

氧化钛包覆对 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 结构和性能的影响

杨 箫 黄友元 周恒辉* 陈继涛 张新祥

(北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

摘要: 采用 SEM、XRD、XPS、恒电流充放电等方法研究了不同量的氧化钛包覆对 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 结构和电化学性能的影响。结果表明, 0.3mol% 氧化钛包覆能显著改善 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 的循环性能、倍率放电能力及高截止电压(3.0~4.5 V)下的循环性。XPS 数据表明氧化钛包覆能明显的抑制样品表面的氧化活性, 从而减少了电极材料表面与电解液的反应, 改善了 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 的电化学性能。

关键词: $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$; 氧化钛包覆; 电化学性能; 锂离子电池

中图分类号: O614.111; O614.4+3; O646

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)05-0753-06

Effect of TiO_2 -coating on the Structure and Electrochemical Performance of $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$

YANG Xiao HUANG You-Yuan ZHOU Heng-Hui* CHEN Ji-Tao ZHANG Xin-Xiang

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract: $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ as cathode material for lithium ion batteries was modified by TiO_2 -coating. The effect of TiO_2 -coating on the structure and electrochemical performance of $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ was characterized by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and galvanostatic charge-discharge tests. The results suggest that a small amount TiO_2 -coating does not change the crystalline structure but considerably improves the electrochemical performance of $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ in terms of capacity delivery and cyclability. XPS results confirm that the improved electrochemical performance is most possibly attributed to the decrease of the interaction between layered material and nonaqueous electrolyte during the charge-discharge processes.

Key words: $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$; TiO_2 -coating; electrochemical performance; lithium ion batteries

锂离子电池问世于 20 世纪 90 年代初, 因其具有高密度、良好的循环性能及荷电保持能力等特点, 已在移动通讯领域得到了广泛应用^[1]。 LiCoO_2 是商品化锂离子电池最早使用的正极材料, 但其较高的成本和过充的不安全因素极大的限制了锂离子电池的进一步应用^[2]。因此, 寻找比 LiCoO_2 综合性能更佳的正极材料是目前锂离子电池领域的研究热点。

$\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 具有与 LiCoO_2 相似的 $\alpha\text{-Na}$

FeO_2 层状结构, 其综合了钴酸锂良好的循环性能、镍酸锂的高比容量和锰酸锂的高安全性及低成本等优点, 被认为是替代钴酸锂的首选正极材料^[3-5]。一般来说, 这类材料中 Co 以 Co^{3+} 形式存在, Ni、Mn 主要以 Ni^{2+} 、 Mn^{4+} 价态存在^[6]。其中 Mn^{4+} 的存在对层状结构起到支撑稳定作用, 而在较高充电电压下 Ni^{2+} 至 Ni^{4+} 的二电子电极反应可使材料发挥较高的可逆嵌锂容量^[7-9]。目前该类材料研究较多的有

收稿日期: 2006-06-27。收修改稿日期: 2007-01-25。

信息产业部 2004 年电子信息产业发展基金资助项目(No.2004-479)。

*通讯联系人。E-mail: hhzhou@pku.edu.cn; Tel/Fax: 010-62757908

第一作者: 杨 箫, 女, 24 岁, 博士研究生; 研究方向: 化学电源与能源材料。

$\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ ^[6], $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ^[10-12], $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ^[13,14]等。与 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 相比, $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 由于降低了 Co 的含量,其成本要低约 20%, 而其较高的 Mn 含量则更有利于改善材料的安全性能^[4,5], 因此有着广泛的应用前景。与 LiCoO_2 相比, 这类材料成本较低, 安全性能更好, 因此不仅可以用在小型通讯设备电池中以降低成本, 而且还可以应用到大功率、高容量的锂离子电池中。事实证明, 该类材料要应用到高性能的锂离子电池中如电动工具、电动交通工具等领域, 除了放电电压平台、首次充放电效率等问题外, 其循环性能、倍率放电能力及高压下的放电性能等方面尚存在许多需进一步解决的问题。

金属氧化物包覆改善 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等材料性能的研究较多, 如以 ZnO ^[15,16]、 Al_2O_3 ^[17,18]、 ZrO_2 ^[19,20]、 TiO_2 ^[20,21]、 SiO_2 ^[22]等作为包覆试剂, 改善正极材料的电化学性能, 但关于 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 包覆的研究报道较少。我们曾报道 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 的电化学性能^[23], 特别是倍率放电能力可通过 Ti、Mg 共掺杂改善, 但四价钛的存在会严重阻碍合成过程中晶体的生长, 致使材料的振实密度偏低, 加工性能差。而用包覆的方法则可以避免此问题, 得到物理性能较好的产品。本文报道了以钛酸四丁酯为原料合成氧化钛包覆的 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$, 并对包覆后材料表面结构的变化和电化学性能的改善做了较深入的探讨。

