[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201312252

www.whxb.pku.edu.cn

不同组分下富锂正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ($x=0.1-0.8$) 的晶体结构与电化学性能

陈 来¹ 陈 实^{1,2} 胡道中³ 苏岳锋^{1,2,*} 李维康¹
王 昭¹ 包丽颖^{1,2} 吴 锋^{1,2}

(¹北京理工大学化工与环境学院, 环境科学与工程北京市重点实验室, 北京 100081;

²国家高技术绿色材料发展中心, 北京 100081; ³中国北方车辆研究所, 北京 100072)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备了一系列富锂锰基正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ($x=0.1-0.8$), 通过X射线衍射(XRD)仪, 扫描电子显微镜(SEM) 和电化学测试等检测手段表征了所得样品的晶体结构与电化学性能, 研究了不同组分下富锂材料的结构与电化学性能. 结果表明: Li_2MnO_3 组分含量较高时, 材料的首次放电容量较高, 但循环稳定性较差; 该组分含量较少时, 所得样品中出现尖晶石杂相, 且放电容量较低, 但循环稳定性较好; 综合来看, $x=0.5$ 时材料的电化学性能最优. $x=0.4, 0.6$ 时材料也表现出了较好的电化学性能, 值得关注.

关键词: 锂离子电池; 正极材料; Li_2MnO_3 ; 晶体结构; 电化学性能

中图分类号: O646

Crystal Structure and Electrochemical Performance of Lithium-Rich Cathode Materials $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ($x=0.1-0.8$)

CHEN Lai¹ CHEN Shi^{1,2} HU Dao-Zhong³ SU Yue-Feng^{1,2,*} LI Wei-Kang¹
WANG Zhao¹ BAO Li-Ying^{1,2} WU Feng^{1,2}

(¹Beijing Key Laboratory of Environmental Science and Engineering, School of Chemical Engineering and the Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, P. R. China; ²National Development Center of Hi-Tech Green Materials, Beijing 100081, P. R. China; ³China North Vehicle Research Institute, Beijing 100072, P. R. China)

Abstract: A series of lithium-rich cathode materials, $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ($x=0.1-0.8$), were successfully synthesized by a sol-gel method. X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and electrochemical tests were used to investigate the crystal structure, morphology, and electrochemical performance of the as-synthesized materials, respectively. The results showed that the materials with higher Li_2MnO_3 content had higher initial discharge capacity but poorer cycle stability, while the materials with lower Li_2MnO_3 content showed lower discharge capacity but better cycle stability, and the spinel impurity phase was also found. Based on the data, the optimal electrochemical properties were obtained when $x=0.5$ in $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$. Moreover, the electrochemical properties were also worthy of attention when $x=0.4, 0.6$.

Key Words: Lithium-ion battery; Cathode; Li_2MnO_3 ; Crystal structure; Electrochemical performance

Received: October 24, 2013; Revised: December 20, 2013; Published on Web: December 25, 2013.

*Corresponding author. Email: suyuefeng@bit.edu.cn; Tel: +86-10-68918099.

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (973) (2009CB220100), National Natural Science Foundation of China (51102018, 21103011), National High Technology Research and Development Program of China (863) (2011AA11A235, SQ2010AA1123116001) and Beijing Institute of Technology Scientific and Technological Innovation Project, China (2013CX01003).

国家重点基础研究发展规划项目(973) (2009CB220100), 国家自然科学基金(51102018, 21103011), 国家高技术研究发展计划项目(863) (2011AA11A235, SQ2010AA1123116001)和北京理工大学重大项目培育专项计划项目(2013CX01003)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

1 引言

不可再生资源日益稀缺, 储能技术的发展被认为是实现可持续性发展的关键,¹⁻⁴ 关系到国家的能源安全. 锂离子电池因其高比能量、高功率、高循环寿命、高安全性和环境友好等优点,^{5,6} 成为最理想的储能设备之一, 自上世纪末索尼公司将其商品化以来,⁷ 其应用领域已从手机、笔记本电脑、相机等便携式电子设备向电动工具、纯电动汽车(EVs)等大功率设备转变,^{3,8} 这对锂离子电池的性能, 尤其是能量密度与功率密度, 提出了更高的要求.⁹⁻¹¹

美、日等国对下一代锂离子动力电池体系的能量密度要求已达 $300 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$,¹² 所以提高正极材料的比容量对构建高比能锂离子电池体系起着决定性作用.^{13,14} 传统的正极材料如 LiCoO_2 、 LiFePO_4 、 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 等, 因较低的比容量 ($<200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), 难以满足构建高比能锂离子电池体系对正极材料比容量的要求;¹⁵ 而基于 Li_2MnO_3 的层状富锂型正极材料,¹⁶⁻²¹ $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($0 < x < 1$, $\text{M} = \text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$, $\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_{1-x-y}$, $0 < x', y' < 1$), 其可逆容量能达到 $250 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上,²² 成为最有可能实现 $300 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 高能量密度锂离子电池体系的正极材料之一. 此外, 相较其它层状正极材料, 较少的钴含量也使其更具成本与环境友好方面的优势.

