

锂离子电池正极材料 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 固体核磁共振谱研究

程 琥^{1,2}, 刘子庚², 李益孝², 陈 忠¹, 杨 勇^{2*}

(厦门大学 1. 物理与机电工程学院物理系; 2. 固体表面物理化学国家重点实验室, 化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 应用水热-溶胶凝胶法合成了 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 正极材料. 由 XRD、FTIR、固体 NMR 及恒流充放电等方法表征、分析样品的相组成、晶体结构和电化学性能. 结果表明, 合成的样品主相为 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$, 同时存在少量 Li_2CO_3 杂质. 该材料的首次放电容量可达 $190 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 但在充放电循环过程中由于结构坍塌、分解导致其容量衰退明显.

关键词: $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$; 固体核磁共振; 正极材料; 锂离子电池

中图分类号: O646

文献标识码: A

锂离子电池以其高比能量和高电压的优点, 已广泛应用于各种便携式电子产品, 并且有望成为未来电动车和混合动力车的储能装置. 其正极材料的选择直接制约着锂离子电池技术的发展. 目前商业化的锂离子电池正极材料主要以钴酸锂为主, 但是钴金属资源有限、价格昂贵, 且对环境有一定的污染. 因此, 寻求价廉、安全、无污染且高比容量的正极材料成为当前可充锂电池领域的研究热点之一.

1997年, Goodenough 小组^[1]首次报道了 LiFePO_4 聚阴离子型正极材料, 该材料具有价格低廉、热稳定性好及其对环境友好等特点, 被公认为是动力电池正极材料的最佳选择之一. 但是, 这类材料的理论容量较低, 难以满足新一代高容量动力电池的需要. 因此, 研究者将目光转向其他聚阴离子型正极材料^[2-3]. Dominko 等^[4]首先报道了 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 的电化学性能, 在 60°C 以 $\text{C}/30$ 充放电得到 $116 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的首次可逆容量, 但后续循环可逆容量迅速衰减. 然而 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 形式上允许 1 个摩尔嵌脱 2 个锂离子, 具有较高的理论比容量 ($333 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), 因而有可能开发成一种高比容量的聚阴离子正极材料. 本课题组从 2003 年就可

始硅酸盐正极材料体系的探索, 合成了 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 复合材料, 其首次可逆容量达到 $210 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 且具有良好的倍率性能^[5-6]. 研究表明, 材料的晶态结构直接影响着材料的物理化学性能: 如离子的扩散通道, 离子/电子电导率, 以及充放电性能等. 然而这种结构与性能的关系至今尚不清楚. 而深入这方面的研究, 将为今后改进和提高电极材料性能提供理论依据.

本工作主要应用水热-溶胶凝胶法合成系列 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$, 并由固体 NMR、XRD、FTIR 以及电化学方法表征与分析 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料的充放电性能及其组成、晶态结构在充放电过程中的变化.

1 实验

1.1 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 复合材料制备

按化学计量比称取 $\text{LiAc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$, 在无水乙醇中混合, 搅拌均匀后装入水热釜中, 于 120°C 下反应 24 h. 然后将生成的凝胶混合物烘干, 加入蔗糖, 以丙酮作分散剂机械球磨 5 h, 烘干后得到反应前驱体. 将前驱体压片, 在高纯 N_2 气流保护下, 600°C 焙烧 10 h 得到目标产物 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$.

1.2 材料表征

XRD 测试使用 Panalytical X'Pert 型粉末 X 射线衍射仪 (荷兰 Philip 公司), 测试条件: 辐射源 Cu 靶, $K\alpha$ 射线, 波长 $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 步长 $0.0167^\circ/\text{s}$, 每步停留时间 15 s, 测试范围 $(2\theta) 10^\circ \sim 90^\circ$.

^7Li MAS NMR 实验使用 Avance 400M WB 固体核磁共振谱仪 (Bruker 公司), 实验条件: 样品管为 2.5 mm 转子, 旋转速率 28 K, 脉冲序列使用自旋回波, 90° 脉宽 $1.2 \mu\text{s}$, 文内各谱图均以 LiCl 作为参比.

红外分析使用 Avatar 360 FTIR 谱仪 (Nicolet 公司), 采谱条件: 扫描次数 32, 分辨率 4 cm^{-1} .

1.3 电化学性能测试

将研磨后的正极活性材料、导电剂乙炔黑与粘结剂 PVDF 按质量比 80: 10: 10 充分混合, 均匀涂抹在 Al 集流体上, 烘干. 以制备好的极片作正极、金属锂片作负极、Celgard2300 作隔膜、电解液为 1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}$ (体积比 1: 1), 在充满氩气的手套箱内装配成扣式电池, 使用 CT2001A 充放电系统 (Land 公司) 在室温下以 0.1C 倍率作恒流充放电测试, 电压范围 1.5 ~ 4.8 V.

