liu G., Davidson I., Von Sacken U. *J. Solid State Chem.*, **1993**, **102**, 542.
- [29] Hirota K., Nakazawa Y., Ishikawa M. *J. Mag. Mag. Mat.*, **1990**, **90/91**, 279.
- [30] Kemp J. P., Cox P. A., Hodby J. W. *J. Phys. Condens. Matter*, **1990**, **2**, 6699.
- [31] Rougier A., Delmas C. *Solid State Communications*, **1995**, **94**, 123.
- [32] Nakai I., Takahashi K., Shiraishi Y., Nakagome T., Nishikawa F. *J. Solid State Chem.*, **1998**, **140**, 145.
- [33] Dutta G., Manthiram A., Goodenough J. B. *J. Solid State Chem.*, **1992**, **96**, 123.
- [34] Marianetti C. A., Morgan D., Ceder G. *Phys. Rev. B*, **2001**, **63**, 224304.
- [35] Ceder G., Aydinol M. K., Kohan A. F. *Comput. Mater. Sci.*, **1997**, **8**, 161.
- [36] Liu Y., Fujiwara T., Yukawa H., Morinaga M. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **2000**, **62**, 81.

A Quantum-Chemical Study of Li-Ni Oxides as a Cathode Material for Secondary Lithium-Ion Batteries

HE Xi-Bing QI Lu WANG Yin-Jie WANG Xiang-Yun*

(Institute of Applied Chemistry, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

The Li-Ni oxides as a cathode material for secondary lithium-ion batteries is studied by using the Hartree-Fock method for periodic systems. The average open-circuit voltage of $\text{LiC}_6/\text{LiNiO}_2$ battery is calculated and compared with that experimentally observed. Our calculations reveal that the negative electric charge donated by a Li atom after its intercalation in NiO_2 is mainly transferred to O. Only a small part (ca. 20%) is populated to Ni. Its influence on the Jahn-Teller effect is discussed. The possible migration pathways for Li^+ ion in $\text{Li}_{0.5}\text{NiO}_2$ crystal are studied. The shift of energy bands caused by Li intercalation is observed by comparison of the calculated density of states for NiO_2 and LiNiO_2 , and is used for explanation of their electric conductivity.

Keywords: lithium-nickel oxides *ab initio* calculation open-circuit voltage migration energy bands