层状富锂材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 一般认为包含 Li_2MnO_3 与 LiMO_2 两种组分,²³⁻²⁵ Li_2MnO_3 组分的存在使得该类材料在首次充电大于 4.5 V 时出现平台, 该平台对应于 Li_2MnO_3 组分中 Li^+ 脱出伴随 $\text{O} 2p$ 键氧化(净脱出形式为 Li_2O).^{19,26,27} 这一现象导致富锂材料发生结构重排, 使非电化学活性的 Li_2MnO_3 组分活化转变为具有电化学活性的层状材料 MnO_2 ,²⁸ 因而使富锂材料表现出更高的可逆容量. 可见, 在富锂材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 中, Li_2MnO_3 组分有着举足轻重的作用, 当其含量发生变化时, 富锂材料的电化学性能与结构也会随之改变.^{16,29} 因此, 研究不同组分含量下, 富锂材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 的结构与电化学性能变化有着重要意义, 对进一步改善其电化学性能具有指导作用. 基于这个目的, 本文采用溶胶-凝胶法,³⁰⁻³² 以柠檬酸为螯合剂, 制备了一系列富锂材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ($x=0.1-0.8$, 如图1所示), 并对其进行了物理和电化学性能表征, 以期了解不同组分含量下富锂材料的结构与电化学性能.

2 实验部分

2.1 样品的制备

合成原料为国药集团化学试剂有限公司生产的 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 99%)、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 98%)、 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 99%)、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 99.5%). 根据目标产物化学计量比取适量的乙酸锂(过量5%以弥补高温煅烧时的损失)、乙酸镍、乙酸锰, 与适量的柠檬酸分别溶解于去离子水中后, 将柠檬酸溶液逐滴加入到过渡金属盐溶液中不断搅拌; 滴加完成后用稀氨水调节混合液的 pH 值稳定在 8-9 之间; 后将溶液置于 $90-100^\circ\text{C}$ 的水浴中蒸发至绿色凝胶状, 于真空干燥箱中 80°C 干燥 12 h 后取出压成圆片, 转移至马弗炉中 450°C 煅烧 5 h, 冷却后, 将圆片研磨至细粉状, 再次压成圆片, 置于马弗炉中 900°C 煅烧 24 h, 随炉冷却后取出研磨至细粉状, 得最终产物 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$.

2.2 结构和形貌的表征

采用日本 Rigaku 公司生产的 IV-185 型旋转阳极衍射仪进行晶体结构的表征, 测试条件为: Cu 靶, K_α 射线, 靶电压 40 kV, 靶电流 40 mA, 扫描速率为 $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围为 $10^\circ-90^\circ$. 采用荷兰 FEI 公司生产的 QUANTA6000 扫描电镜进行材料的形貌分析.

2.3 电化学性能测试

活性正极材料、乙炔黑(日本 DENKA 生产)、聚偏氟乙烯(PVDF, 有色金属研究总院)以 8:1:1 的质量比调制成浆料, 用 *N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)调至适当粘度后均匀涂于集流体上, 置于 80°C 的烘箱中干燥 12 h 后裁成电极极片并用分析天平称重待用. 扣式电池的组装在氩气手套箱内进行, 以金属锂片

图1 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ($x=0.1-0.8$)组成示意图
Fig.1 Schematic diagram of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ($x=0.1-0.8$)

作负极, Celgard 2300 多孔复合聚合物膜为隔膜, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6$ 的碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸二甲酯 (DMC) (体积比 1:1) 的混合溶液作为电解液, 组装成 CR2025 型扣式电池, 静置 24 h 后, 采用武汉金诺公司生产的 LAND 电池测试系统于室温下进行恒电流充放电循环测试, 充放电区间为 2.0–4.8 V, 充放电电流以 $1\text{C}=250 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 计算。

