

锂离子电池聚阴离子型硅酸盐正极材料的研究进展

摘要 综述了硅酸盐正极材料的设计、特性、制备及电化学性能,介绍了基于密度泛函理论的量子化学计算在锂离子电池材料设计中的方法和理论,认为进一步开展 Li_2MSiO_4 及其复合材料的理论和实验研究可以获得性能优异的高容量正极材料。

锂离子电池自20世纪90年代商业化以来,由于具有工作电压高、能量密度大、自放电率低、循环寿命长、无记忆效应以及环境友好等优点而成为便携式电子产品的理想电源。近年来新一代电子产品及动力工具的开发与应用对二次电源系统的比能量和比功率提出了更高要求,而新型高容量电极材料特别是正极材料的设计与制备是获得高性能锂二次电池的关键。

锂离子电池正极材料主要有无机金属化合物材料、有机分子材料和聚合物材料3大类,其中无机金属化合物材料已由初始的金属硫化物发展到目前应用的金属氧化物。但是上述正极材料各自具有一些难以克服的缺点,如比容量偏低、价格较高、循环性能不理想以及存在安全隐患等。相对于负极材料的研究,在过去一二十年里,尽管科学家们付出诸多努力开发出多种正极材料,但具有理想容量的可实用化材料始终未能得到。目前商业化锂过渡金属氧化物的理论容量也相对较低,而且材料在充电态时由于具有强的氧化性而易与电解液发生反应,从而影响电池的安全性能。

以 LiFePO_4 为代表的聚阴离子型正极材料的出现为下一代高比能量、高比功率锂离子电池的出现注入了强劲动力。作为安全廉价正极材料的重要选择,聚阴离子型的硅酸盐正极材料如 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 和 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 也引起了科研工作者的重点关注,特别是在此类材料的通式(Li_2MSiO_4)中由于含有的活性锂较 LiFePO_4 材料多1倍。

因此,硅酸盐聚阴离子正极材料的开发为寻找新型高容量电极材料提供了重要的可行性。如在 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料中,由于不同于 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 化合物中的Fe只存在2种价态过渡金属离子(Fe²⁺和Fe³⁺),Mn存在更高的氧化态,即若从 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料中脱出的锂离子超过1个(单位化学式中),那么Mn²⁺(对应的化合物为 LiMnSiO_4)就能进一步氧化为Mn³⁺,并最终生成全脱锂态的Mn⁴⁺ SiO_4 化合物。如果全脱锂态的化合物是稳定的,那么其对应的可逆容量可以达到333mA·h/g。这将会是自1991年锂离子电池问世以来电极材料容量研究领域一个重要的突破。

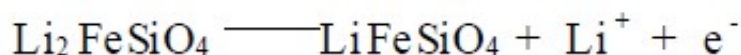
然而,目前的聚阴离子型硅酸盐正极材料的实际可逆容量大都维持在100mA·h/g左右,即使起始几个循环的可逆容量较高,其后材料也会发生较大的容量衰减。

因此,进一步明确此类正极材料的结构特性和嵌脱锂反应机理,找到材料的失效机制和容量衰减原因,完成高容量、安全性好的复合型聚阴离子硅酸盐正极材料的设计和制备,对于新型正极材料的研究和高比能量锂离子电池的开发都具有重要的理论意义和实用价值。

1 Li_2MSiO_4 正极材料嵌脱锂反应机理的研究

M.Armand等最早提出 Li_2MSiO_4 (M=Mn、Fe、Co等)可以作为锂离子电池正极材料。原则上由于 Li_2MSiO_4 材料的通式中含有2个锂离子,在充放电过程中应该可以得到较高的可逆嵌脱锂容量。 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料的理论容量为333mA·h/g,对应的脱锂态化合物为Mn⁴⁺ SiO_4 。A.Kokalj等的理论研究表明, $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料不同于 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料,脱锂态后的材料结构不稳定且具有强烈的无定形化趋势。

$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 是目前研究相对广泛的一种聚阴离子型硅酸盐正极材料,其理论容量为166mA·h/g,对应的电极反应为:



A.Nytén等利用PES/XPS技术研究了 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料在充放电过程中表面膜的结构和组成。研究发现材料在电化学循环后其表面未检测到LiF和碳酸盐复合物,这也为 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的广泛应用提供了部分理论依据。另外,A.Nytén等利用现场XRD和Mossbauer光谱研究了 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料在初始2次循环的嵌/脱锂机理。从图1材料的充放电曲线中可以看出,材料首次循环后其充电平台由3.10V降为2.80V,后续循环的电压平台大致稳定在2.6~2.8V之间。脱锂电压平台改变的原因目前还不是很清楚,初步结果认为是由于首次循环后材料晶体结构中4b位的锂离子和2a位的铁离子发生了内部置换所致,而这种结构的变化通常会导致材料结构稳定性的提高,这对于后续循环性能的提高是有利的。

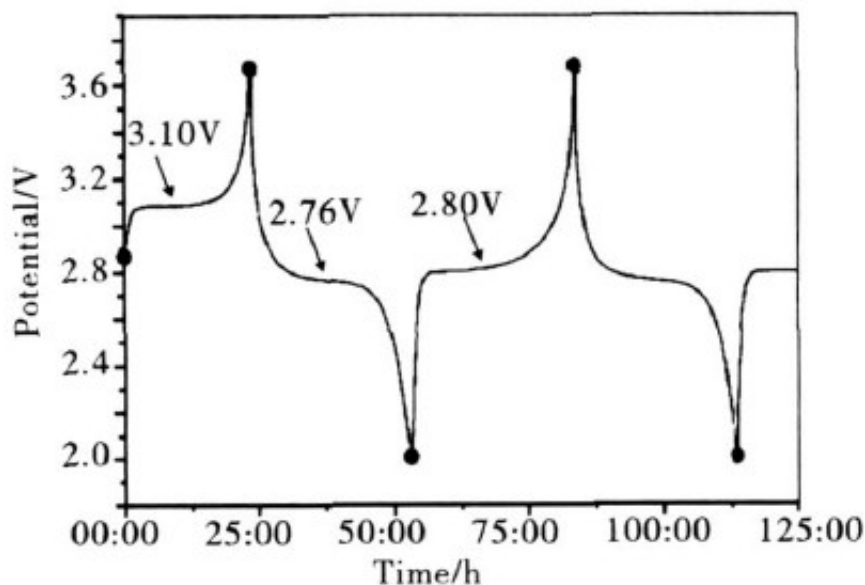


图1 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的充放电曲线^[8]

Fig. 1 Charge-discharge curve of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ^[8]

综上所述可以看出,聚阴离子型硅酸盐正极材料的嵌脱机理也比较复杂,且目前对理论的有限研究也大都停留在较宏观的层面上。从微观尺度上解释材料的嵌脱机理,对于高容量聚阴离子正极材料的组成、结构设计以及从本质上改善材料的循环性能具有重要意义。近年来量子化学计算已经成功应用于电极材料的设计和反应机理的研究,特别是结合实验现象可以为研究电极材料的嵌脱锂反应机理和设计新型电极材料提供重要的技术保障和理论支持。

2 量子化学计算在硅酸盐正极材料中应用的研究

量子化学计算已在常用的层状和尖晶石结构的锂过渡金属氧化物研究中得到了广泛的应用,采用第一性原理计算可以从微观的几何和电子结构角度上进行科学的解释,如热稳定性、离子排列的有序性、结构畸变等微观变化,这为材料的结构优化和性能改善提供了理论指导。聚阴离子型化合物是一系列含有四面体或者八面体阴离子结构单元(XOm) $_n$ ($\text{X}=\text{Si}$ 、 P 、 S 、 As 、 Mo 和 W)的化合物的总称。这些结构单元通过强共价键组成三维网络结构,并形成更高配位的由其它金属离子占据的空隙,从而使得聚阴离子型化合物正极材料具有与金属氧化物正极材料不同的晶相结构以及由结构决定的各种突出的性能。

在聚阴离子化合物材料中,键长、带隙、嵌锂电压与 X 电负性和诱导效应(指 Li_2MXO_4 中由于 X_2O 键的极化引起的 M_2O 化学键的极化)等有紧密的联系。为了通过诱导效应改变 M_2O 键的离子共价特性,J.B.Goodenough等提出了含有 $\text{M}_2\text{O}_2\text{X}$ 结构的聚含氧阴离子结构,即通过选择不同的 X 元素,建立一系列的过渡金属氧化还原电位。M.E.Arroyo de Dompablo等结合实验和第一性原理计算考察了聚阴离子 XO_4^{n-} ($\text{X}=\text{Si}$ 、 Ge 、 Sb 、 As 、 P)内 X_2O 键的诱导效应对聚阴离子化合物电化学性能的影响,得到了 X 的电负性(即 XO_4 基团的诱导效应影响程度)与聚阴离子化合物 $\text{Li}_{y+1}\text{V}_4\text{OXO}_4/\text{Li}_y\text{V}_5+2\text{OXO}_4$ 的晶体和电子结构等相关细节(如键长和带隙)的关系。除了聚阴离子基团的电负性外,还发现二维化合物 Li_yVOXO_4 的性质与 Li^+ 在其层间的位置有关,计算得到的嵌锂电压与Mulliken电负性大致呈线性关系,这也为新型聚阴离子型正极材料的设计提供了重要的依据。

