

层状与尖晶石正极材料的锂离子协同迁移效应

戴静雯, 宁芳华, 郭一铭, 吴东森, 孙 卓, 刘小瑜, 易 金

(上海大学理学院, 可持续能源研究院, 上海 200444)

摘 要: 对于锂离子电池正极材料中锂离子迁移问题, 第一性原理计算得到的锂离子迁移能垒存在差异, 且相应的机制尚未完全明确。为此, 计算了不同超胞尺寸的层状 LiCoO_2 和 LiNiO_2 中锂离子的迁移能垒, 发现在较小超胞尺寸下计算得到的迁移能垒相对较低。通过施加应力, 发现即使在层间距保持一致的情况下, 不同超胞尺寸下的锂离子迁移能垒依然表现出显著差异, 这表明协同迁移效应能够降低锂离子迁移能垒。在尖晶石型正极材料中, 也发现锂离子协同迁移效应对锂离子迁移的促进作用, 但由于与锂离子近邻的过渡金属离子对协同迁移效应的屏蔽作用, 协同迁移效应对迁移能垒的改变明显小于层状材料。锂离子的协同迁移效应研究为深入理解正极材料中锂离子迁移机制提供了理论依据。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 锂离子迁移; 协同迁移; 第一性原理计算

中图分类号: TM912; O646 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)07-1865-08

网络出版时间: 2025-05-26



锂离子电池由于其能量密度高、循环寿命长等优点, 目前已成为电动工具和便携式电子设备的首选电源^[1-3]。正极材料很大程度上决定了电池的成本和电化学性能。在正极材料中, 锂离子迁移特性对倍率性能具有关键作用。目前典型的正极材料包括层状材料、尖晶石型材料和橄榄石型材料等。以 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y)\text{O}_2$ 为代表的层状正极材料^[4-6]及以 LiMn_2O_4 、 LiMnNiO_4 为代表的尖晶石型正极材料^[7]中, 锂离子迁移比 LiFePO_4 等橄榄石型正极材料要容易得多。

基于密度泛函理论的第一性原理计算研究锂离子迁移时, 常采用弹性能带(NEB)及其改良版本爬坡式弹性能带(CI-NEB)方法来寻找过渡态^[8-9], 进而确定迁移能垒。其中, CI-NEB 方法将能量最高的图像驱动到鞍点处, 不受弹簧力的影响, 收敛性更好, 能够更准确地找到过渡态。在无锂空位的化学计量比情况下, 如初始的 LiCoO_2 , NEB 方法需要在无锂空位的化学计量比基础上, 在选定的晶胞中构建 1 个锂空位, 以计算锂离子的迁移能垒。因此, 不同的晶胞选择会导致不同的空位

浓度, 进而可能影响计算出的迁移能垒。Hao 等^[10]利用密度泛函理论计算发现在 LiCoO_2 中锂离子迁移能垒为 0.58 eV ^[10]。实际上, Ning 等的研究发现, 在初始 LiCoO_2 中, 采用 $2 \times 2 \times 1$ 的超胞模型计算得到的锂离子迁移能垒(0.39 eV)^[11]远低于采用 $3 \times 3 \times 1$ 的超胞计算得到的迁移能垒(0.669 eV)^[12]。这表明, 对于严格的 LiCoO_2 化学计量比, 本征的锂离子迁移能垒难以准确判定, 因为不同的超胞模型可能导致不同的计算结果。

一方面, 不同超胞中构建单个锂空位会导致不同的锂空位和锂离子浓度, 进而影响晶胞参数, 例如 LiCoO_2 的层间距。层间距的变化会进一步影响锂离子的迁移能垒^[13]。Van der Ven 等^[14]通过蒙特卡罗模拟发现, 在 Li_xCoO_2 中, 锂离子的扩散系数最初随着 x 的增加而增加, 但当 x 超过 0.65 时, 扩散系数随 x 的增加而减小。Fallahzadeh 等^[15]通过分子动力学模拟得出锂离子扩散系数的数量级在 $10^{-12} \sim 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 范围内, 同样发现, 当 Li_xCoO_2 中的 x 从 0.87 降至 0.65 时, 由于层间距的增加, 锂离子的扩散系数显著增加; 而当 x 从 0.65 降至

收稿日期: 2024-12-31。 修订日期: 2025-02-04。

基金项目: 国家自然科学基金项目(52402286, 22075171); 上海市扬帆计划(24YF2712300)。

第一作者: 戴静雯(2001—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 宁芳华(1991—), 女, 博士, 讲师;

易 金(1984—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2024-12-31. Revised date: 2025-02-04.

First author: DAI Jingwen (2001—), female, Master candidate.

E-mail: djingwennn@shu.edu.cn

Correspondent author: NING Fanghua (1991—), female, Ph.D., Lecturer.

YI Jin (1984—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: fhning@shu.edu.cn; jin.yi@shu.edu.cn