3 结果与讨论

3.1 不同组分对材料形貌的影响

图 2 为 x 为不同值时所制备的材料 SEM 图, 放大倍数均为 50000 倍。图中可见, 除了 $x=0.6$ 时所制备的材料颗粒稍大, 其它 x 值下的材料在形貌上并无太大的区别, 所得颗粒均匀但呈无规则团聚状, 一次粒子粒径较小, 均在准微米尺度。由于所制备的样品采用了同样的合成方法与煅烧工艺, 因此尽管 x 的取值从 0.1 到 0.8 大幅变化, 也未过多影响最终产物的形貌; 由此可见, 材料组分大幅变化时并未对产物的形貌产生影响。

3.2 不同组分对材料结构的影响

层状富锂材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 包含的两种组分 Li_2MnO_3 与 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 中, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 具有与 LiCoO_2 相同的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状结构,³³ 属于六方晶系, $R\bar{3}m$ 空间点阵群; 而在另一组分 Li_2MnO_3 中, 过量的 Li^+ 在过渡金属层中与 Mn^{4+} 以 1:2 的比例占据 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 中的 Fe^{3+} 位, 形成 LiMn_6 超

结构,¹⁸ 致其晶格对称性较与 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 有所下降,³⁴⁻³⁶ 但仍具有由 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 衍生而来的层状结构。因此正如图 3 中所示, 所合成的富锂材料的 X 射线衍射峰与 LiCoO_2 峰位对应较好, 尤其是 (006)/(012)、(018)/(110) 两对峰分裂明显, 表明具有良好的层状结构。

Li^+ 在 Li_2MnO_3 组分过渡金属层中形成的 LiMn_6 超结构在 XRD 表征中表现为 $2\theta=20^\circ-25^\circ$ 区域内微弱的超晶格衍射峰,^{37,38} 这一结构特点在所制备的材料中均得到了体现 (图中虚线框所示), 且随着 Li_2MnO_3 组分的增多, $2\theta=20^\circ-25^\circ$ 处微弱的衍射峰峰强相应增大。 Li_2MnO_3 有别于 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的这一结构特点, 使得两者相对含量发生变化时, 对所合成的富锂材料的结构产生了影响。当 x 值较小时 (如 $x=0.1-0.3$), 相应材料在 $2\theta=36.5^\circ, 38.0^\circ, 44.2^\circ, 64.4^\circ$ 等处出现了杂质峰 (图中 * 号所示处), 通过与图 3 底部两种尖晶石相标准 PDF 卡峰位的对比发现, 这些杂质峰与尖晶石相 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12} (Fd\bar{3}m)$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4 (P4332)$ 对应均较好, 其归属难以判断, 但可以确定的是, 这些杂质峰来自于尖晶石相, 这一发现与 Amine 等³⁹ 的报道略有不同; 此外, 通过图 3 中 A、B 图对比可见, 当 x 值增大时, 这些杂质峰逐渐变弱直至消失, 这表明, Li_2MnO_3 组分较多时能有效抑制尖晶石杂相的生成。

表 1 列出了 $x=0.4-0.8$ 的材料基于 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构计算所得的晶格参数与特征峰强度比 ($x=0.1-0.3$

图 2 不同 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 组分下材料的扫描电镜 (SEM) 图

Fig.2 Scanning electron microscopy (SEM) images of the materials with different x in $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$
 x : (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3, (d) 0.4, (e) 0.5, (f) 0.6, (g) 0.7, (h) 0.8

的样品由于杂质峰的干扰未做计算), 各样品的 c/a 值均大于 4.899, 说明材料均具备良好的层状结构;^{40,41} 同时, 随着 x 的增大, $I_{(003)}/I_{(104)}$ 峰强比值不断增大. 对于层状结构的材料, $I_{(003)}/I_{(104)}$ 的比值常被用来

表征阳离子混排的程度, 当 $I_{(003)}/I_{(104)} > 1.2$ 时, 说明材料的阳离子混排程度较低.⁴² 阳离子混排对材料的电化学性能有较大的影响, 主要是因为混入 Li 位的 Ni^{2+} 在充电过程中氧化为离子半径更小的 Ni^{3+} 后, 易导致结构坍塌, 阻碍 Li^+ 的脱嵌, 影响材料的电化学性能.⁴³ 在 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 层状富锂材料中, Ni^{2+} 与 Li^+ 的离子半径较为接近是发生阳离子混排的主要原因;^{44,45} 当 Li_2MnO_3 组分增多时, 材料中的 Ni^{2+} 含量相应减少, 阳离子混排程度随之降低.

3.3 不同组分对材料电化学性能的影响

图 4 为不同 x 值下样品在 0.1C ($25\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$) 下的首次充放电曲线图, 具体数值列于表 2 中; 图中 xy 平面上的红色投影线为各样品首次充电过程中电压大于 4.5 V 时所对应的充电容量, 绿色投影线为电压小于 4.5 V 时所对应的充电容量. 从图 4 中可以清楚地看到, 除了 $x=0.8$ 的样品, 随着 x 的增大, 材料首次充电容量也随之增大.

