



Mn掺杂TiO₂(101)提高锂空电池阴极催化活性的第一性原理研究

范华伟, 秦圆, 杨影影, 王月霖, 王旭东, 黄昊, 姚曼*

大连理工大学材料学院, 大连 116000

*通讯作者, E-mail: yaoman@dlut.edu.cn

收稿日期: 2019-01-24; 接受日期: 2019-03-06; 网络版发表日期: 2019-05-17

国家自然科学基金(编号: 21233010)资助项目

摘要 本文基于密度泛函理论对TiO₂(101)和Mn_xTi_{1-x}O₂(101)作为锂空电池阴极催化材料进行了研究, 发现其表面能够生成两种不同结构的Li₂O₂, 进一步地研究了其中最稳定的生成结构并通过计算锂空电池首次充放电过程中的过电势来评价催化性能. 结果表明, Mn掺杂进入TiO₂(101)对充放电的过电势均有降低作用, 深入分析发现掺杂Mn对TiO₂促进阴极催化反应的本质因素源于掺杂原子Mn的d态轨道的分布以及其平均能量. 掺杂原子的d态轨道在费米能级处的峰态诱导了附近O的p态轨道, 二者共同作用在Mn_xTi_{1-x}O₂(101)的总态密度的费米能级处形成多个新峰, 改变了催化剂的导电方式. 此外, 由于掺杂原子Mn的d态轨道的平均能量高于Ti原子, 使得O的p态轨道受到更多的激发, 促使在Mn掺杂原子附近的氧空位形成能降低, 为放电过程阴极催化反应的氧还原提供了更多的活性位点并且有利于氧气的吸附与还原.

关键词 过电势, d态轨道, 氧空位, 活性位点, 锂空电池

1 引言

随着经济的快速发展、工业进程的加快、温室气体以及有害气体的大量排放, 促使人们对清洁能源的需求越来越强烈. 锂空电池(LOB)以其超高能量密度(11680 W h/kg)被认为是化学上的终极储能目标^[1~5], 有望运用于电动汽车成为新一代环保能源. 如若能很好地对LOB进行开发, 则其性能足以与汽油相媲美. 尽管如此, LOB在其商业化进程中仍存在几个关键性的问题亟待解决, 主要包括充放电过程中过电势较高、较差的循环性、寿命较短等, 其中的关键问题源

于氧气在电池阴极上的还原(ORR)和析出(OER)过程受阻^[6~9]. 因此, 在LOB的阴极加入高效的催化剂来提升ORR和OER的动力学过程, 是目前普遍认可的提高LOB性能的有效途径之一.

锐钛矿型TiO₂由于具有结构简单、成本低、催化性能优异等优点被广泛应用于光催化和汽车尾气的三效催化剂中, 又因其氧化能力极强几乎能使各种有机物的化学键断裂, 也常用于有机物的降解. 李豪君^[10]将TiO₂用于LOB的阴极催化材料, 发现电池的放电比在0.3和0.5 mA cm⁻²电流密度下分别提升了39%和75%, 而改性TiO₂更是将电池的循环寿命提升到400次

引用格式: Fan H, Qin Y, Yang Y, Wang Y, Wang X, Huang H, Yao M. First principle study of Mn-doped TiO₂ enhancing cathode catalysis in lithium-oxygen batteries. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 899–905, doi: 10.1360/SSC-2019-0010

以上,在原有基础上取得了重大突破.据报道,当TiO₂存在氧空位缺陷时对O₂的储存能力有明显提高^[11],这可能对LOB阴极催化材料催化活性有好的作用.但目前,关于TiO₂作为LOB阴极催化材料提高催化性能的机制研究欠缺,尤其是理论探究几乎没有.深入认识上述问题,对合理开发性能优异的催化材料有事半功倍之效.

本文基于第一性原理对TiO₂(101)和Mn_xTi_{1-x}O₂(101)作为LOB的阴极催化材料进行研究,确定了其表面生成的最稳定的锂的氧化物和对应的过电势.在此基础上对TiO₂材料进行掺杂改性探究,进一步揭示其改性过后的反应机理以及其过电势改变的本质影响因素,并且通过对掺杂前后TiO₂材料氧缺陷的形成探究,从理论上进一步阐述氧缺陷对材料催化活性影响的机理.上述研究有助于更进一步地理解TiO₂作为LOB阴极催化材料时的反应机理.对实验上设计LOB新型催化剂有着重要的指导意义.