通过密度泛函理论(DFT)计算材料的几何结构、电子结构及嵌锂电压等参数还可以预测、设计和优化新型电极材料。P.Larsson等利用DFT方法(VASP, GGA+PW91)研究了 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料的结构和电化学性能,计算得到了其电化学反应的平均电压(2.77V)、能量密度(1200Wh/L)和比能量(440Wh/kg)等参数,并给出了晶格常数和原子分数的坐标。

通过对态密度的计算结果看出 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料具有半导体属性,其带隙宽度为0.15eV,而脱锂态化合物 LiFeSiO_4 的态密度数据说明材料为绝缘体(带隙宽度为1.1eV),这也直接解释了材料在室温下首次循环后性能变差的原因,此计算结果与ANy t é n等获得的实验数据较吻合。另外,S.Q.Wu等用第一性原理的密度泛函理论计算了 $\text{Li}_x\text{Co}_2\text{SiO}_4$ ($x=2$ 、1.5、1、0.5、0)的结构和电子属性;M.E.Arroyo de Dompablo等研究了橄榄石型 LiCoXO_4 材料和其他一些具有 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 结

构的 Li_yMXO_4 化合物($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}; \text{X}=\text{P}, \text{Si}, \text{Ge}; y=1, 2$)。A.Kokalj等通过DFT计算发现,当过渡金属采用合适量比的 Mn/Fe 混合物代替 Mn 时(通式为 $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_4$),通过可逆电化学脱锂(大于 1Li^+ /每个分子式)反应后其脱锂态化合物仍为电导率较高、结构相对稳定的晶体材料,这为改善 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料的电导率、提高其电化学性能提供了重要的理论依据和科学预测。

可以看出,在聚阴离子型硅酸盐正极材料的研究中,材料几何、电子结构等方面的量子化学理论计算已经得到应用,这也为实验结果和材料预测提供了重要理论依据。但这方面的工作还不系统,尤其是在DFT理论计算方法的完善及材料结构的优化等方面还需要做大量的工作。

3 硅酸盐正极材料的制备及性能研究

Li_2MSiO_4 正极材料的制备方法主要有高温固相反应法、溶胶2凝胶法以及水热合成法等。A.Nytén等首次以 Li_2SiO_3 和 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为起始原料采用高温固相法制备得到 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料。此材料在 $\text{C}/16$ 倍率下初始2个循环的充电容量为 $165\text{mA} \cdot \text{h/g}$,接近其理论容量 $166\text{mA} \cdot \text{h/g}$;放电容量在8个循环内大都维持在 $130\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 。Z.L.Gong等利用高温热解和水热2种方法制备了 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 及 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4/\text{C}$ 复合材料。图2为热解法制备的 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 和 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4/\text{C}$ 材料的充放电曲线,可以看出,材料的充电(脱锂)电压平台为 4.3V ,放电电压平台为 4.1V ,因此相对于 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 和 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料, $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 具有更高的充放电电压平台。 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4/\text{C}$ 材料的首次充电容量可以达到 $234\text{mA} \cdot \text{h/g}$,首次放电容量仅为 $75\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 。因此提高首次充放电效率是聚阴离子型硅酸盐正极材料得以实用化的关键技术和研究重点。