$x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 的首次充电过程可分为两个阶段, 以 $x=0.5$ 的样品为例(图 5), 当终止电压在 4.5 V 以下时, Li^+ 的脱嵌伴随 $\text{Ni}^{2+/4+}$ 的氧化还原反应进行, 即图 5 中 a 点以左部分;^{46,47} 当终止电压在 4.5 V 以上时, 则出现一个较长的平台,⁴⁸⁻⁵¹ 即图 5 中 a 点以右的部分, 该平台对应于富锂材料的电化学活化过程.^{19,27,28} 从图 4 中可以看到, 每个样品均出现了层状富锂材料的这一特征平台, 与 XRD 显示的材料结构相吻合. 由图 5 可见, 这一现象仅出现于首周充电过程, 在随后的充电过程中不再出现这一平台. Johnson 等⁵² 认为, 当电压大于 4.5 V 时, 所对应

图 3 不同 x 值下材料的 X 射线衍射 (XRD) 图

Fig.3 Powder X-ray diffraction patterns of the materials with different x

表 1 不同 x 值下材料的晶胞参数与峰强比

Table 1 Lattice parameters and ratio of characteristic peak intensities of the materials with different x

x	a/nm	c/nm	c/a	$I_{(003)}/I_{(104)}$
0.4	0.286629	1.426977	4.978481	1.330152
0.5	0.285685	1.421782	4.976747	1.333911
0.6	0.285193	1.422490	4.987815	1.458088
0.7	0.285009	1.422438	4.990853	1.574496
0.8	0.284820	1.421168	4.989706	1.666258

图 4 不同 x 值下 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 材料的首次充放电曲线图

Fig.4 Initial charge-discharge curves of the materials with different x in $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$

图5 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 前三周的充放电曲线
Fig.5 Charge-discharge curves of $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ in the first three cycles

的电化学反应(式1)为:

即电压大于4.5 V后,其充电容量来自于 Li_2MnO_3 组分的脱锂过程,因此,当 x 升高时,4.5 V以上的首次充电容量应增大,这与图4中红色投影线所示实验结果一致.

根据Johnson等⁵²的观点,当电压小于4.5 V时,所对应的电化学反应(式2)为:

该反应伴随着 $\text{Ni}^{2+/4+}$ 的氧化还原反应,我们将各个样品的首次充电容量(以4.5 V为节点分为两段)与首次放电容量并列于表2中,实验结果与Dahn小组^{16,17}的研究成果相符.由于 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 中,Mn为4+,没有电化学活性,^{53,54}因而一般认为式(1)的反应是不可逆的,这也是表2中随着 x 值的增大,首次库仑效率降低的原因;而式(2)所对应的 $\text{Ni}^{2+/4+}$ 的氧化还原反应则是可逆的,在此假设基础上,我们将首次放电容量减去 $\text{Ni}^{2+/4+}$ 还原反应所

提供的容量后发现,首次放电容量超出了 Ni^{4+} 还原到 Ni^{2+} 所能提供的容量,两者所相差的容量被命名为“额外的容量”列于表2中.由于 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 中,仅有Ni和Mn两种过渡金属元素,因此这部分容量来自于锰离子的变价反应,这说明在经历首次充电过程之后,锰离子得到活化,具备了电化学活性;此外,从表2中也可以看到,随着 Li_2MnO_3 组分含量的增大,Mn活化后贡献的容量也呈现上升的趋势.

为了更清楚地了解材料在经历首次充电过程后的变化,作材料前三周循环的容量微分曲线,如图6所示.在第一周充电过程中,3.75与4.2 V左右的氧化峰分别对应于 $\text{Ni}^{2+/3+}$ 与 $\text{Ni}^{3+/4+}$ 的氧化反应,¹⁵随着 x 的增大, $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 组分相对含量逐渐减少,因而容量微分曲线中,3.75与4.2 V左右的氧化还原峰逐渐变得平缓;4.5 V左右出现一个巨大的氧化峰,对应于式(1)的反应,为 Li^+ 脱出并伴随氧释放的过程,²⁷如图6中插图所示,随着 x 的增大,该处的峰逐渐尖锐,除了 $x=0.8$ 的样品,其它样品在4.5 V左右的氧化峰在随后两周的循环过程中不再出现,印证了其不可逆性,在 $x=0.8$ 时,如图中虚线框所示,在第二周充电过程中4.5 V处仍出现了微弱的氧化峰,说明该样品在第一周充电过程中并未反应完全,这也解释了表2中样品首次充电容量随 x 增大而增大,但 $x=0.8$ 时并不符合这一规律的现象.首次放电过程中,4.2与3.6 V左右的还原峰来自 $\text{Ni}^{4+/3+}$ 与 $\text{Ni}^{3+/2+}$ 的还原反应.¹⁵经过首次充电过程后,3.5 V以下出现了一对新的氧化还原峰(如图6中虚线以左所示),该氧化还原峰即来自 Li_2MnO_3 活性后产生的氧化还原反应,^{29,47}这表明层状富锂材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 在经历了首次充放电循环后, Li_2MnO_3 组分得到活化,转变为具有电化学活性的