2 计算部分

2.1 计算方法

本文计算采用基于第一性原理的密度泛函理论(DFT),通过Vienna *ab initio* Simulation Package (VASP 5.4.1)软件^[12,13]进行计算,价电子间的交互关联能采用广义梯度近似下的Perdew-Burke-Emzerhof (PBE)泛函进行描述,由于Ti原子d轨道的强关联作用,采用近似交换相关函数无法为TiO₂提供正确的电子结构,故在本工作中采用DFT+U进行计算,U值用作校正,因此U-J设置为(4~0.5) eV用于Ti的3d轨道电子的校正^[11],对于掺杂的过渡金属元素,由于没有可以比较的实验数据,没有进行任何轨道校正,U-J值设置为0.平面波截断能取400 eV, Gaussian展宽设为0.2 eV,不可约布里渊区K点采用Monkhorst-Pack的形式,对于TiO₂晶胞,K值设为4×4×4, TiO₂(101)设为4×4×1.自洽计算中能量和力的收敛标准分别设为10⁻⁴和0.05 eV.

2.2 建模

首先对锐钛矿型TiO₂进行结构优化,得到其晶格参数为 $a=b=3.78$ Å、 $c=9.49$ Å,这与实验上测得结果 $a=b=3.78$ Å、 $c=9.50$ Å相一致^[14],同时也与计算结果相一致^[11],印证计算方法和参数选择的合理性.因为TiO₂

(101)是TiO₂最稳定且经常暴露的晶面,所以选择TiO₂(101)进行建模计算.建立了一个9层的2×2的晶胞,为了避免周期性结构和吸附物之间的作用力,在表面建立15 Å的真空层且将其最下面三层固定,其他层原子弛豫.改性是用过渡族金属元素Mn替换表面的一个Ti原子,选择Mn主要是参考已获得的实验结果,MnO复合在石墨烯上作为LOB阴极催化材料时极大地提高了催化性能^[15].通过掺杂Mn原子来进一步探究其对催化进程的影响,其结构示意图如图1所示.

充放电过程中的ORR和OER进程中各反应中间产物之间的自由能差值通过式(1)^[16]来进行计算:

$$\Delta G = \Delta E^{\text{total}} + \Delta E^{\text{ZPE}} - T\Delta S \quad (1)$$

其中 ΔE^{Total} 、 ΔE^{ZPE} 和 ΔS 分别表示反应进程中相邻两步之间总能量、零点能、熵值之间的差值, T 取300 K,中间产物的零点能通过DFT方法计算原子的振动频率来获得,熵值通过查NIST (National Institute of Standards and Technology)数据库获得.

TiO₂(101)氧空位形成能(E_{vac})通过式(2)来计算^[17]:

$$E_{\text{vac}} = \frac{\{E(\text{red})_{\text{vacancy}} + \frac{n}{2}E(\text{O}_2) - E(\text{sto})\}}{n} \quad (2)$$

其中 $E(\text{red})_{\text{vacancy}}$ 、 $E(\text{sto})$ 分别代表表面存在氧空位的TiO₂(101)和完整的TiO₂(101)的总能量, $E(\text{O}_2)$ 表示氧气在气态下的能量, n 代表氧空位的数目.

小分子在TiO₂(101)的吸附能(E_{ads})通过式(3)来计算^[18]:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{total}} - E_{\text{slab}} - E_{\text{molecule}} \quad (3)$$

其中, E_{total} 表示吸附物吸附在催化材料表面的总能量, E_{slab} 、 E_{molecule} 分别代表催化剂表面的总能量以及吸附物小分子在自由状态下的能量. E_{vac} 、 E_{ads} 值如果为正则意味着形成氧空位和吸附需要增加额外的能量,如果为负值则表示在常态下能够自发进行.

3 结果与讨论

通过式(3)对纯TiO₂(101)和Mn_xTi_{1-x}O₂(101)面进行表面锂离子吸附能的计算来初步探究掺杂是否会带来影响,结果如表1所示,其中吸附位点见图1.