1 实验部分

$(\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4})(\text{OH})_2$ 由硝酸锂、硝酸钴、硝酸镍、硝酸锰、氨水按共沉淀法制备, 将其 500 °C 分解的氧化物按化学计量比与 Li_2CO_3 混合均匀后, 在 850~1050 °C 下烧结 10 h 得到 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 。包覆实验时将 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 加入已溶有钛酸四丁酯的乙醇溶液中, 搅拌 4 h 后加热蒸干乙醇, 400 °C 下烧结 5 h 后得到氧化钛包覆的 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$, 合成时样品中包覆物的比例 ($n_{\text{Ti}}/n_{\text{Ni+Co+Mn}}$) 分别为 0.0%、0.1%、0.2%、0.3%、0.5%。

半电池用电极片按 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$: 乙炔黑: PTFE (聚四氟乙烯) 的质量比为 88:8:4 混合均匀后压片制成, 极片的直径为 7.0 mm, 厚约 0.2 mm, 其中包含 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 活性物约 9.0 mg。将制好的极片于 120 °C 下真空干燥 24 h, 采用锂片为对电极, celgard 2400 聚丙烯多孔膜为隔膜, $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

LiClO_4 的碳酸丙烯酯(PC)和二甲基乙二醇(DME)的混合溶液(PC 与 DME 的体积比为 1:1)为电解液。所有电池的装配均在相对湿度小于 3% 的干燥室中进行。电化学性能测试在 PCBT-110-32D-B 型程控充放电测试仪(武汉力兴)上进行, 未说明时, 均以 $0.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (约 0.2C, 1C 以 $160 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 计, 下同) 的电流充放电, 电压范围为 3.0~4.3 V。

采用振实密度测试仪(FZS-4)测试样品的振实密度, 振动次数为 3000 次, 振动频率为 300 min^{-1} 。ICP-AES 测试采用 IRIS Intrepid II 仪器(美国), 所用功率为 1150 W, 雾化器压力为 221 kPa, 泵速为 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 辅助气流量为 $1.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 测试样品用 HCl 和 HCHO 溶解。XRD 采用日本理学电机 D/max PC2200 X 射线衍射仪, Cu 靶 ($K\alpha_1, \lambda=0.15405 \text{ nm}$), RINT2000 宽角衍射, 所用电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 晶胞参数利用 Powder X 程序计算。采用日立公司的 HITACHI S-3500N 扫描电子显微镜(SEM)观察产品的微观形貌。X 射线光电子能谱分析(XPS)采用 Axis Ultra spectrometer (Kratos, UK), 使用带单色器的铝靶 X 射线源 ($\text{Al } K\alpha, h\nu=1486.71 \text{ eV}$), 功率 225 W (工作电压 15 kV, 发射电流 5 mA), 污染碳(内标)284.8 eV。

2 结果与讨论

2.1 氧化钛包覆对样品形貌和表面结构的影响

我们可以通过控制合成条件来控制产品的形貌。但不同形貌的样品电化学性能差异较大, 我们在文献^[23]中合成的 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 是具有 200~400 nm 的一次颗粒, 其容量达 $160 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 这种形貌的产品比表面积大、振实密度低, 很难在实际电池中使用。本文选择合成 2~3 μm 的一次颗粒晶体(如图 1 所示)为包覆样品。该类形貌使得该材料具有较高的振实密度($2.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)和较小的比表面积, 从而有利于其在实际电池中的应用; 但其较大的一次颗粒和较小的比表面积同时也使得材料跟电解液的浸润更加困难, 导致材料的容量发挥相对于具有高比表面的超细粒子样品要低^[10,11]。图 1 是未包覆和 0.3% 氧化钛包覆 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 的 SEM 图。从 SEM 可以看出, 包覆前后, 产品的形貌没有明显的变化。由于包覆量较少, 因此在 SEM 图上很难观测到氧化钛包覆层。利用 ICP-AES 测试各包覆样品中的钛含量, 结果分别为 0.00%、0.098%、0.19%、0.29%、0.49% ($n_{\text{Ti}}/n_{\text{Ni+Co+Mn}}$), 与实际包覆数据基本相符。