表2 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 中不同 x 值下材料的电化学数据
Table 2 Electrochemical data of the materials with different x in $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$

x	Initial charge capacity (mAh·g ⁻¹)	Initial discharge capacity (mAh·g ⁻¹)	Initial coulombic efficiency %	Charge in 2.0–4.5 V (mAh·g ⁻¹)	Charge in 4.5–4.8 V (mAh·g ⁻¹)	Additional capacity (mAh·g ⁻¹)
0.1	243.6	187.5	77	169.9	73.7	17.6
0.2	254.8	216.5	85	186.9	67.9	29.6
0.3	269.6	215.4	80	180.8	88.8	34.6
0.4	308.0	250.2	81	165.5	142.5	84.7
0.5	313.1	253.0	81	168.5	144.6	84.5
0.6	353.1	240.5	68	122.7	230.4	117.8
0.7	356.5	237.6	67	92.8	263.7	144.8
0.8	326.0	206.3	63	61.6	264.4	144.7

图6 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ ($x=0.1-0.8$)前三周的容量微分曲线图

Fig.6 Differential capacity vs voltage plots of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ ($x=0.1-0.8$) in the first three cycles

MnO_2 , 并在随后的循环中贡献了部分可逆容量; 且随着 x 的增大, 该处的峰越来越明显。

此外, 尽管在XRD分析中, 在 $x=0.1-0.3$ 时, 材料中出现了尖晶石杂相, 但在容量微分曲线中, 并未出现明显的 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 或 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$ 的氧化还原反应峰,^{55,56} 这说明尖晶石杂相在整体材料中的含量较少, 对容量影响较小, 表2中所示容量主要来自于富锂材料。

图7为不同 x 值下材料 0.1C ($25\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$)下40周内的循环曲线。从图中可以看到, 当 x 较低(如 $x=0.1, 0.2$)时, 其放电容量始终低于其它 x 较大的样品, 但其循环稳定性较好, 40周循环内容量保持率较高; 而 x 较大(如 $x=0.7, 0.8$)时, 尽管前几周的放电容量较高, 但在随后的循环过程中容量衰减较快。

材料结构的稳定性对其循环性能有重要影响, Ammundsen等⁵⁷曾用 Li_2MnO_3 来稳定 LiCrO_2 , 所制备的材料具有较好的循环稳定性; $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 中, Mn^{4+} 同样能够稳定材料的结构,⁵⁸ 提高其循环性能, 但根据之前的分析, 当材料经历首次充放电循环后, Mn^{4+} 得到活化, 在循环过程中发生 $\text{Mn}^{3+/4+}$ 氧化还原反应, Mn 不再保持 $4+$; 同时, 随着 Li_2MnO_3 组分含量的增大, Mn^{4+} 活化后提供的容量也随之增加(见表2), 这意味着更多的 Mn^{4+} 得到活化, 这可能是 Li_2MnO_3 组分较多时循环性能较差的原因。

此外, 以 $x=0.5$ 的样品为例, 如图8所示作其循环多次后的容量微分曲线可见, 经过多次循环后, 材料在 3.5 V 以下由于 Li_2MnO_3 活化后引起的氧化还原反应, 其氧化还原电位向低电压方向偏移(如图

图7 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 中不同 x 值下材料的循环性能

Fig.7 Cycle performance of the materials with different x in $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$

图8 0.1C 倍率下 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 多次循环后的容量微分曲线图

Fig.8 Differential capacity vs voltage plots of the $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ cycle at 0.1C rate

8中箭头所示, 其插图为 $2.8-3.8\text{ V}$ 范围下局部放大图), 这意味着材料由层状结构逐渐向尖晶石相转变, 这也可能是导致循环性能变差的原因; 由于 Li_2MnO_3 组分增大时, 材料中锰的含量增大, 更易引起这种转变, 因此 Li_2MnO_3 组分增加时, 循环性能可能恶化, 这与实验结果相符。