2 结果与讨论

2.1 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 的结构

$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料的 X 射线衍射谱如图 1 所示. 图中, 该样品具有较尖锐的衍射峰, 说明其结晶良好, 属于正交结构, 空间群为 $\text{Pmn}2_1$. 根据 Rietveld 方法计算, 得到的晶胞参数为 $a = 0.6308(3) \text{ nm}$, $b = 0.5377(7) \text{ nm}$, $c = 0.4988(9) \text{ nm}$. 与文献 [7] 一致.

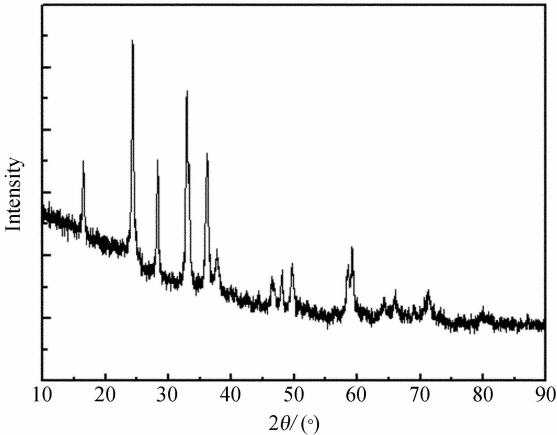


图 1 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ XRD 图谱

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of the pristine $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$

2.2 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 的电化学性能

图 2 示出 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 复合材料在 5 mA/g 电流密度下的充放电性能变化. 可以看出, 材料的首次放电容量可达 $190 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 但循环 10 圈后, 放电容量衰退到 $120 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环稳定性较差.

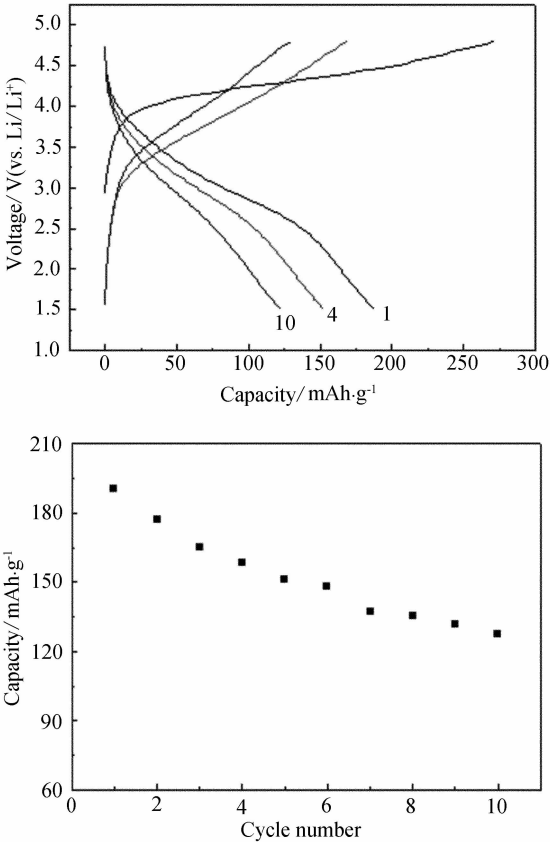


图 2 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 复合材料 5 mA/g 恒流充放电的电化学性能

Fig. 2 Electrochemical performances of the $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ samples at 5 mA/g

2.3 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 的固体 NMR 分析

图 3 是 600°C 下合成的 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 的 ^7Li MAS NMR 图谱. 由图可知, 在 0 ppm 附近出现的小峰对应于材料中存在的少量抗磁性杂质 ($< 5\%$), 另由红外分析, 同时证实了该材料含有少量 Li_2CO_3 杂质, 未发现 Li_2SiO_3 . 图中在 -122 ppm 处出现了最强峰, 这是由于锂离子与附近的锰核发生相互作用造成的, 应归属于该材料晶相结构 ($\text{Pmn}2_1$) 中的锂离子 [8] 引起. 此外, 在 -60 ppm 、 -102 ppm 处分别出现一弱峰, 表明其晶相结构比较复杂, 很可能