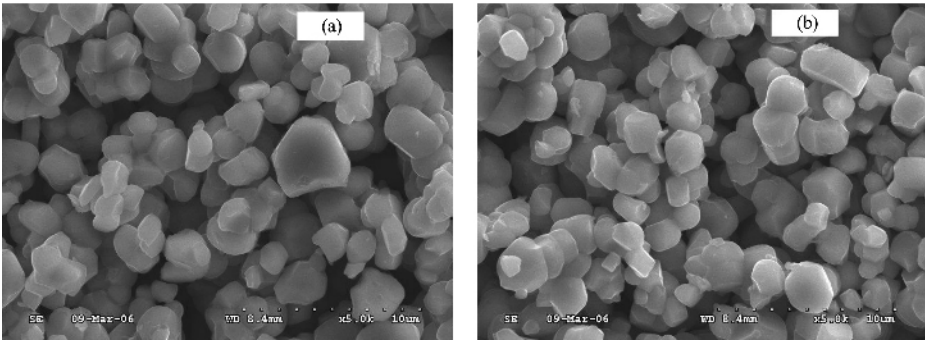


图 1 样品的 SEM 图

Fig.1 SEM of bare (a) and 0.3% TiO_2 -coated $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ (b)

图 2 为氧化钛包覆前后样品表面 Ti 及 O 元素分布和存在形式的 XPS 图。从图中可以明显看出,包覆后的样品出现了 $\text{Ti}2p$ 峰,其电子结合能为 458.25 eV,处于 $\text{Ti}^{4+}(\text{TiO}_2, 458.7 \text{ eV})$ 与 $\text{Ti}^{3+}(457.69 \text{ eV})$ 的结合能之间,这说明在 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 表面 Ti 可能以 Ti^{4+} 和 Ti^{3+} 的混合物存在。 Ti^{3+} 的存在可能是由于包覆后的样品经低温处理后,在 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 表面的氧化钛被部分锂化,以 LiTiO_2 的形式存在^[24,25]。由于 LiTiO_2 的晶胞参数($a=0.2881 \text{ nm}, c=1.4602 \text{ nm}$)均大于 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 的相应参数,因此氧化钛包覆后的样品晶胞参数呈缓慢增加的趋势

(见表 1 中的 a, c 值)。比较两样品的 $\text{O}1s$ 谱图,包覆后结合能在 529.3 eV 处的峰的峰面积从 10 541.6 增加到 14 655.6 eV,而 531.04 eV 处的峰面积从 14 075.3 降到 8 420.3 eV,其中 531.04 eV 处的峰面积的变化反映的是样品表面氧化活性的变化,峰面积降低说明包覆后的材料表面氧化活性降低,从而有利于减少电极材料与电解液的界面反应^[26,27],改善 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 的电化学性能,这将在随后的电化学性能测试中得到进一步证实。

表 1 样品的晶胞参数及特征峰强度比

Table 1 Lattice parameters and characteristic peaks intensity ratio of samples

Sample	a / nm	c / nm	c / a	I_{003} / I_{104}
0.0%	0.286 2	1.422 8	4.971 3	1.758
0.1%	0.286 2	1.422 9	4.971 7	1.454
0.2%	0.286 3	1.423 2	4.971 0	1.830
0.3%	0.286 3	1.423 0	4.970 3	2.112
0.5%	0.286 3	1.423 3	4.971 4	1.767

2.2 不同量的氧化钛包覆对样品结构的影响

图 3 是不同氧化钛包覆量的 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 的 XRD 图。不同量的氧化钛包覆后,样品衍射图中的(006)与(102)峰及(108)与(110)峰均完全分开,并保持与未包覆样相同的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状结构($R\bar{3}m$ 空间群),衍射图中各特征峰位置未发生明显变化,且当包覆量达到 0.5%时仍旧无氧化钛的杂质峰,这可能与较低的包覆比例及 400 $^{\circ}\text{C}$ 低温处理钛酸四丁酯热解仅形成无定型的氧化钛有关^[24]。这类结构中 Li 占据 3a 位置, Ni、Mn、Co 随机占据 3b 位置, O 占据 6c 位置,但合成时 Li^+ 易与过渡金属离子发生位点交换(如 Li 占 3b 位,而 Ni、Mn、Co 占 3a 位)引起因阳离子互换所致的位错现象,从而导致材料的电化学性能变差^[28]。表 1 为相应样品的晶胞参数及其特