综上所述, Li_2MnO_3 组分较多时材料循环性能较差, 可能是因为材料中有更多的 Mn 得到活化, 不再保持 $4+$; 以及在循环过程中层状材料向尖晶石结构转变引起的。同时, Li_2MnO_3 组分较少时, 尽管循环更为稳定, 放电容量却不高; $x=0.4, 0.5, 0.6$ 时的材料则兼顾了容量高与循环稳定性好的优点。这说明, 当 Li_2MnO_3 组分含量不是很高时, 并不会对循环性能产生太大的影响, 并且又能保证较高的放电容量。

4 结 论

以溶胶-凝胶法成功合成了一系列富锂锰基正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ($x=0.1-0.8$), 所用的溶胶-凝胶法具有纯度高、合成时间短、产物粒径小、均一性好等诸多优点,^{46,59} 易实现分子水平上的均匀混合, 相比固相等合成方法, 较大程度地减少了合成工艺对实验结果的影响; 其缺点在于合成过程中由溶胶变为凝胶的过程需要较大的能耗, 且对环境有一定影响, 因而该合成方法更适用于少量合成。实验结果表明, 富锂材料中的两种组分相对含量发生变化时对材料的结构与电化学性能有重大影响: 当 Li_2MnO_3 组分含量较多时, 能有效抑制尖晶石杂相的生成, 使富锂材料形成更为完善的层

状结构,但其深层机理还需进一步研究; Li_2MnO_3 组分赋予了富锂材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 突出的首次充电容量,并且在此后的循环过程中, Li_2MnO_3 转变为具有电化学活性的 MnO_2 , 提供了部分放电容量,这部分容量随着 Li_2MnO_3 组分的增多而增多,与此同时,相对含量减少的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 组分所提供的放电容量在降低. 结果表明,当 $x=0.5$ 时,材料的首次放电容量最高;此外, Li_2MnO_3 组分还对材料的循环性能产生了重大影响,当 Li_2MnO_3 组分较高时,材料的循环性能较差,这可能是因为 Li_2MnO_3 组分的存在使得富锂材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 在循环过程中更易向尖晶石相转变引起的. 综合放电容量与循环性能来看,当 $x=0.5$ 时,材料的电化学性能最优, $x=0.4, 0.6$ 时材料亦表现出较好的电化学性能,值得关注. 本文制备的富锂材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 组分变化较广,对该材料的性能筛选较为全面,实验结果对进一步改善该材料电化学性能有一定的指导意义,但深层机理方面仍需进一步研究,尤其是 Li_2MnO_3 组分引起的材料结构上的变化与电化学性能之间的深层联系值得关注.