0.35 时, 由于进一步去除锂含量导致层间距略有减小, 锂离子的扩散系数略有下降。Van der Ven 等利用蒙特卡罗模拟预测锂离子在层状 Li_xCoO_2 中的扩散, 发现在高锂浓度下, 锂离子的扩散系数随 x 减小而增大; 而在低锂浓度下, 锂离子的扩散系数随 x 减小反而减小^[16]。说明锂空位浓度对锂离子迁移具有重要影响。另一方面, 不同超胞中构建单个锂空位将影响局域锂离子环境, 进而可能影响锂离子迁移的能量最小途径。例如, Ceder 等^[17]发现, 在 Li_xCoO_2 材料中, 如果锂离子在单锂空位附近迁移, 迁移路径呈直线型, 过渡态为 2 个氧的中心; 如果锂离子在双锂空位附近迁移, 迁移路径呈折线型, 过渡态为锂层四面体位。类似地, 在层状 LiTiS_2 材料中也发现锂离子迁移时, 附近的锂空位排列将影响迁移路径^[18]。迁移路径的改变将显著影响锂离子迁移势垒, 例如, Zhang 等^[19]研究发现, 在 LiCoO_2 中只存在 1 个锂空位点的情况下, 锂离子迁移到相应的八面体空位需要克服 0.74 eV 迁移能垒; 而当迁移锂离子周围存在其余锂空位时, 锂离子迁移只需克服 0.23 eV 迁移能垒。除此之外, 在较小的晶胞中, 锂离子之间可能存在协同迁移效应。这种协同迁移效应也会引发迁移势垒的显著差异。例如, Zhang 等^[20]发现, 在 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 材料中, 单锂离子迁移过程相较于协同迁移过程需要更高的能垒。Zhang 等人提出, 锂离子的协同迁移现象主要源于相邻锂离子位点之间的能量差异, 这种迁移过程通常发生在由锂离子-锂离子相互作用以及双锂位点连接形成的四面体通道中。在 2 个锂离子协同迁移的过程中, 位于高能量位点的锂离子会向低能量位点迁移, 这一过程能够抵消其他锂离子的迁移能垒, 从而降低整体的锂离子迁移能垒^[21]。He 等^[22]指出, 在超离子导体材料中移动离子之间的相互作用是实现多离子协同迁移能垒降低的关键因素。Li 等^[23]通过第一性原理计算 LiNiO_2 材料中 Ni 离子迁移能垒, 结果表明当 Ni 离子和 O 离子共同迁移时, Ni 离子迁移能垒明显低于单个 Ni 迁移时的迁移能垒。这些研究结果表明, 协同迁移效应在锂离子电池材料中是一个不可忽视的因素, 它对锂离子的迁移动力学有着重要影响。

为了深入探究上述迁移能垒的差异以及协同迁移效应对锂离子迁移的影响, 本工作采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 系统计算了不同尺寸超胞的层状和尖晶石结构正极材料在应力条件下的迁移能垒。在层状 LiCoO_2 和 LiNiO_2 中,

在较小超胞尺寸下计算得到的迁移能垒相对较低。通过综合分析锂空位浓度、迁移通道和协同迁移效应对锂离子迁移能垒的影响, 发现即使当层状材料层间距一致时, 不同超胞尺寸计算得到的迁移能垒依然有显著差异。这表明锂离子之间的协同迁移效应能够降低锂离子迁移能垒。相较之下, 在尖晶石结构的 LiMn_2O_4 中, 由于近邻过渡金属离子的屏蔽作用, 协同迁移效应对锂离子迁移能垒的影响并不显著, 明显弱于层状的 LiCoO_2 和 LiNiO_2 。本研究可为理解锂离子迁移机制提供理论参考。

1 方法

本工作的第一性原理计算是通过 DS-PAW 软件包实施的, 该软件包基于密度泛函理论, 并采用了投影缀加平面波(PAW)方法^[24–25]。基组采用平面波形式, 通过平面波展开波函数来求解 Kohn–Sham 方程, 具体方法是通过求解展开系数来实现^[26], 平面波基组的截断能设为 500 eV。采用 Monkhorst–Pack 方法对布里渊区采点^[27]。2×2×1、3×3×1 和 4×4×1 超胞 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 和 $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ 分别选取 K 点为 5×5×2、3×3×2 和 2×2×2; 1×1×1、2×2×1 和 3×3×1 超胞 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 与 $\text{Li}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$ 分别选取 K 点为 3×3×3、2×2×3 和 1×1×3。电子交换关联泛函采用广义梯度近似(GGA)方法, 选择 PBE 形式^[28]。考虑到这些体系中过渡金属离子的 3d 电子的强关联效应, 采用了 GGA+U^[29]方法, 根据文献[30–33]设置 Co、Ni 和 Mn 的有效 U 值(U_{eff})分别为 4.91、5.00 eV 和 3.50 eV。所有结构弛豫均采用共轭梯度法^[34], 原子间最大作用力的收敛标准为 0.03 eV/Å, 能量收敛标准为 10^{-5} eV。利用爬坡式弹性带方法(CI-NEB)^[8–9]计算锂离子的迁移能垒, 在过渡态计算中原子受力的收敛标准设置为 0.1 eV/Å。

2 结果与讨论

2.1 层状 LiCoO_2 中锂离子协同迁移效应

层状 LiCoO_2 的结构属于六方晶系($\alpha\text{-NaFeO}_2$ 构型), 空间群为 $R\bar{3}m$ ^[35], 其结构如图 1a 所示, 其中锂原子、钴原子和氧原子分别位于 3a、3b 和 6c 位, 锂离子和钴离子交替占据氧离子形成的八面体空隙中, 从而构成层状结构。在充放电过程中, 锂离子在 CoO_6 层间的八面体空隙中迁移, 形成二维运输通道^[36–37]。当 Li^+ 从 LiCoO_2 中脱去时, Co^{3+} 会失去电子变成 Co^{4+} 。根据结构的对称性选取了与锂空位距离不同的 3 个变价钴位置。由图 1b 可见, 当

Co 变价时, LiCoO_2 体系的能量达到最低值。此时, LiCoO_2 的状态相较于其他位置钴变价的状态更稳定, 故在后续迁移能垒的计算中, 选取与初、末态锂空位距离一致且最近的钴原子位置, 有利于提高计算的准确性, 确保得到的结果能够真实反映锂离子迁移过程中的能量变化。

不同超胞的迁移能垒(E_a)如图 1c 所示。结果表明, 锂离子在 $2 \times 2 \times 1$ 的超胞中迁移能垒明显小于其他超胞锂离子迁移能垒, 这是由于不同超胞中构建单个锂空位会导致不同的锂空位和锂离子浓度, 使得不同超胞具有不同的迁移能垒。如图 1d 所示, LiCoO_2 的 $2 \times 2 \times 1$ 超胞模型中锂离子迁移能垒为 0.38 eV; 而 LiCoO_2 的 $3 \times 3 \times 1$ 和 $4 \times 4 \times 1$ 超胞模型中锂离子迁移能垒分别是 0.62 eV 和 0.64 eV。Zhou