通过初步的计算发现,由于Mn原子掺杂进入TiO₂体系,其附近位点对锂离子的吸附能增高,说明由于掺

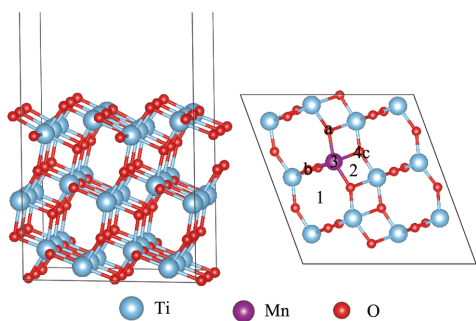


图 1 左侧是TiO₂(101)的结构示意图, 右侧是掺杂Mn时TiO₂(101)的俯视图. 俯视图中1、2、3、4表示锂离子吸附位点, a、b、c表示氧空位形成的位置(网络版彩图)

Figure 1 The left side is a schematic view of the structure of TiO₂(101), and the right side is a top view of TiO₂(101) when doped with Mn. In the top view, 1, 2, 3, and 4 indicate lithium ion adsorption sites, a, b, and c indicate positions at which oxygen vacancies are formed (color online).

表 1 TiO₂(101)和Mn_xTi_{1-x}O₂(101)对不同位点锂离子的吸附能, 吸附位点见图1

Table 1 Adsorption energy of TiO₂(101) and Mn_xTi_{1-x}O₂(101) for lithium ions at different sites. The adsorption sites are shown in Figure 1

	位点1	位点2	位点3	位点4
TiO ₂ (101)	-3.07	-2.83	-2.80	-3.07
Mn _x Ti _{1-x} O ₂ (101)	-4.51	-4.50	-3.98	-3.95

杂原子的介入在TiO₂表面形成新的活性位点, 而吸附能的增加将增加中间产物的稳定性并加快反应进程.

由已发表的研究结果得知, TiO₂作为LOB阴极催化剂时阴极的主要反应产物为Li₂O₂^[19], 据此在TiO₂(101)表面进行反应产物Li₂O₂的反应路径探究, TiO₂(101)和Mn_xTi_{1-x}O₂(101)作为LOB阴极催化剂时反应生成的Li₂O₂, 图2为沿Li₂O₂反应路径的吉布斯自由能图.

通过对TiO₂(101)和Mn_xTi_{1-x}O₂(101)表面生成物的研究, 得到两种不同结构的Li₂O₂的生成物, 第一种为近菱形结构对应于图2(a, b), 近似平行于表面; 第二种直线型结构对应于图2(c, d), 参见图中最右侧的结构示意图. 在进行吉布斯自由能计算时也将气态O₂的焓值(298 K的标准条件下 $-T\Delta S = -0.63$ eV)考虑在内, 除去Li₂O₂和催化剂之间的作用力, 单独计算出的近菱形结构的Li₂O₂生成焓和吉布斯自由能分别为 $\Delta H = -6.58$ eV, $\Delta G = -5.95$ eV与实验上实际所测得的值 $\Delta H = -6.56$ eV, $\Delta G = -5.91$ eV相一致^[20], 通过能斯特方程

$\Delta G = -neU$, 可以计算出 $U_0 = \Delta G/2e = 2.98$ V, 与实验上所测得的2.96 V相近^[20], 再一次印证了计算方法和模型的准确性.

本文依据生成结构为近菱形结构Li₂O₂的计算结果进行分析, 因为从能量上其比直线型结构更加稳定. 由于催化剂和生成物之间的相互作用和Li₂O₂的生成能混合在一起, 所以计算平衡电压以及过电势时会将其一起考虑进去. 同时采用以下公式来计算首次充放电过程中的过电势, (1) $\eta_C = U_C - U_0$, (2) $\eta_{DC} = U_0 - U_{DC}$, (3) $\eta_{total} = \eta_{DC} + \eta_C$, 其中 U_{DC} 表示首次放电过程中ORR进程进行时所需施加的最小电压($U_{DC} = \min[-\Delta G/e]$), U_C 则表示首次充电过程中使OER进程仍然能够自发进行的最大电压($U_C = \max[-\Delta G/e]$)^[16]. 据此计算出TiO₂(101)和Mn_xTi_{1-x}O₂(101)作为LOB阴极催化材料时的充放电电压和平衡电压, 结果列于表2.