References

- Choi, N. S.; Chen, Z. H.; Freunberger, S. A.; Ji, X. L.; Sun, Y. K.; Amine, K.; Yushin, G.; Nazar, L. F.; Cho, J.; Bruce, P. G. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2012**, *51* (40), 9994. doi: 10.1002/anie.201201429
- Li, H.; Wang, Z. X.; Chen, L. Q.; Huang, X. J. *Adv. Mater.* **2009**, *21* (45), 4593. doi: 10.1002/adma.v21:45
- Jeong, G. J.; Kim, Y. U.; Kim, H. S.; Kim, Y. J.; Sohn, H. J. *Energ Environ. Sci.* **2011**, *4* (6), 1986. doi: 10.1039/c0ee00831a
- He, P.; Yu, H. J.; De, L.; Zhou, H. S. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (9), 3680. doi: 10.1039/c2jm14305d
- Whittingham, M. S. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *104* (10), 4271.
- Aricò, A. S.; Bruce, P.; Scrosati, B.; Tarascon, J. M.; Schalkwijk, W. V. *Nat. Mater.* **2005**, *4* (5), 366. doi: 10.1038/nmat1368
- Nagaura, T.; Tozawa, K. *Prog. Batteries Solar Cells* **1990**, *9*, 209.
- Song, H. K.; Lee, K. T.; Kim, M. G.; Nazar, L. F.; Cho, J. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20* (22), 3818. doi: 10.1002/adfm.201000231
- Armand, M.; Tarascon, J. M. *Nature* **2008**, *451* (7179), 652. doi: 10.1038/451652a
- Goodenough, J. B.; Kim, Y. *J. Power Sources* **2011**, *196* (16), 6688. doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.11.074
- Wu, F.; Li, N.; Su, Y. F.; Shou, H. F.; Bao, L. Y.; Yang, W.; Zhang, L. J.; An, R.; Chen, S. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (27), 3722. doi: 10.1002/adma.v25:27
- Du, K.; Hu, G. R. *Chin. Sci. Bull.* **2012**, *57* (10), 794. [杜柯, 胡国荣. 科学通报, **2012**, *57* (10), 794.] doi: 10.1360/972011-610
- Ritchie, A. G. *J. Power Sources* **2001**, *96* (1), 1. doi: 10.1016/S0378-7753(00)00673-X
- Fergus, J. W. *J. Power Sources* **2010**, *195* (4), 939. doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.08.089
- Wu, F.; Li, N.; Su, Y. F.; Lu, H. Q.; Zhang, L. J.; An, R.; Wang, Z.; Bao, L. Y.; Chen, S. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (4), 1489. doi: 10.1039/c1jm14459f
- Lu, Z. H.; MacNeil, D. D.; Dahn, J. R. *Electrochem. Solid St.* **2001**, *4* (11), A191.
- Lu, Z. H.; Beaulieu, L. Y.; Donabarger, R. A.; Thomas, C. L.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149* (6), A778.
- Thackeray, M. M.; Kang, S. H.; Johnson, C. S.; Vaughey, J. T.; Benedek, R. B.; Hackney, S. A. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17* (30), 3112. doi: 10.1039/b702425h
- Armstrong, A. R.; Holzapfel, M.; Novák, P.; Johnson, C. S.; Kang, S. H.; Thackeray, M. M.; Bruce, P. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (26), 8694. doi: 10.1021/ja062027+
- Wang, D. P.; Belharouak, I.; Zhou, G. W.; Amine, K. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23* (8), 1070. doi: 10.1002/adfm.v23:8
- Chen, Z.; Ren, Y.; Lee, E.; Johnson, C.; Qin, Y.; Amine, K. *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3* (6), 729. doi: 10.1002/aenm.201201059
- Park, Y. J.; Hong, Y. S.; Wu, X. L.; Kim, M. G.; Ryu, K. S.; Chang, S. H. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151* (5), A720.
- Meng, Y. S.; Ceder, G.; Grey, C. P.; Yoon, W. S.; Jiang, M.; Bréger, J.; Horn, Y. S. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (9), 2386. doi: 10.1021/cm047779m
- Bréger, J.; Jiang, M.; Dupré, N.; Meng, Y. S.; Horn, Y. S.; Ceder, G.; Grey, C. P. *J. Solid State Chem.* **2005**, *178* (9), 2575. doi: 10.1016/j.jssc.2005.05.027
- Kim, J. S.; Johnson, C. S.; Vaughey, J. T.; Thackeray, M. M. *Chem. Mater.* **2004**, *16* (10), 1996. doi: 10.1021/cm0306461
- Armstrong, A. R.; Bruce, P. G. *Electrochem. Solid St.* **2004**, *7* (1), A1.
- Park, M. S.; Lee, J. W.; Choi, W.; Im, D.; Doo, S. G.; Park, K. S. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (34), 7208. doi: 10.1039/c0jm00617c
- Weill, F.; Tran, N.; Martin, N.; Croguennec, L.; Delmas, C. *Electrochem. Solid St.* **2007**, *10* (8), A194.
- Lu, Z.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149* (7), A815.
- Park, Y. J.; Hong, Y. S.; Wu, X.; Ryu, K. S.; Chang, S. H. *J. Power Sources* **2004**, *129* (2), 288. doi: 10.1016/j.jpowsour.2003.11.024
- Hong, Y. S.; Park, Y. J.; Ryu, K. S.; Chang, S. H.; Kim, M. G. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14* (9), 1424. doi: 10.1039/b311888f
- Jain, G.; Yang, J. S.; Balasubramanian, M.; Xu, J. J. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (15), 3850. doi: 10.1021/cm0503329
- Thackeray, M. M.; Kang, S. H.; Johnson, C. S.; Vaughey, J. T.;

