

物理所证实无序岩盐氧化物正极材料中锂离子的传导和存储机制

在全球变暖和能源危机的大背景下,随着新能源技术的快速发展,人们对高性能、低成本储能技术的需求不断扩张。锂离子电池由于具有高能量密度、长循环寿命等优异综合性能,广泛应用于消费电子产品、电动汽车及储能等领域。为应对不断增长的产能需求和日益紧缺的原材料资源,高比容量、高稳定性、低成本电极材料开发是目前锂离子电池技术研发的重要环节。2014年,研究人员基于渗流理论首次报道了无序岩盐氧化物材料($\text{Li}_{1+x}\text{TM}_{1-x}\text{O}_2$, TM为3d/4d过渡金属, $x < 1$) 在含锂量超过一定阈值后可以实现电化学性能激活,使得近年来阳离子无序岩盐材料作为一种不同于传统层状氧化物的新型正极材料受到了广泛关注。其独特的三维过渡金属阳离子骨架相比传统层状氧化物二维结构而言在充电过程高脱锂态下更容易保持晶体结构稳定,因而有望实现更高比容量的电极材料设计;同时,由于破除了传统层状氧化物中锂离子与过渡金属离子分层排布的要求,材料中过渡金属元素的选择不再局限于钴、镍、锰三种元素,而可选取丰度高、成本低的钛、铁等过渡金属元素。上述特性使得无序岩盐正极材料有望成为下一代高比容量、低成本正极材料的优势候选。

理论研究表明,无序氧化物结构中锂离子在TM-O八面体平衡位点之间通过特定的四面体空隙位点(称之为四面体通道)迁移,四面体空隙周围过渡金属阳离子和锂离子的排布方式显著影响锂离子传导。然而实际材料中,由于过渡金属阳离子离子半径和电荷数的差异以及材料合成工艺的影响,阳离子并非完全随机分布形成完美的无序岩盐结构。阳离子偏聚形成的短程结构影响可传导锂离子四面体通道的几何构型、分布和连通性,从而显著影响无序氧化物正极材料中锂离子存储和传导特性。由于材料结构复杂性增加,传统的实验分析方法难以精确定阳离子无序氧化物材料的结构,阳离子无序氧化物材料结构中锂离子传导机制的理论预测也有待进一步证实。

近日,中国科学院物理研究所研究人员与美国橡树岭国家实验室研究人员合作,利用中子全散射(Neutron Total Scattering) 实验技术并结合逆蒙特卡罗(Reverse Monte-Carlo, RMC) 数据分析方法研究了无序岩盐模型正极材料 $\text{Li}_{1.16}\text{Ti}_{0.37}\text{Ni}_{0.37}\text{Nb}_{0.10}\text{O}_2$, 还原构建了包含64000个原子位点的大尺度结构模型。此前研究发现,结构中 Ni^{2+} 发生偏聚使得过渡金属阳离子和锂离子分布明显偏离理论模型中阳离子随机分布的情形。实验观察到的可传导锂离子的四面体空位数目(理论模型中预测的四面体空位周围只含有锂离子,不含有过渡金属阳离子, 0-TM) 显著低于理论模型预测的含量。进一步对超胞结构进行统计分析发现,过渡金属 Ti^{4+} 离子在晶格中存在偏离TM-O八面体中心位点分布的现象。第一性原理计算结果表明,该偏移引起的晶格畸变显著影响锂离子迁移能垒,使得一部分原本不具有活性的锂扩散通道(四面体空位周围含有1个过渡金属阳离子, 1-TM) 被激活。将此修正因素引入锂离子渗流模型后发现,这部分额外的锂离子扩散通道使得整体参与渗流的锂离子含量显著上升,结构分析中观测到的可传导锂离子的含量与电化学测试中材料实际的可用容量基本符合。

上述研究结果证实并拓展了无序岩盐结构中锂离子传导的渗流理论,为设计无序岩盐氧化物正极材料提供了理论依据。此外,全散射实验技术和逆蒙特卡罗分析方法的结合为研发无序岩盐氧化物等具有复杂纳米和短程结构的材料提供了有效的手段。相关成果以Expandable Li percolation network: the effects of site distortion in cation-disordered rock-salt cathode material为题发表在《美国化学会志》(Journal of the American Chemical Society) 上。上述研究工作得到国家自然科学基金委大科学装置联合基金项目和中国科学院稳定支持基础研究领域青年团队计划项目的支持。