根据表2的结果, 计算出TiO₂(101)和Mn_xTi_{1-x}O₂(101)的充放电的过电势, 见图3.

通过图3的结果可以得知, TiO₂(101)作为LOB阴极催化剂时的首次充放电的总过电势为3.59 V, 而当金属Mn掺杂进入TiO₂(101)时总过电势降为2.32 V, 对TiO₂进行Mn掺杂对锂空气电池充放电过程中的OER和ORR过程的过电位均有降低作用, 且对ORR过程过电势的降低(0.88 V)大于OER进程(0.39 V). 可见Mn原子掺杂进入TiO₂(101)起到双效催化剂的作用, 这与实验上得到的结论也是一致的^[10].

为了进一步探究掺杂究竟对体系带来的影响, 本文对掺杂前后的体系进行了态密度的计算和分析, 结果如图4所示.

从图4(a1)中可以看出, TiO₂属于半导体材料(不含Ti₂O₃成分的TiO₂呈现出本征半导体的性质), 这也与已发表的文章结果相符合. 从图4(b1, b2, b4)中可以看出, 由于Mn原子的掺杂, 促使费米能级处产生多个新峰并且缩短了导带和价带之间禁带的宽度, 其导电机理从依靠自由电子转变为主要依靠电子空穴导电, 即TiO₂(101)的导电性质从本征半导体向p型转变, 同时提高了电池阴极催化剂的导电性质. 根据已发表的实验文献, 实验上检测到TiO₂和Mn_xTi_{1-x}O₂作为LOB阴极催化材料时, 对应生成的Li₂O₂的堆积形貌以及密度均发生了改变^[10], 而生成物的堆积形貌以及密度改变也会影响后续充放电电压和过电势^[21,22]. 对比本文的计算结果, 推测其原因可能是由于掺杂原子的介入使