- Benedek, R.; Hackney, S. A. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17* (30), 3112. doi: 10.1039/b702425h
- (34) Bareno, J.; Lei, C. H.; Wen, J. G.; Kang, S. H.; Petrov, I.; Abraham, D. P. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (10), 1122. doi: 10.1002/adma.200904247
- (35) Koyama, Y.; Tanaka, I.; Nagao, M.; Kanno, R. *J. Power Sources* **2009**, *189* (1), 798. doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.07.073
- (36) Bréger, J.; Meng, Y. S.; Hinuma, Y.; Kumar, S. D.; Kang, K.; Horn, Y. S.; Ceder, G.; Grey, C. P. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (20), 4768. doi: 10.1021/cm060886r
- (37) Johnson, C. S.; Li, N.; Lefief, C.; Vaughey, J. T.; Thackeray, M. M. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (19), 6095. doi: 10.1021/cm801245r
- (38) Thackeray, M. M.; Johnson, C. S.; Vaughey, J. T.; Li, N.; Hackney, S. A. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15* (23), 2257. doi: 10.1039/b417616m
- (39) Belharouak, I.; Koenig, G. M., Jr.; Ma, J. W.; Wang, D. P.; Amine, K. *Electrochem. Commun.* **2011**, *13* (3), 232. doi: 10.1016/j.elecom.2010.12.021
- (40) Myung, S. T.; Kumagai, N.; Komaba, S.; Chung, H. T. *Solid State Ionics* **2001**, *139* (1), 47.
- (41) Kim, Y.; Hyun, S. K.; Martin, S. W. *Electrochim. Acta* **2006**, *52* (3), 1316. doi: 10.1016/j.electacta.2006.07.033
- (42) Morales, J.; Perez-Vicente, C.; Tirado, J. L. *Mater. Res. Bull.* **1990**, *25* (5), 623. doi: 10.1016/0025-5408(90)90028-Z
- (43) Delmas, C.; Peres, J. P.; Rougier, A.; Demourgues, A.; Weill, F.; Chadwick, A.; Broussely, M.; Pertion, F.; Biensan, P.; Willmann, P. *J. Power Sources* **1997**, *68* (1), 120. doi: 10.1016/S0378-7753(97)02664-5
- (44) Kim, J. M.; Chung, H. T. *Electrochim. Acta* **2004**, *49* (21), 3573. doi: 10.1016/j.electacta.2004.03.025
- (45) Fey, G. T. K.; Shiu, R. F.; Subramanian, V.; Chen, J. G.; Chen, C. L. *J. Power Sources* **2002**, *103* (2), 265. doi: 10.1016/S0378-7753(01)00859-X
- (46) Kim, J. H.; Park, C. W.; Sun, Y. K. *Solid State Ionics* **2003**, *164* (1), 43.
- (47) Yu, L.; Qiu, W.; Lian, F.; Huang, J.; Kang, X. L. *J. Alloy. Compd.* **2009**, *471* (1), 317
- (48) Rossouw, M. H.; Liles, D. C.; Thackeray, M. M. *J. Solid State Chem.* **1993**, *104* (2), 464. doi: 10.1006/jssc.1993.1182
- (49) Robertson, A. D.; Bruce, P. G. *Chem. Commun.* **2002**, 2790.
- (50) Tran, N.; Croguennec, L.; Ménétrier, M.; Weill, F.; Biensan, P.; Jordy, C.; Delmas, C. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (15), 4815. doi: 10.1021/cm070435m
- (51) Jiang, M.; Key, B.; Meng, Y. S.; Grey, C. P. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (13), 2733. doi: 10.1021/cm900279u
- (52) Johnson, C. S.; Li, N.; Lefief, C.; Thackeray, M. M. *Electrochem. Commun.* **2007**, *9* (4), 787. doi: 10.1016/j.elecom.2006.11.006
- (53) Kalyani, P.; Chitra, S.; Mohan, T.; Gopukumar, S. *J. Power Sources* **1999**, *80* (1), 103.
- (54) Robertson, A. D.; Bruce, P. G. *Chem. Mater.* **2003**, *15* (10), 1984. doi: 10.1021/cm030047u
- (55) Toshimi, T.; Hiroshi, H.; Etsuo, A. K. *J. Solid State Chem.* **1995**, *115* (2), 420. doi: 10.1006/jssc.1995.1154
- (56) Belharouak, I.; Koenig, G. M., Jr.; Ma, J. W.; Wang, D. P.; Amine, K. *Electrochem. Commun.* **2011**, *13* (3), 232. doi: 10.1016/j.elecom.2010.12.021
- (57) Ammundsen, B.; Paulsen, J. *Adv. Mater.* **2001**, *13* (12-13), 943. doi: 10.1002/1521-4095(200107)13:12/13<943::AID-ADMA943>3.0.CO;2-J
- (58) Johnson, C. S.; Korte, S. D.; Vaughey, J. T.; Thackeray, M. M.; Bofinger, T. E.; Hom, Y. S.; Hackney, S. A. *J. Power Sources* **1999**, *81*, 491.
- (59) Wang, Z.; Wu, F.; Su, Y. F.; Bao, L. Y.; Chen, L.; Li, N.; Chen, S. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, *28* (4), 823. [王 昭, 吴 锋, 苏岳锋, 包丽颖, 陈 来, 李 宁, 陈 实. 物理化学学报, **2012**, *28* (4), 823.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201202102