等采用弹性能带(NEB)方法得到 LiCoO_2 的 $4 \times 4 \times 1$ 超胞模型中锂离子迁移能垒约为 0.65 eV^[38], 与本研究结果吻合。此外, 使用 GGA 方法计算了 $2 \times 2 \times 1$ 和 $3 \times 3 \times 1$ 超胞模型中的锂离子迁移能垒, 结果分别为 0.36 eV 和 0.56 eV, 略低于 GGA+ U 方法计算得到的锂离子迁移能垒, 这是因为 GGA 方法在处理 3d 电子的强关联相互作用时存在一定的局限性。 $2 \times 2 \times 1$ 超胞模型具有较大的锂离子空位浓度和层间距, 导致锂离子迁移能垒明显小于其他超胞模型中锂离子迁移能垒; 而 $3 \times 3 \times 1$ 和 $4 \times 4 \times 1$ 超胞模型的锂离子迁移能垒差值仅为 0.02 eV。因此, 在 LiCoO_2 的 $3 \times 3 \times 1$ 和 $4 \times 4 \times 1$ 超胞模型中计算得到的迁移能垒, 基本上能够代表 LiCoO_2 化学计量比对应的锂离子迁移能垒。

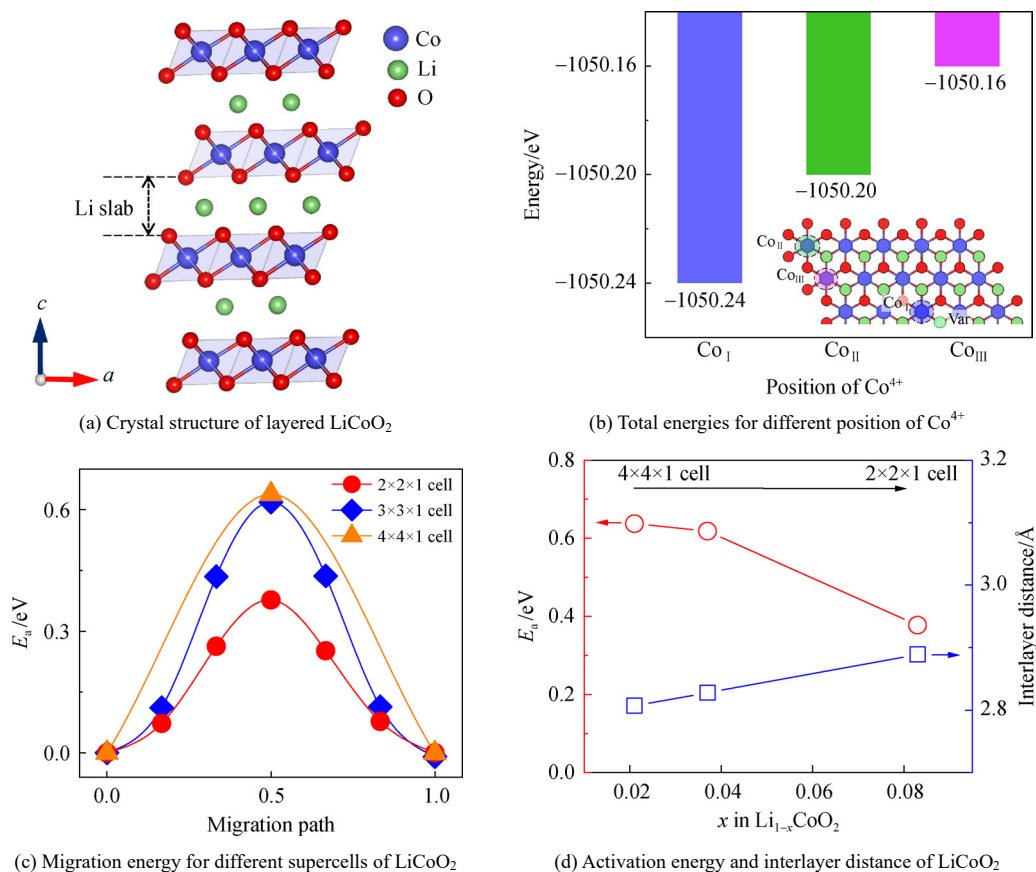


图 1 不同超胞的 LiCoO_2 对应的锂离子迁移能垒

Fig. 1 Activation barriers for Li^+ migration in LiCoO_2 with different supercells

不同尺寸的超胞不仅在锂空位浓度上有所差异, 还涉及锂离子的协同迁移效应。在较小的晶胞中, 这种协同迁移效应表现得更为明显。为了深入研究协同迁移对 LiCoO_2 中锂离子迁移能垒的影响, 对 $2 \times 2 \times 1$ 和 $3 \times 3 \times 1$ 的超胞模型施加了沿 c 轴方向的应力。考虑了 1%、3% 和 5% 的压缩和

拉伸应变, 其迁移能垒随应变的变化如图 2a 所示。 LiCoO_2 的 $2 \times 2 \times 1$ 和 $3 \times 3 \times 1$ 超胞模型中, 锂离子迁移能垒均随着压缩应变增大而增大, 随着拉伸应变增大而减小。对于 $3 \times 3 \times 1$ 超胞 LiCoO_2 , 锂离子迁移能垒随着 c 轴拉伸应变的增加而显著降低, 当 c 轴应变从 -5% 增加到 5% 时, 其迁移能垒从

0.98 eV 降低到 0.38 eV。当施加压缩应变时, 较小的层间距会增强锂离子与 CoO_6 层和其他锂离子之间的排斥作用, 使得其锂离子迁移能垒增大。由图 2b 所示, 发现当层间距均为 2.830 Å 时, LiCoO_2 的 $3\times 3\times 1$ 超胞模型中锂离子迁移能垒与 $2\times 2\times 1$ 超胞模型中锂离子迁移能垒仍然存在差异