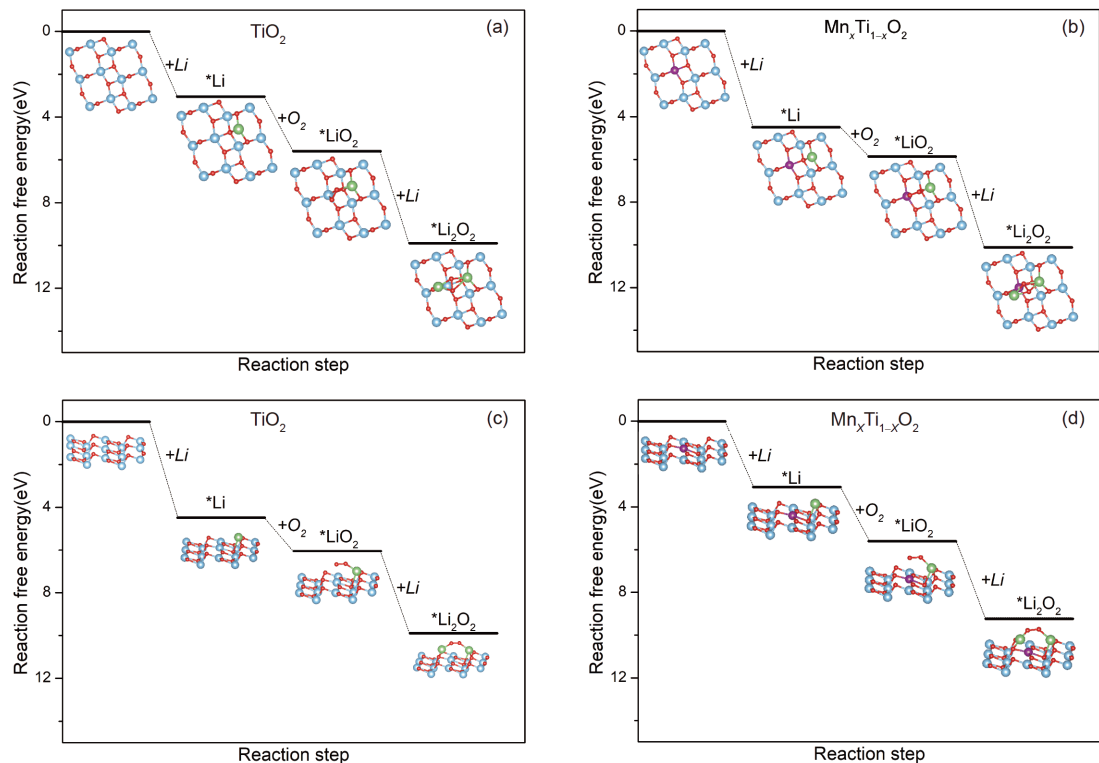


图 2 TiO₂和Mn_xTi_{1-x}O₂作为LOB阴极催化剂时反应生成的Li₂O₂反应路径吉布斯自由能图, 反应产物Li₂O₂为近菱形结构(a)和(b), 及直线型结构(c)和(d). 每步反应之下对应的优化后得到的稳定结构同时示出. 其中蓝色、绿色、红色、紫色依次代表Ti、Li、O、Mn原子(网络版彩图)

Figure 2 Gibbs free energy diagram of Li₂O₂ reaction path formed on TiO₂ and Mn_xTi_{1-x}O₂ as LOB cathode catalyst, reaction product Li₂O₂ with rhombohedral structure (a) and (b), and linear structure (c) and (d). The corresponding optimized stability structure under each reaction is shown simultaneously. Among them, blue, green, red, and purple represent Ti, Li, O, and Mn atoms in turn (color online).

表 2 TiO₂(101)和Mn_xTi_{1-x}O₂(101)作为阴极催化剂时对应的首次充电、放电以及平衡电压 U_C , U_{DC} , U_0

Table 2 First charging, discharging and balanced voltage U_C , U_{DC} , U_0 for TiO₂(101) and Mn_xTi_{1-x}O₂(101) as cathode catalysts

电压(V)	U_C	U_{DC}	U_0
TiO ₂ (101)	5.44	1.85	3.61
Mn _x Ti _{1-x} O ₂ (101)	5.05	2.73	3.61

得催化剂表面形成更多的活性位点和导电性质的增强, 使得阴极催化反应的速率以及生成物的稳定性发生改变. 对于氮掺杂TiO₂也有类似的催化结果.

对掺杂Mn原子后TiO₂费米能级处产生的新峰进一步分析, 可以看出新峰的形成, 主要是由于掺杂原子Mn的d态轨道和表面O原子p态轨道的共同作用, 对比未掺杂的TiO₂(101)的态密度图4(a1), 可以发现O的p态轨道在费米能级处没有出现任何的峰态, 推测主要是

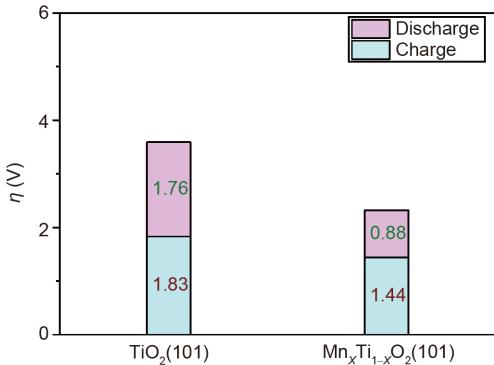


图 3 TiO₂(101)和Mn_xTi_{1-x}O₂(101)作为LOB阴极催化剂时的首次充电和放电过电势(网络版彩图)

Figure 3 The first charging and discharge overpotential of TiO₂(101) and Mn_xTi_{1-x}O₂(101) as cathode catalysts for LOB (color online).

由于掺杂原子Mn的d态轨道激发了其附近O原子的p态轨道, 然后共同作用在费米能级处形成新峰.