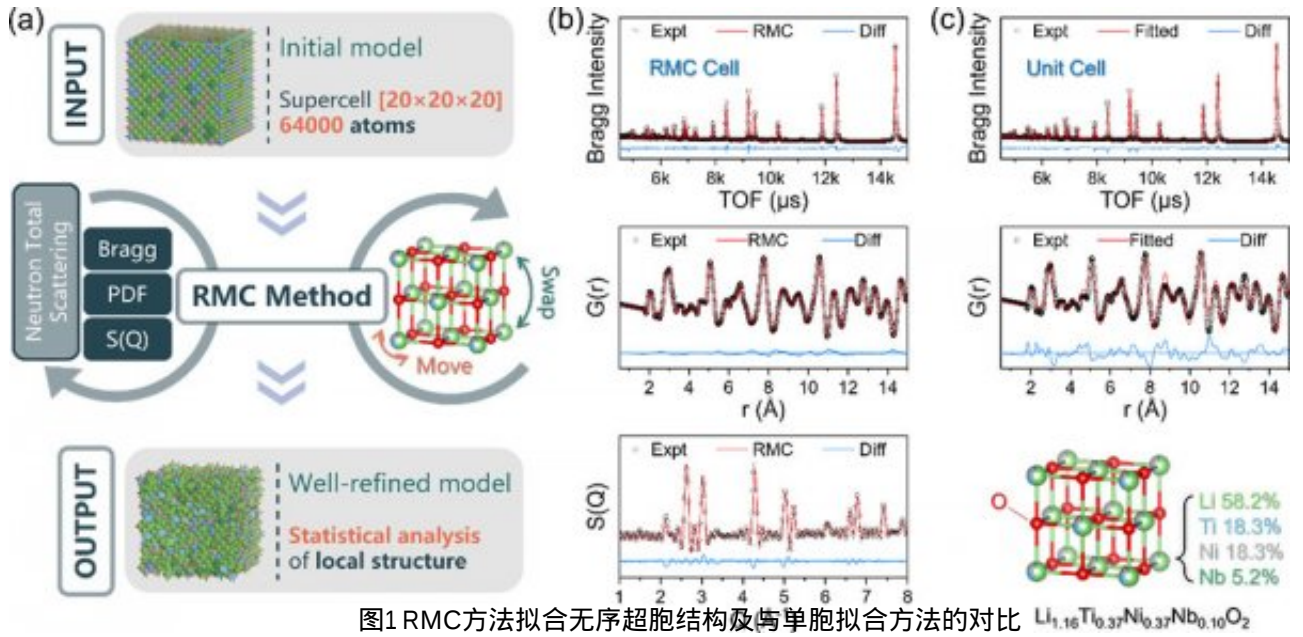


图1 RMC方法拟合无序超胞结构及与单胞拟合方法的对比

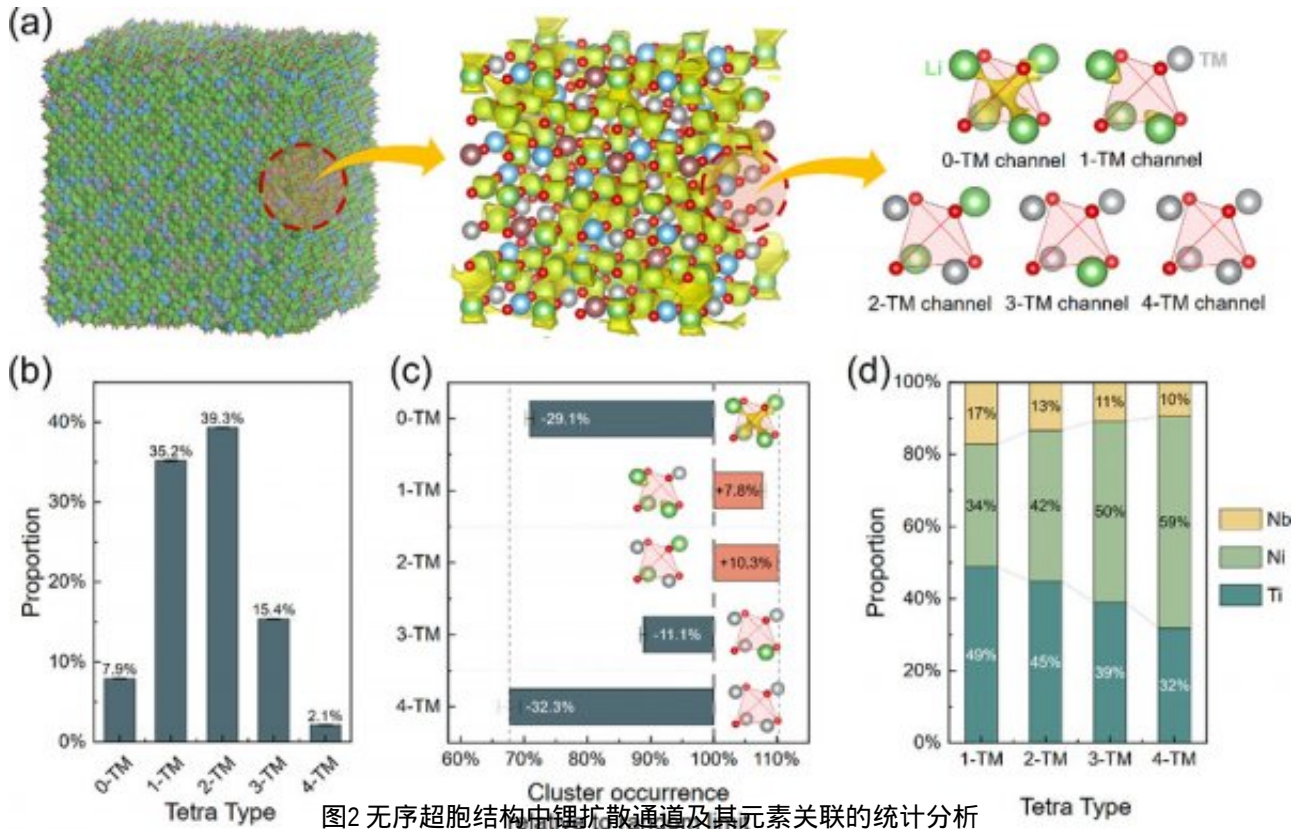