(0.18 eV)。 LiCoO_2 的 $3\times 3\times 1$ 和 $2\times 2\times 1$ 超胞模型示意图分别如图 2c、图 2d 所示, $2\times 2\times 1$ 超胞模型中迁移锂离子之间的距离更短、相互作用强。在 $2\times 2\times 1$ 超胞模型中锂离子协同迁移明显强于 $3\times 3\times 1$ 超胞模型。协同迁移效应使其锂离子迁移能垒更低。

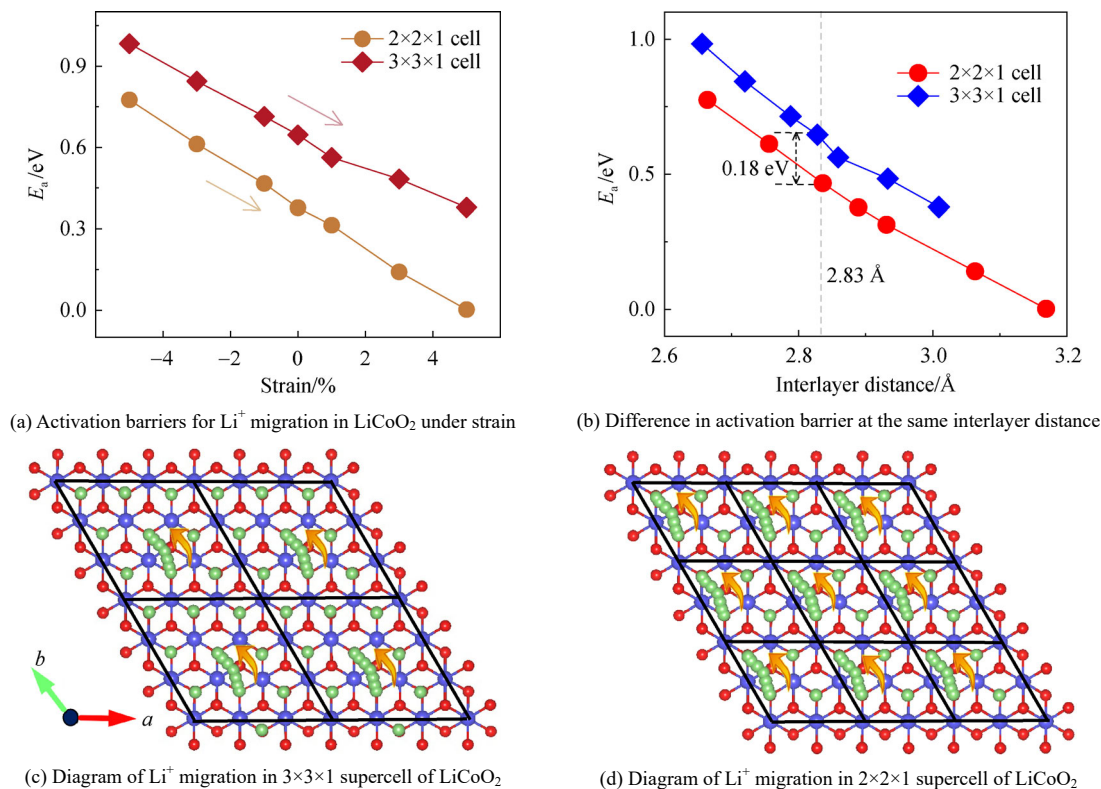


图 2 LiCoO_2 协同迁移示意图

Fig. 2 Schematic diagrams of LiCoO_2 synergistic migration

2.2 层状 LiNiO_2 中锂离子协同迁移效应

镍基正极材料 LiNiO_2 具有与 LiCoO_2 相同的层状结构, 表现出高容量、低成本和低污染等优点, 引起了人们的关注。为了探究 LiNiO_2 中锂离子的协同迁移效应, 选取了 LiNiO_2 的 $3\times 3\times 1$ 和 $4\times 4\times 1$ 超胞模型, 计算无应变和施加 $\pm 1\%$ 、 $\pm 2\%$ 应变情况下的锂离子迁移能垒。如图 3a 所示, $3\times 3\times 1$ 超胞模型中锂层层间距为 2.701 Å, 锂离子迁移只需要克服 0.27 eV 的能垒; 而 $4\times 4\times 1$ 超胞模型中锂层层间距为 2.697 Å, 锂离子迁移需要克服 0.45 eV 的能垒。 LiNiO_2 的 $3\times 3\times 1$ 超胞模型具有更大的锂空位浓度, 锂离子迁移能垒小, 与已有报道^[39]一致。如图 3b 所示, 随着拉伸应变的增大, LiNiO_2 的 $3\times 3\times 1$ 和 $4\times 4\times 1$ 超胞模型对应的锂离子迁移能垒逐渐降低。当拉伸应变增大时, 锂离子迁移的层间距也会随之增大, 便于锂离子迁移。当层间距一致时, 相比于

LiNiO_2 的 $4\times 4\times 1$ 超胞模型中的锂离子迁移能垒, $3\times 3\times 1$ 超胞模型具有较小的锂离子迁移能垒。 LiNiO_2 的 $3\times 3\times 1$ 和 $4\times 4\times 1$ 超胞模型分别如图 3c 和图 3d 所示, $3\times 3\times 1$ 超胞模型中锂离子协同迁移效应更为显著, 协同迁移效应使得锂离子迁移能垒减小。

2.3 尖晶石材料中锂离子协同迁移效应

为了探索除层状正极材料外, 其他类型的正极材料是否也展现出类似的协同迁移效应, 进一步研究了尖晶石结构正极材料中锂离子的协同迁移行为。锂离子的迁移路径如图 4a 所示, 锂离子从四面体位经过 1 个八面体位到达邻近的四面体位。不同超胞尖晶石型材料具有不同的过渡态锂氧八面体体积。同样计算了不同超胞下尖晶石 LiTM_2O_4 (TM=Mn、Ti) 的脱锂态 $\text{Li}_0\text{TM}_2\text{O}_4$ 中锂离子的迁移能垒。不同超胞的 $\text{Li}_0\text{TM}_2\text{O}_4$ 中锂离子迁移能垒如