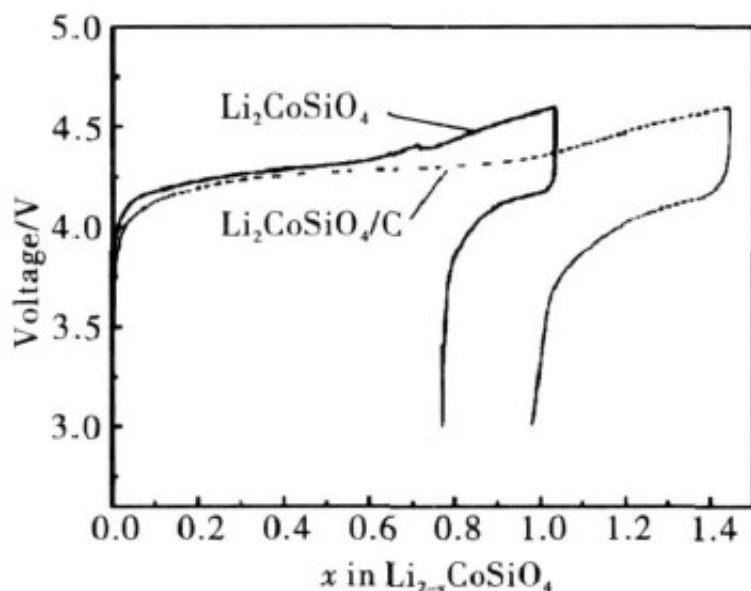


图2 热解法制备的 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 和 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4/\text{C}$ 的充放电曲线

Fig. 2 Charge-discharge curve of $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4/\text{C}$ samples prepared by pyrolyzing method

R.Dominko等利用水热法和Pechini溶胶2凝胶法合成的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 和 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料具有相对较低的充放电容量,其中 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料在 $\text{C}/30$ 倍率下首次可逆脱出大约理论容量的30%,且在后续循环中具有较大的容量衰减。A.Kokalj等利用高温固相反应法得到的 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料在较低的充放电电流密度下($\text{C}/50$),其平均可逆容量达到 $100\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 。即使实验中在起始的几个循环里偶尔得到较高的可逆容量,但随后容量也会很快衰减到 $100\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 左右。这种容量的迅速衰减是由于 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 晶体材料在电化学脱锂过程发生了材料的无定形化所引起的,即材料晶体结构的相转变过程导致了容量衰减。

材料首次容量和循环性能不理想的原因主要有以下几个方面:材料在制备和放置过程中的杂质污染和氧化、材料本身电导率较低以及循环过程中晶体结构相转变的影响,其中电导率低是硅酸盐正极材料电化学性能较差的主要原因之一,如 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 的电导率比 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的还要低2个数量级(如60 时分别为 $3 \times 10^{-14}\text{S/cm}$ 和 $2 \times 10^{-12}\text{S/cm}$)。通常在材

料中掺杂导电离子或是包覆碳材料可以提高其导电性能，而且碳源在热处理过程还可以抑制活性颗粒的生长，达到获得纳微级、均匀粒径正极材料的目的。

杨勇教授课题组以蔗糖作为碳源，采用结合液相过程的高温固相反应法得到了 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 纳米复合材料和 $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SiO}_4$ 材料，其中材料的首次可逆容量分别达到了 $209\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 和 $214\text{mA} \cdot \text{h/g}$ ($x=0.5$)。对 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 的研究结果表明，纳米 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料周围碳层的存在改善了材料的微观结构，提高了其电导率。另外XRD及红外等测试结果也表明，材料在循环过程中发生的无定形化现象是其性能衰减的主要原因之一(在10个循环后其容量即降到 $140\text{mA} \cdot \text{h/g}$)。还需要注意的是，碳材料的引入会导致产物中含有一定量的杂质成分，尤其是对于制备精细结构的晶体材料会产生负面的影响。

4 展望

聚阴离子型硅酸盐正极材料(Li_2MSiO_4)由于理论容量较高、安全性好的优点已引起国内外研究人员的重视。利用量子化学理论计算对材料几何、电子结构等方面进行了较系统的研究，为此类材料的性能预测、材料设计和制备提供了重要理论依据。此类正极材料的电导率不高、循环性能差是目前亟需解决的问题，明确材料的电化学嵌脱锂机理以及材料在充放电过程中的结构相变过程是解决上述问题的关键所在。

因此，结合量子化学计算的理论研究方法，制备高纯的聚阴离子型硅酸盐正极材料或是复合型正极材料，获取材料的反应机理和失效机制，将是此类电极材料的理论研究重点和发展方向。笔者所在的课题组已经开展了对硅酸盐正极材料的量子化学理论、材料制备及性能研究，并取得了一定进展。聚阴离子型硅酸盐正极材料将成为一种具有应用前景和实用价值的新一代高比能量锂离子电池的正极材料。(左朋建，王振波，尹鸽平，程新群，杜春雨，徐宇虹，史鹏飞)

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/59400.html>