还存在其他晶相结构. 文献报道^[9], 硅酸锰锂材料

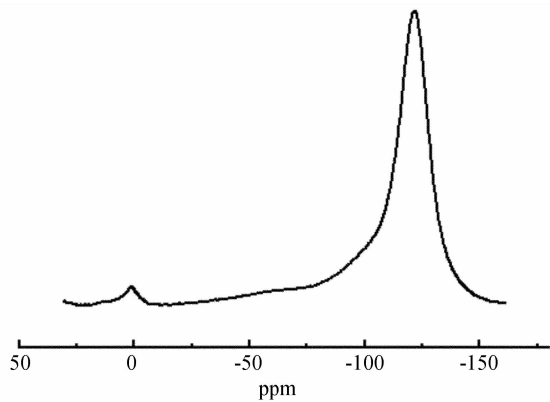


图3 600 °C合成的Li₂MnSiO₄样品的⁷Li MAS NMR 图谱
Fig. 3 ⁷Li MAS NMR spectrum of the Li₂MnSiO₄ sample synthesized at 600 °C

在不同的合成压力、温度条件下具有不同的晶相组成. 如将合成温度升高至 900 °C 时, 材料的晶相组成将由 600 °C 合成的正交 Pmn2₁ 相 (- 122 ppm, 占 76%)、正交 Pmnb 相 (- 102 ppm, 占 19%) 转变为单斜 P2₁/n 相 (- 66, - 88 ppm, 占 66%) 与正交相 (Pmn2₁ 相占 14%; Pmnb 相占 18%) 的混合相 (见图 4).

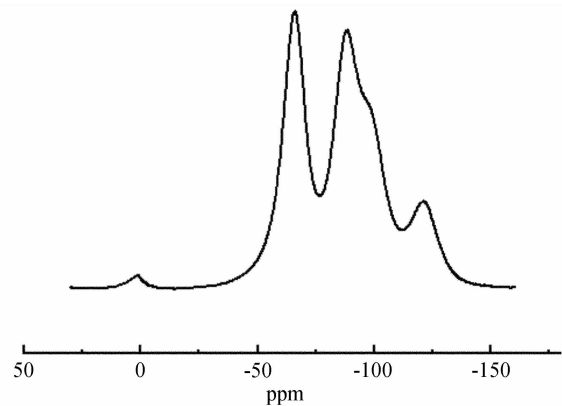


图4 900 °C合成的Li₂MnSiO₄样品的⁷Li MAS NMR 图谱
Fig. 4 ⁷Li MAS NMR spectrum of the Li₂MnSiO₄ sample synthesized at 900 °C

图 5 为经历不同充放电过程之后的 Li₂MnSiO₄/C 的 ⁷Li MAS NMR 图谱. 图中显示, 位于 - 122 ppm 的峰随着充放电深度的增加逐渐减小, 而处在 ~0 ppm 的谱峰强度则相应增加, 表明在充放电过程中锂离子脱嵌反应的相结构逐渐发生分解, 直至消失, 导致该材料放电容量快速衰

减, 这一点与作者先前的非现场 XRD 测试结果一

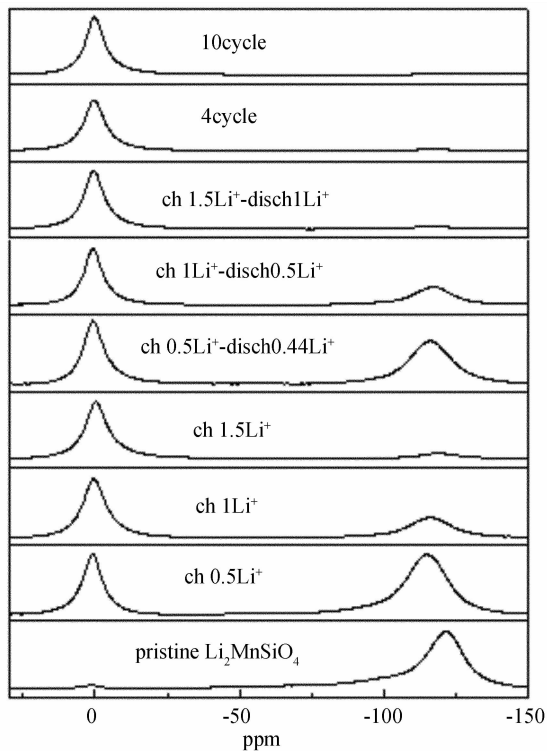


图5 不同充放电状态 Li₂MnSiO₄/C 的⁷Li MAS NMR 图谱
Fig. 5 ⁷Li MAS NMR spectra of the Li₂MnSiO₄/C under various charge/discharge states

致^[5].