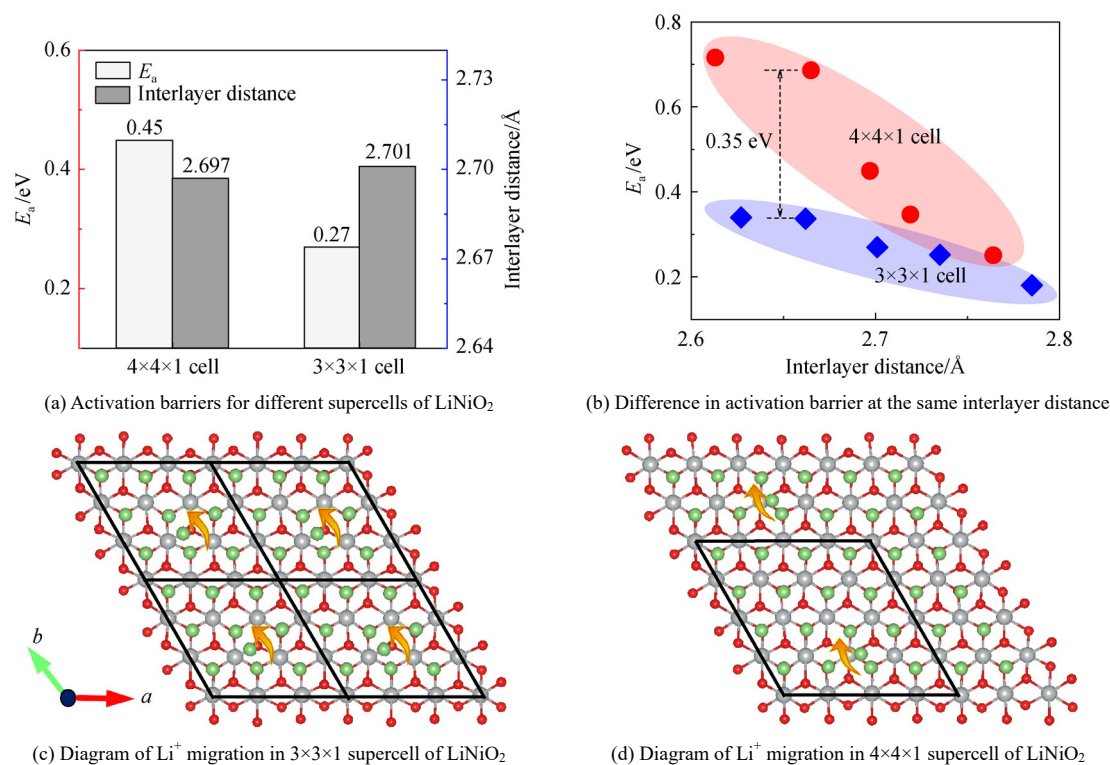
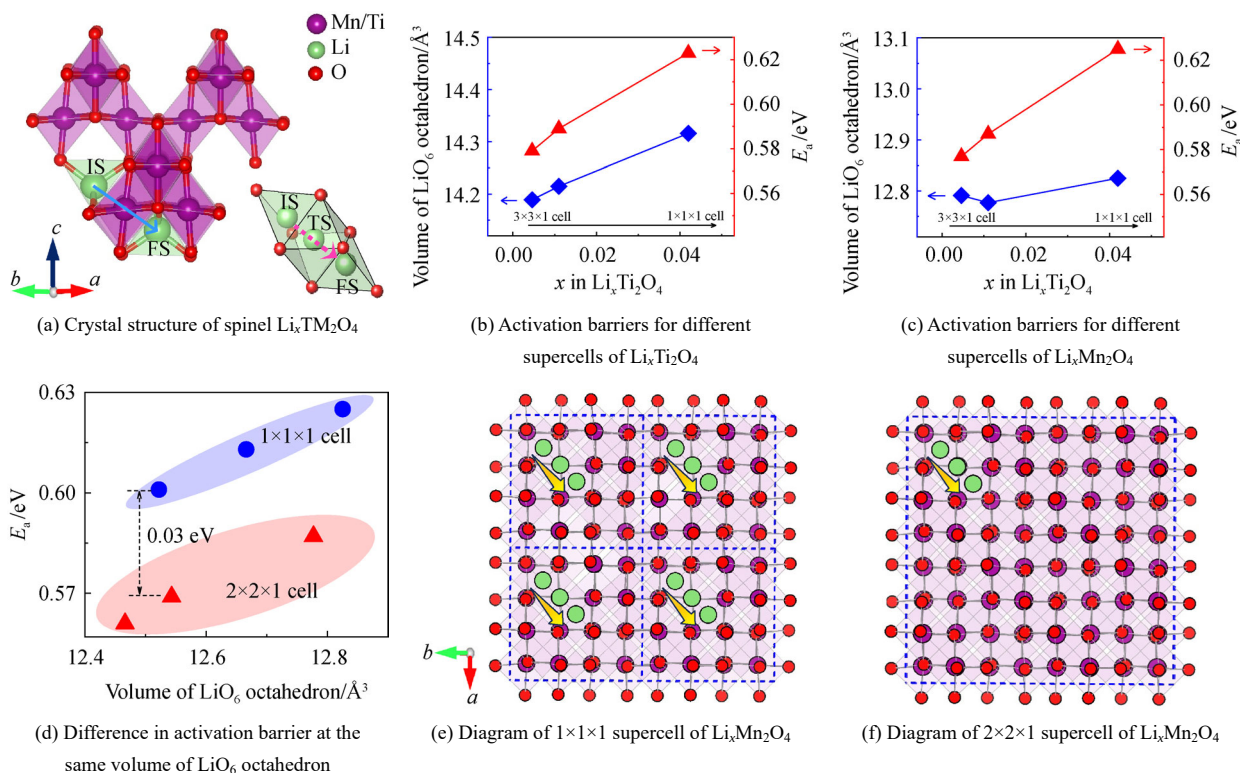
图 3 LiNiO_2 中锂离子协同迁移能垒示意图Fig. 3 Schematic diagrams of Li^+ synergistic migration energy barrier in LiNiO_2 图 4 $\text{Li}_x\text{TM}_2\text{O}_4$ 中锂离子协同迁移能垒示意图Fig. 4 Schematic diagrams of Li^+ synergistic migration energy barrier in $\text{Li}_x\text{TM}_2\text{O}_4$