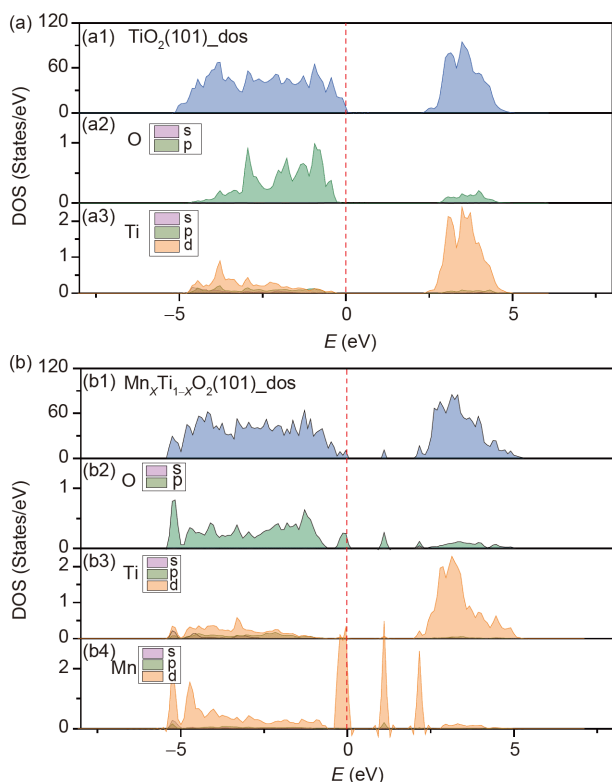


图 4 $\text{TiO}_2(101)$ (a)和 $\text{Mn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2(101)$ (b)的态密度(DOS)以及各原子的分波态密度(PDOS)(网络版彩图)

Figure 4 Density of states (DOS) of $\text{TiO}_2(101)$ (a) and $\text{Mn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2(101)$ (b) and the partial wave density of states (PDOS) of each atom (color online).

作为LOB的阴极催化材料,在制备 $\text{TiO}_2(101)$ 时会先用高温加热的方法改性 $\text{TiO}_2(101)$,主要是使 $\text{TiO}_2(101)$ 产生更多的氧空位^[19]。 TiO_2 表面氧空位的催化机理在于为放电过程的阴极催化反应的氧还原提供更多的活性位点,并且有利于氧气的吸附与还原,同时也促进锂离子和电子的传输。实验也已经证明了氧空位的增多将提升催化活性。因此本文接着计算了 $\text{TiO}_2(101)$ 存在氧空位时的态密度,来探究氧缺陷(自掺杂)对体系的影响。

对比图4(a1)和图5(a),可以得知 $\text{TiO}_2(101)$ 表面存在氧空位时费米能级向右移动,且费米能级附近出现新峰,将 TiO_2 从本征半导体向N型半导体转变并提升了 TiO_2 的导电性质,从图5(c)可以得出, $\text{TiO}_2(101)$ 表面存在氧空位时产生的新峰主要是由于Ti的d态轨道的作用,推测其原因可能是由于部分 Ti^{4+} 被还原。

对比图4(a2)与(b2),可以得知O原子的p态轨道是由于Mn原子d态轨道的激发,然后共同作用形成了新

峰。可见掺杂同样对氧空位的形成带来影响,通过式(2)计算了掺杂原子附近3种位置的氧空位形成能。

从表3中的计算结果可以得出,掺杂Mn原子降低了 $\text{TiO}_2(101)$ 的氧空位形成能,进一步印证了前面的推论:由于掺杂原子的d态轨道激发了附近O原子的p态轨道,使得O原子的能量被激发,更容易脱离原有的位置,在催化剂表面形成氧空位。则相对于掺杂改性后的 TiO_2 作为LOB阴极催化材料进行高温热处理时,预计更容易获得更多的氧空位,在其表面产生更多的活性位点,这也解释了实验上生成 Li_2O_2 稠度增大的现象^[19]。

从前面对 $\text{TiO}_2(101)$ 和 $\text{Mn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2(101)$ 态密度计算结果可以得知,掺杂原子带来的改变主要是与掺杂原子的d态轨道有关,我们进一步推测不仅和掺杂原子的d态轨道的分布有关还和d态轨道的平均能量有着潜在的联系。d带轨道平均能量又称d带中心(d band center)^[23],被称为过渡金属催化的“描述符”,对过渡金属的催化有着重要的指导意义^[24]。因此本文对掺杂前 TiO_2 中Ti原子的d态轨道平均能量以及 $\text{Mn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2(101)$ 中的Mn原子的d带轨道平均能量采用式(4)进行了计

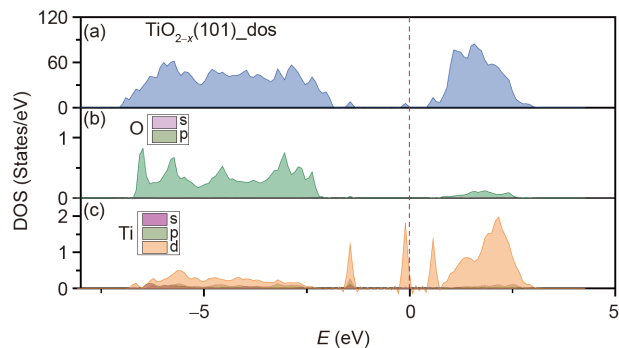


图 5 $\text{TiO}_2(101)$ 存在氧空位时的DOS(a)以及各原子的PDOS(b, c)(网络版彩图)

Figure 5 DOS in the presence of oxygen vacancies in (a) $\text{TiO}_2(101)$ and (b, c) PDOS of each atom (color online).