图2 无序超胞结构中锂扩散通道及其元素关联的统计分析

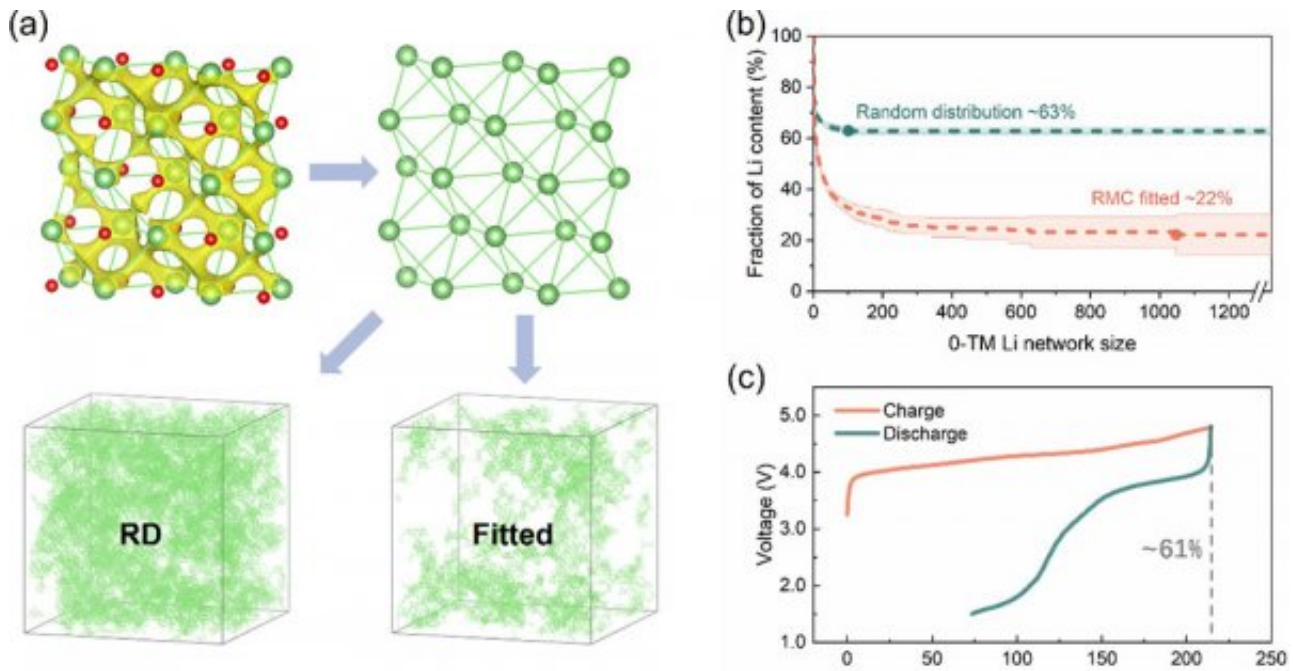


图3 无序超胞结构中锂渗流网络的计算、可视化以及电化学实验结果的对比(g)