2.4 Li₂MnSiO₄ 的 FTIR 分析

图 6 为 Li₂MnSiO₄/C 材料在充放电过程中经过不同循环周次后采集的 FTIR 谱图. 由图可知, 循环充放之后, 处在 900 ~ 1100 cm⁻¹ 区间属于正硅酸根的特征吸收谱带发生宽化, 并随循环次数的增加逐渐向高波数方向移动. 此外, 还在 735

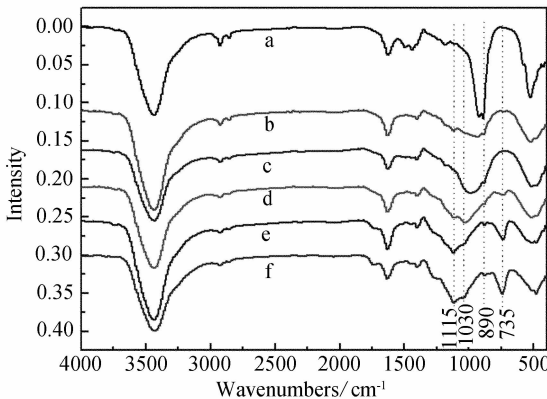


图6 不同循环周次后 Li₂MnSiO₄/C 材料的 FTIR 图谱
Fig. 6 FTIR spectra of the Li₂MnSiO₄/C materials

cyclic number; a. 0; b. 1; c. 5; d. 10; e. 20; f. 40 cm^{-1} 附近逐渐出现属于偏硅酸根的吸收峰,表明该材料经过多次循环后晶相结构逐渐发生分解,分解产物可能为 Li_2SiO_3 和 MnO ,二者均无电化学活性,进一步佐证了硅酸锰锂材料在循环过程中逐渐分解是导致容量衰减的主要原因。

3 结 论

由水热-溶胶凝胶法制备的 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 复合材料在 5 mA/g 电流密度下充放电可以获得 190 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的初始放电容量,但在后续的循环中容量衰退较快,严重制约该材料的应用。非现场固体 NMR、FTIR 测试表明,硅酸锰锂在充放电过程中晶相结构不稳定,逐渐发生分解。以上研究有待继续深化,以期改进该材料的电化学性能。

参考文献 (References):

- [1] Padhi A K, Nanjundas wamy K S, Goodenough J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. J Electrochem Soc, 1997, 144: 1188-1194.
- [2] Nytén A, Abouimrane A, Armand M. Electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as a new Li-battery cathode material [J]. Electrochem Commun, 2005, 7: 156-160.
- [3] Arroyo-de Dompablo M E, Armand M, Tarascon J M. On-demand design of polyoxianionic cathode materials based on electronegativity correlations: An exploration of the Li_2MSiO_4 system (M = Fe, Mn, Co, Ni) [J]. Electrochem Commun, 2006, 8: 1292-1298.
- [4] Dominko R, Bele M, Gaberscek M. Structure and electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as potential Li-battery cathode materials [J]. Electrochem Commun, 2006, 8: 217-222.
- [5] Li Y X, Gong Z L, Yang Y. Synthesis and characterization of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ nanocomposite cathode material for lithium ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2007, 174(2): 528-532.
- [6] Gong Z L, Li Y X, Yang Y. Synthesis and characterization of $\text{Li}_2\text{MnxFe}_{1-x}\text{SiO}_4$ as a cathode material for lithium-ion batteries [J]. Electrochem Solid State Lett, 2006, 9: A542-A544.
- [7] Politaev V V, Petrenko A A, Nalbandyan V B, et al. Crystal structure, phase relations and electrochemical properties of monoclinic $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ [J]. J Solid State Chemistry, 2007, 180: 1045-1050.
- [8] Mali G, Meden A, Dominko R. ^6Li MAS NMR spectroscopy and first-principles calculations as a combined tool for the investigation of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ polymorphs [J]. Chem Commun, 2010, 46: 3306-3308.
- [9] Arroyo-de Dompablo M E, Dominko R, Gallardo-Amores J M, et al. On the energetic stability and electrochemistry of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ polymorphs [J]. Chem Mater, 2008, 20: 5574-5584.

Solid State NMR Studies of Lithium Manganese Silicate as Positive Electrode Materials for Li-ion Batteries

CHENG Hu^{1,2}, LIU Zi-geng², LI Yi-xiao², CHEN Zhong¹, YANG Yong^{*}

(1. School of Physics and Mechanical & Electrical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; 2. State Key Lab for Physical Chemistry of Solid Surface and Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: The $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ cathode material for lithium ion batteries was synthesized by sol-gel assisted hydrothermal method. XRD, FTIR and SS-NMR were used to study the phase, structure and morphology of obtained samples. Electrochemical performance of cathode material was tested. The results show that the main phase of sample prepared was $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$, whereas a small amount of impurities (Li_2CO_3) were existed. The $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ cathode material gave an initial discharging capacity of about 190 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. But this capacity faded rapidly during the cycling process due to the decomposition of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$.

Key words: $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$; solid-state NMR; cathode material; lithium ion battery