表 3 $\text{TiO}_2(101)$ 和 $\text{Mn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2(101)$ 在位置a、b、c处氧空位形成能(E_{vac}),氧空位形成位置见图1

	位置a	位置b	位置c
$\text{TiO}_2(101)$	6.15	4.27	5.41
$\text{Mn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2(101)$	4.17	2.71	3.99

算^[25],

$$\varepsilon_d = \frac{\int n_d(\varepsilon)\varepsilon d\varepsilon}{\int n_d(\varepsilon)d\varepsilon} \quad (4)$$

其中, ε 代表计算的d带轨道的能量, $n_d(\varepsilon)$ 代表d态轨道的电子数目.

通过计算可以得知, 未掺杂TiO₂中Ti原子的d态轨道平均能量为0.97 eV, 掺杂以后相同位点Mn原子的d带轨道平均能量为1.69 eV (均取绝对值), 这一结果也印证了之前的推测, 因此可得结论, 由于Mn原子的d态轨道平均能量高于Ti, 当掺杂原子Mn替代了一个Ti原子进入TiO₂(101), Mn原子的d态轨道更多地激发了附近的氧原子的p态能量, 使得附近的氧原子的氧空位形成能降低, 并在其表面形成活性位点, 促进催化反应的进行.

4 结论

本文基于第一性原理对TiO₂(101)和Mn_xTi_{1-x}O₂(101)作为LOB阴极催化剂进行探究, 结果表明, Mn掺杂能够降低电池充放电过程中的过电势, 有双效催化剂的效用. 我们对这一有利结果进一步从电子态密度的角度进行计算和深入分析, 结果表明Mn掺杂带来影响的本质因素是由于掺杂原子的d态轨道的分布和其平均能量. d态轨道在费米能级处的分布能够改变催化剂的导电方式. 如果掺杂原子的d态轨道的平均能量高于TiO₂, 可激发附近O的p态轨道, 促进氧空位的生成, 促成在TiO₂表面形成更多的活性位点, 提高催化活性. 本文通过计算掺杂Mn前后TiO₂性质的改变, 阐述了掺杂提升催化性能的本质原因, 可以据此来进行掺杂元素的选择, 这对催化材料的设计有一定的借鉴作用.

致谢 感谢辽宁省能源材料和器件重点实验室以及大连理工大学网络与信息化中心-超算中心的支持.