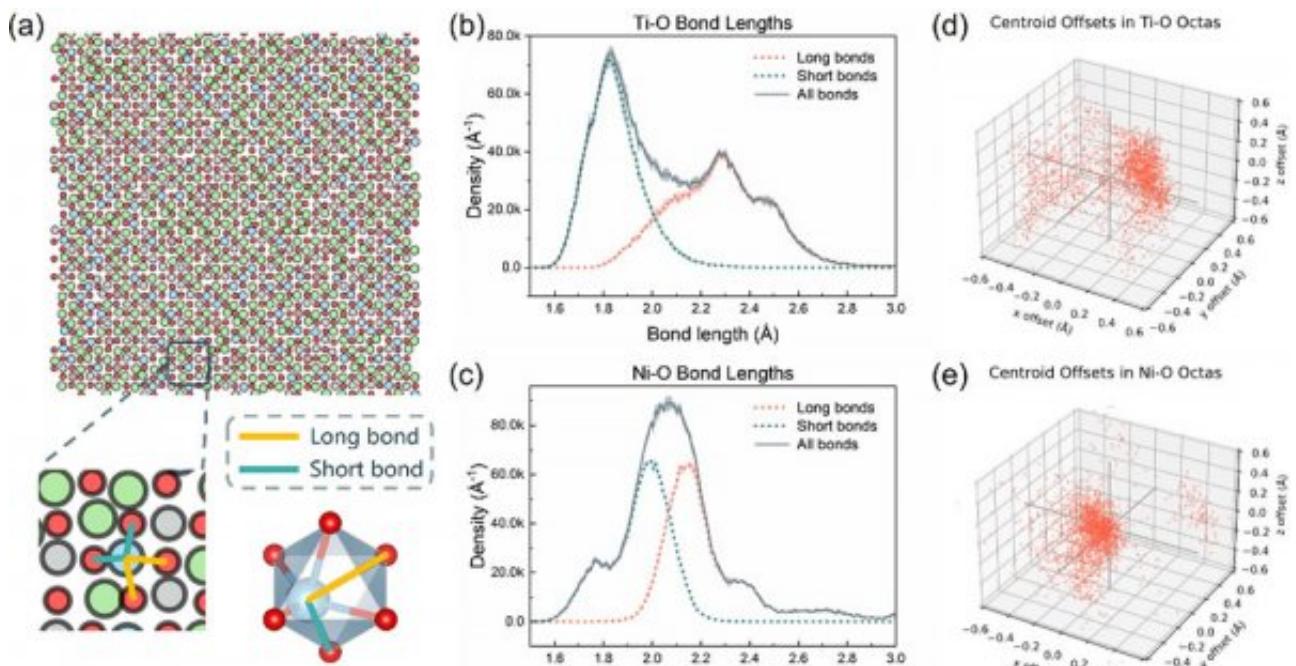


图4 无序超胞结构中过渡金属离子偏移的统计分析

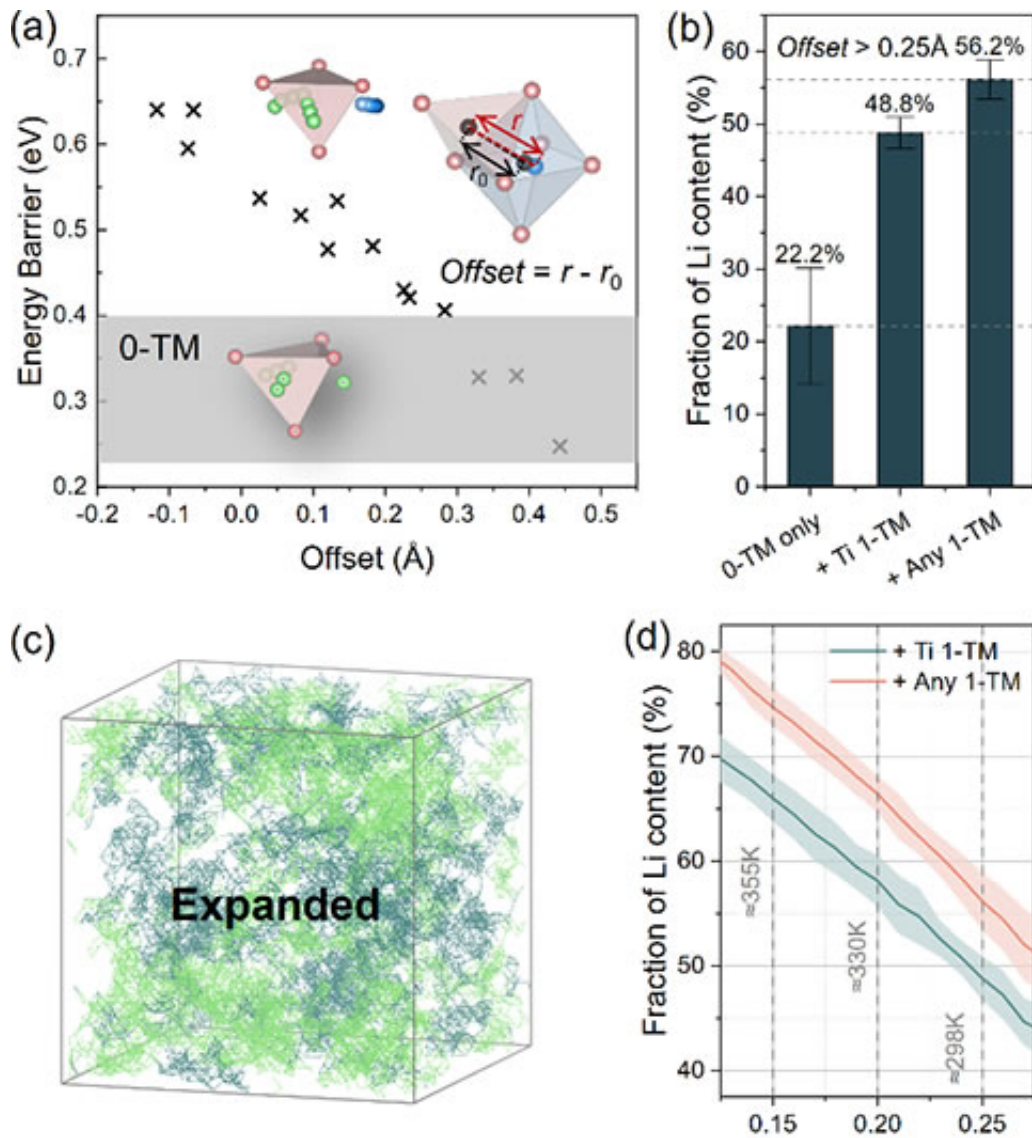


图5 DFT计算过渡金属偏移引起的锂离子扩散势垒变化及更新后的锂渗流网络

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/195798.html>