图 4b、图 4c 所示。 $\text{Li}_0\text{Ti}_2\text{O}_4$ 的 $1 \times 1 \times 1$ 、 $2 \times 2 \times 1$ 和 $3 \times 3 \times 1$ 超胞模型中锂离子迁移能垒分别是 0.62、0.59 eV

和 0.58 eV。其中, $\text{Li}_0\text{Ti}_2\text{O}_4$ 的 $1 \times 1 \times 1$ 超胞模型中锂离子迁移能垒 0.62 eV 与文献中报道的 0.63 eV

基本一致^[40]。同样地, $\text{Li}_0\text{Mn}_2\text{O}_4$ (即 $\lambda\text{-MnO}_2$)的 $1\times 1\times 1$ 超胞模型中计算得到了较大的锂离子迁移能垒(0.63 eV), $2\times 2\times 1$ 和 $3\times 3\times 1$ 超胞模型中锂离子迁移能垒差异较小(差值仅为0.01 eV)。此外, 进一步在 $2\times 1\times 1$ 超胞模型中模拟了2个锂离子同时迁移的过程。计算结果表明, 迁移能垒为0.62 eV, 略低于 $1\times 1\times 1$ 晶胞模型中单个锂离子的迁移能垒。这种迁移情况与 $1\times 1\times 1$ 晶胞模型中单个锂离子的迁移情况在物理本质上是等价的, 因此二者的迁移能垒基本一致。与层状材料一致, 在尖晶石 $\text{Li}_x\text{TM}_2\text{O}_4$ (TM= Mn、Ti)中锂空位浓度越大, 锂离子迁移能垒越小。在此基础上, 对 $\text{Li}_0\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的 $1\times 1\times 1$ 和 $2\times 2\times 1$ 超胞模型施加应变。如图4d所示, 对不同超胞 LiMn_2O_4 施加应变时, 过渡态锂氧八面体体积也会随之改变。当过渡态锂八面体体积一致时, LiMn_2O_4 的 $1\times 1\times 1$ 超胞模型中的锂离子迁移能垒(0.60 eV)略高于 $2\times 2\times 1$ 超胞模型中的锂离子迁移能垒(0.57 eV)。与层状材料相比, 在尖晶石 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 中锂离子协同迁移效应的影响并不显著, 这是因为锂离子在尖晶石材料中具有三维扩散通道, 迁移锂之间存在过渡金属, 近邻的过渡金属与锂离子之间的相互作用会对锂离子协同迁移产生屏蔽作用。

3 结论

通过第一性原理计算探究了层状和尖晶石正极材料中锂离子的协同迁移效应。计算结果表明, 通过弹性能带法计算的不同超胞尺寸的 LiCoO_2 中锂离子迁移能垒展现出显著差异。在 LiCoO_2 的 $2\times 2\times 1$ 超胞模型中计算得到的锂离子迁移能垒明显小于 $3\times 3\times 1$ 和 $4\times 4\times 1$ 超胞模型。在 LiCoO_2 的 $3\times 3\times 1$ 和 $4\times 4\times 1$ 超胞模型中计算得到的迁移能垒基本相等。因此, 在 LiCoO_2 的 $3\times 3\times 1$ 和 $4\times 4\times 1$ 超胞模型中计算得到的迁移能垒, 基本上能够代表 LiCoO_2 化学计量比对应的锂离子迁移能垒。不同尺寸的超胞不仅在锂空位浓度上有所差异, 还涉及锂离子的协同迁移效应。在较小的晶胞中, 这种协同迁移效应表现得更为明显。通过计算 LiCoO_2 的 $2\times 2\times 1$ 和 $3\times 3\times 1$ 超胞模型在 c 轴应力条件下的锂离子迁移能垒, 发现即使在层间距相同的情况下, 这2个超胞中计算得到的迁移能垒仍有显著差异, LiCoO_2 的 $2\times 2\times 1$ 超胞模型中锂离子迁移能垒比 $3\times 3\times 1$ 超胞模型的低约0.18 eV。因此, 在 LiCoO_2 中协同迁移效应将促进锂离子迁移。此外, 通过研究 LiCoO_2 脱锂后被氧化的Co的位置对能量的影响, 发现当被

氧化的Co离锂空位越近, 体系能量越低。在层状 LiNiO_2 材料中, 同样发现锂离子协同迁移效应能够促进锂离子迁移。然而, 与层状材料相比, 尖晶石材料中协同迁移效应显著减弱。这是由于尖晶石材料中迁移的锂离子之间存在近邻的过渡金属离子, 使得锂离子协同效应减弱。本工作对正极材料中锂离子迁移提供了系统的理解, 对设计和优化锂离子正极材料具有一定指导意义。

参考文献:

- [1] ZHANG S S, XU K, JOW T R. Study of the charging process of a LiCoO_2 -based Li-ion battery[J]. J Power Sources, 2006, 160(2): 1349–1354.
- [2] 孙硕, 倪明珠, 咎峰, 等. 非晶无机固态电解质的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(10): 1357–1366.
SUN Shuo, NI Mingzhu, ZAN Feng, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(10): 1357–1366.
- [3] 王涛, 王超, 王琛, 等. 固态电池失效分析[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(10): 1404–1414.
WANG Tao, WANG Chao, WANG Chen, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(10): 1404–1414.
- [4] WEI A J, MU J P, HE R, et al. Preparation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /carbon nanotubes composites and $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ full-cell with enhanced electrochemical performance for high-power lithium-ion batteries[J]. J Phys Chem Solids, 2020, 138: 109303.
- [5] WU N T, ZHANG Y, GUO Y, et al. Flakelike LiCoO_2 with exposed {010} facets as a stable cathode material for highly reversible lithium storage[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8(4): 2723–2731.
- [6] HIRANO A, KANNO R, KAWAMOTO Y, et al. Neutron diffraction study of the layered $\text{Li}_{0.5-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ [J]. Solid State Ion, 1996, 86: 791–796.
- [7] WAN Z J, JIANG X X, XU D W, et al. LiMn_2O_4 cathodes with F anion doping for superior performance of lithium-ion batteries[J]. Phys Chem Chem Phys, 2022, 24(36): 21638–21644.
- [8] HENKELMAN G, UBERUAGA B P, JÓNSSON H. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths[J]. J Chem Phys, 2000, 113(22): 9901–9904.
- [9] HENKELMAN G, JÓNSSON H. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points[J]. 2000, 113(22): 9978–9985.
- [10] HAO S P, LI Y J, WANG S, et al. Achieving structural stability of LiCoO_2 at high-voltage by gadolinium decoration[J]. Mater Today Energy, 2022, 25: 100980.
- [11] NING F H, LI S, XU B, et al. Strain tuned Li diffusion in LiCoO_2 material for Li ion batteries: A first principles study[J]. Solid State Ion, 2014, 263: 46–48.
- [12] NING F H, XU B, SHI J, et al. Structural, electronic, and Li migration properties of RE-doped (RE = Ce, La) LiCoO_2 for Li-ion batteries: A first-principles investigation[J]. J Phys Chem C, 2016, 120(33): 18428–18434.
- [13] KANG K, CEDER G. Factors that affect Li mobility in layered lithium transition metal oxides[J]. Phys Rev B, 2006, 74(9): 094105.
- [14] VAN DER VEN A, CEDER G. Lithium diffusion mechanisms in layered intercalation compounds[J]. J Power Sources, 2001, 97: 529–531.

- [15] FALLAHZADEH R, FARHADIAN N. Molecular dynamics simulation of lithium ion diffusion in LiCoO₂ cathode material[J]. Solid State Ion, 2015, 280: 10–17.
- [16] VAN DER VEN A, CEDER G, ASTA M, et al. First-principles theory of ionic diffusion with nondilute carriers[J]. Phys Rev B, 2001, 64(18): 184307.
- [17] VAN DER VEN A. Lithium diffusion in layered Li_xCoO₂[J]. Electrochem Solid-State Lett, 1999, 3(7): 301.
- [18] VAN DER VEN A, BHATTACHARYA J, BELAK A A. Understanding Li diffusion in Li-intercalation compounds[J]. Acc Chem Res, 2013, 46(5): 1216–1225.
- [19] ZHANG F C, DONG J Y, YI D, et al. Archimedean polyhedron LiCoO₂ for ultrafast rechargeable Li-ion batteries[J]. Chem Eng J, 2021, 423: 130122.
- [20] ZHANG B K, LIN Z, DONG H F, et al. Revealing cooperative Li-ion migration in Li_{1-x}Al_xTi_{2-x}(PO₄)₃ solid state electrolytes with high Al doping[J]. J Mater Chem A, 2020, 8(1): 342–348.
- [21] ZHANG B K, YANG L Y, WANG L W, et al. Cooperative transport enabling fast Li-ion diffusion in Thio-LISICON Li₁₀SiP₂S₁₂ solid electrolyte[J]. Nano Energy, 2019, 62: 844–852.
- [22] HE X F, ZHU Y Z, MO Y F. Origin of fast ion diffusion in super-ionic conductors[J]. Nat Commun, 2017, 8: 15893.
- [23] LI X Y, GAO A, TANG Z X, et al. Robust surface reconstruction induced by subsurface Ni/Li antisites in Ni-rich cathodes[J]. Adv Funct Materials, 2021, 31(16): 2010291.
- [24] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. Phys Rev B, 1999, 59(3): 1758–1775.
- [25] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method[J]. Phys Rev B, 1994, 50(24): 17953–17979.
- [26] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. Phys Rev B Condens Matter, 1996, 54(16): 11169–11186.
- [27] MONKHORST H J, PACK J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. Phys Rev B, 1976, 13(12): 5188–5192.
- [28] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Phys Rev Lett, 1996, 77(18): 3865–3868.
- [29] ANISIMOV VI V I, ZAAENEN J, ANDERSEN O K. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of stoner I[J]. Phys Rev B Condens Matter, 1991, 44(3): 943–954.
- [30] MORIWAKE H, KUWABARA A, FISHER C A J, et al. First-principles calculations of lithium-ion migration at a coherent grain boundary in a cathode material, LiCoO₂[J]. Adv Mater, 2013, 25(4): 618–622.
- [31] MORADABADI A, KAGHAZCHI P. Mechanism of Li intercalation/deintercalation into/from the surface of LiCoO₂[J]. Phys Chem Chem Phys, 2015, 17(35): 22917–22922.
- [32] GEORGE G, BROTONS-RUFES A, POATER A, et al. Unlocking the limitations of layered LiNiO₂: Insights from DFT simulations on its viability as a cathode material for aqueous lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2025, 625: 235650.
- [33] KHAN M J I, KANWAL Z, USMANI M N. Shift in optical properties of Mn doped CdS (a DFT+U study)[J]. Mater Res Express, 2018, 5(1): 015915.
- [34] PAYNE M C, TETER M P, ALLAN D C, et al. Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: Molecular dynamics and conjugate gradients[J]. Rev Mod Phys, 1992, 64(4): 1045–1097.
- [35] JEONG E D, WON M S, SHIM Y B. Cathodic properties of a lithium-ion secondary battery using LiCoO₂ prepared by a complex formation reaction[J]. J Power Sources, 1998, 70(1): 70–77.
- [36] XU B, QIAN D N, WANG Z Y, et al. Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries[J]. Mater Sci Eng R Rep, 2012, 73(5/6): 51–65.
- [37] DAHN J R, VON SACKEN U, MICHAL C A. Structure and electrochemistry of Li_{1-x}NiO₂ and a new Li₂NiO₂ phase with the Ni(OH)₂ structure[J]. Solid State Ion, 1990, 44(1/2): 87–97.
- [38] ZHOU Z Z, CAZORLA C, GAO B, et al. First-principles study on the interplay of strain and state-of-charge with Li-ion diffusion in the battery cathode material LiCoO₂[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2023, 15(46): 53614–53622.
- [39] TOMA T, MAEZONO R, HONGO K. Electrochemical properties and crystal structure of Li⁺/H⁺ cation-exchanged LiNiO₂[J]. ACS Appl Energy Mater, 2020, 3(4): 4078–4087.
- [40] NING F H, WANG H W, XU B, et al. Jahn–Teller distortion affected Li ion migration in spinel TiO₂[J]. Solid State Ion, 2017, 312: 17–20.