参考文献

- 1 Gaurav A, Ng FTT, Rempel GL. *Green Energy Environ*, 2016, 1: 62–74
- 2 Dunn B, Kamath H, Tarascon JM. *Science*, 2011, 334: 928–935
- 3 Zhang X, Wang XG, Xie Z, Zhou Z. *Green Energy Environ*, 2016, 1: 4–17
- 4 Zhang S. *Green Energy Environ*, 2016, 1: 1–2
- 5 Lu Y. *Green Energy Environ*, 2016, 1: 3
- 6 Li F, Zhang T, Zhou H. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 1125
- 7 Christensen J, Albertus P, Sanchez-Carrera RS, Lohmann T, Kozinsky B, Liedtke R, Ahmed J, Kojic A. *J Electrochem Soc*, 2011, 159: R1–R30
- 8 Jung HG, Hassoun J, Park JB, Sun YK, Scrosati B. *Nat Chem*, 2012, 4: 579–585
- 9 Girishkumar G, McCloskey B, Luntz AC, Swanson S, Wilcke W. *J Phys Chem Lett*, 2010, 1: 2193–2203
- 10 H Li. Catalytic Mechanism and Application of Modified Titanium Dioxide in Lithium Air Batteries. *Dissertation for the Master's Degree*. Shenzhen: Shenzhen University, 2016 (in Chinese) [李豪君. 改性二氧化钛在锂空气电池中的催化机理与应用研究. 硕士学位论文. 深圳: 深圳大学, 2016]
- 11 Aschauer U, Chen J, Selloni A. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 12956
- 12 Wang J, Liu M, Lin M. *Solid State Ion*, 2006, 177: 939–947
- 13 Ding WC, Gu XK, Su HY, Li WX. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 12216–12223
- 14 Li Z, Wang X, Xing X. *J Atom Mol Phys*, 2019, 2: 305–311 (in Chinese) [李宗宝, 王霞, 邢晓波. 原子与分子物理学报, 2019, 2: 305–311]
- 15 Lei M, Cao Y, Lin X, Yang X, Cai S, Yuan R, Zheng M, Dong Q. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 663–670 (in Chinese) [雷鸣, 曹勇, 林晓东, 杨续来, 蔡森荣, 袁汝明, 郑明森, 董全峰. 中国科学: 化学, 2017, 47: 663–670]
- 16 Lee M, Hwang Y, Yun KH, Chung YC. *J Power Sources*, 2015, 288: 296–301
- 17 Lin X, Zhou L, Huang T, Yu A. *Inter J Electrochem Sci*, 2012, 7: 9550–9559
- 18 Xie T, Wang XD, Yao M, Liu XS, Chen YG. *RSC Adv*, 2016, 6: 20349–20356
- 19 Wang F, Li H, Wu Q, Fang J, Huang Y, Yin C, Xu Y, Luo Z. *Electrochim Acta*, 2016, 202: 1–7
- 20 Hummelshøj JS, Blomqvist J, Datta S, Vegge T, Rossmeisl J, Thygesen KS, Luntz AC, Jacobsen KW, Nørskov JK. *J Chem Phys*, 2010, 132:

071101

- 21 Wei C, Feng Z, Scherer GG, Barber J, Shao-Horn Y, Xu ZJ. *Adv Mater*, 2017, 29: 1606800
- 22 Ma L, Meng N, Zhang Y, Lian F. *Nano Energy*, 2019, 58: 508–516
- 23 Lima FHB, Zhang J, Shao MH, Sasaki K, Vukmirovic MB, Ticianelli EA, Adzic RR. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 404–410
- 24 Hammer B, Norskov JK. *Nature*, 1995, 376: 238–240
- 25 Bhattacharjee S, Waghmare UV, Lee SC. *Sci Rep*, 2016, 6: 35916

First principle study of Mn-doped TiO_2 enhancing cathode catalysis in lithium-oxygen batteries

Huawei Fan, Yuan Qin, Yingying Yang, Yuelin Wang, Xudong Wang, Hao Huang, Man Yao*

School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116000, China

*Corresponding author (email: yaoman@dlut.edu.cn)

Abstract: Based on the density functional theory, pure and doped $\text{TiO}_2(101)$ ($\text{Mn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2(101)$) were investigated as cathode catalytic materials for lithium-oxygen batteries. It was found that Li_2O_2 was formed on the surface with two different structures. We chose the most stable structure to further explore, and the catalytic performance is evaluated by the overpotential during the first charging and discharging process of the lithium-oxygen batteries. The results show that the doping of Mn has a lowering effect on the overpotential of both charge and discharge. Through further calculation and analysis of electron state density, we found that the essential factor of Mn doping in TiO_2 to promote cathodic catalytic reaction is due to the distribution of d-state orbitals and the average energy of d-state orbitals of doped atom Mn. The distribution of the d-state orbital of the doping atom Mn at the Fermi level induces the p-state orbit of the nearby O atom, and these make the formation of new impurity peaks at the Fermi level of the total density of states of $\text{Mn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2(101)$, which changes the conductivity of the catalyst. In addition, since the average energy of the d-state orbital of the doped atom Mn is higher than Ti atom, the p-state orbital of the oxygen atom is more excited, which promotes the formation of oxygen vacancies on the surface when Mn atom is doped. It provides more active sites for ORR of cathodic catalytic reaction in discharge process and is beneficial to oxygen adsorption and reduction.

Keywords: overpotential, d-state orbital, oxygen vacancies, active site, lithium-oxygen battery

doi: [10.1360/SSC-2019-0010](https://doi.org/10.1360/SSC-2019-0010)