Lithium Ion Synergistic Migration Effect of Layered and Spinel Cathode Materials

DAI Jingwen, NING Fanghua, GUO Yiming, WU Dongsan, SUN Zhuo, LIU Xiaoyu, YI Jin

(Institute for Sustainable Energy & College of Sciences, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Extended Abstract

Introduction Lithium-ion batteries (LIBs) are widely used in electric vehicles and electronic devices due to their high energy density and long cycle life. The migration rate of lithium ions in cathode materials significantly affects the rate performance of LIBs. Previous studies showed that there were certain differences in the migration energy of lithium ions in LiCoO₂ materials at different concentrations of lithium vacancies, which could be due to the different interlayer distances caused by different concentrations of lithium vacancies. The construction of individual lithium vacancies in different supercells can lead to different concentrations of lithium vacancies, which in turn affects the parameters of the unit cell. In addition, the synergistic migration effect between lithium ions also lead to a decrease in the energy barrier for lithium-ion migration. This paper was to use first-principles calculations to investigate the effects of lithium vacancy concentration and synergistic migration on the lithium-ion migration energy in layered materials (*i.e.*, LiCoO₂, LiNiO₂) and spinel material (*i.e.*, LiMn₂O₄).

Method First principles calculations in this work were conducted using the DS-PAW package, which is based on the density functional theory (DFT) framework and the projector augmented wave (PAW) approach. The basis set is in the form of plane waves, and the cutoff energy is set to be 500 eV. The Monkhorst-Pack scheme was used to integrate the Brillouin zone. The calculations for the models of the $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ and $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ in supercells of $2\times 2\times 1$, $3\times 3\times 1$, and $4\times 4\times 1$ were performed using the k-point meshes of $5\times 5\times 2$, $3\times 3\times 2$, and $2\times 2\times 2$, respectively. The calculations for the models of the $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ and $\text{Li}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$ in supercells of $1\times 1\times 1$, $2\times 2\times 1$, and $3\times 3\times 1$ were performed using the k-point meshes of $3\times 3\times 3$, $2\times 2\times 3$, and $1\times 1\times 3$, respectively. The exchange-correlation interactions were treated with Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) functional within the generalized gradient approximation (GGA) formalism. The strong correlation effects of the 3d electrons were considered by using the GGA+ U method, with effective U value (U_{eff}) of 4.91, 5.00, and 3.50 eV for Co, Ni, and Mn, respectively. All atomic positions and cell parameters were relaxed using the conjugate gradient method until the maximum force on each atom was less than 0.03 eV/Å. The energy convergence criterion for the self-consistent field (SCF) loop was set to 10^{-5} eV. The activation barriers for Li-ion migration were determined through the climbing image nudged elastic band (CI-NEB) method, and the convergence criterion for the forces on the transition state images was set to 0.1 eV/Å.

Results and discussion The results show that in LiCoO_2 material, the lithium-ion migration energy for the $2\times 2\times 1$ supercell is significantly smaller than that of other supercells by using the CI-NEB method to calculate the lithium-ion migration energy barrier. This is because the $2\times 2\times 1$ supercell of LiCoO_2 has a higher concentration of lithium vacancies, which can increase the interlayer distance and decrease in the lithium-ion migration energy. In addition, there are still some differences in the energy for lithium ion migration when different supercells of LiCoO_2 have the same interlayer distance. The synergistic migration effect of lithium ions can lead to a decrease in the energy for lithium ion migration when there are more lithium ion migration pathways in the LiCoO_2 supercell when LiCoO_2 is expanded to the same size. Also, the same pattern in LiNiO_2 material occurs.

The results show that the higher the concentration of lithium vacancies in spinel materials is, the smaller the energy for lithium ion migration will be, after applying the same treatment to spinel materials LiMn_2O_4 and LiTi_2O_4 . Unlike layered materials, however, the synergistic migration effect of lithium ions in spinel materials does not have a significant impact on the energy for lithium ion migration. This is because the interaction between transition metals and lithium ions has a certain hindering effect on lithium ion migration when lithium ions migrate in spinel materials.

Conclusions The calculation results indicated that in layered materials like LiCoO_2 and LiNiO_2 , the lower the concentration of lithium vacancies was, the smaller the interlayer distance would be, thus increasing the activation barrier for lithium-ion migration. The migration energy barriers for lithium ions within the $3\times 3\times 1$ and $4\times 4\times 1$ supercells of LiCoO_2 were similar, indicating that the energy barriers derived from these supercells could be considered as a representative of the migration energy barriers in the stoichiometric ratio of LiCoO_2 . The synergistic migration effect of lithium ions in layered materials reduced migration energy, while the synergistic migration effect of lithium ions in spinel materials was not significant.

Keywords lithium-ion batteries; cathode materials; lithium-ion migration; synergistic migration; first-principles calculations