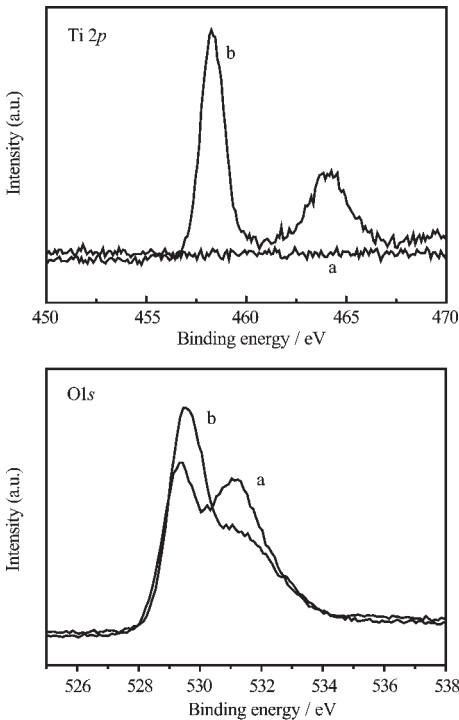


图 2 包覆前后样品的 XPS 谱图

Fig.2 $\text{Ti}2p$ and $\text{O}1s$ spectra of bare (a) and 0.3% TiO_2 -coated $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ (b)

征峰强度比值,不同的包覆量之间晶胞参数变化不大,但可用于表征材料层状结构中位错现象的 I_{003}/I_{104} 比值对氧化钛包覆量的变化较敏感。一般来说,当 $I_{003}/I_{104} > 1.2$ 时,材料的结构位错较小^[28]。从表 1 可知包覆前后样品 I_{003}/I_{104} 的比值均高于 1.2,且其比值随着包覆量的增加先逐渐增加然后再减少。而 I_{003}/I_{104} 的比值对电化学性能有较大的影响,后面的电化学性能测试表明 0.3% 包覆量的样品其电化学性能最优,而该样品的 XRD 测试结果中 I_{003}/I_{104} 的比值达到 2.112。

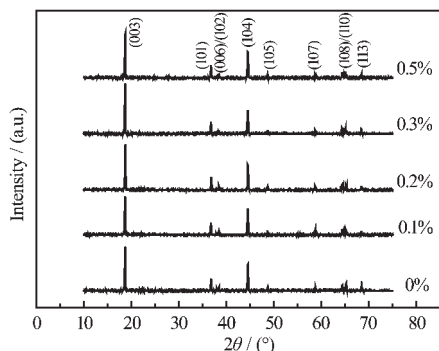


图 3 样品的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of TiO_2 -coated $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ materials with different coating amount

2.3 氧化钛包覆对材料电化学性能的影响

图 4 是以锂片为负极,在 0.2C 放电倍率下各种不同包覆量的 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 的电化学性能比较图。与未包覆的样品相比,各种包覆量的样品都表现了较高的放电容量和较好的循环性能,且随着包覆量的增多,呈先增加后减少的趋势。这与前面 XRD 中 I_{003}/I_{104} 的变化趋势一致,即不同包覆量的 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 的 I_{003}/I_{104} 越大,其电化学性能越

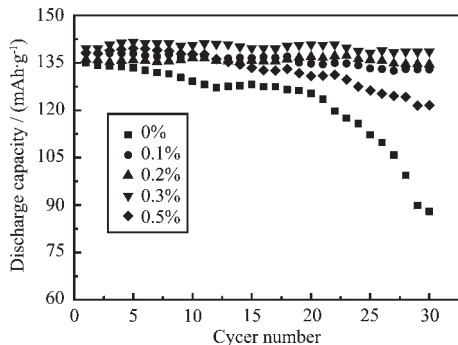


图 4 不同氧化钛包覆比例的 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 的循环性质

Fig.4 Cycling performance of TiO_2 -coated $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ materials with different coating ratio

好。 I_{003}/I_{104} 值最大的 0.3% 包覆量的样品具有最高的放电容量和最好的循环保持率,其放电容量可达 $140 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,5 次循环后容量升高到 $142 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,30 次循环后容量保持率可达 98%。而在相同的测试条件下,未包覆的样品首次放电容量为 $135 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,经过 30 次循环容量降到 $88 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,保持率仅为 65%。

图 5 为未包覆样品和 0.3% 钛包覆样品的倍率性能比较图。从图中可以看出,在各种放电倍率尤其大电流放电倍率下,氧化钛包覆对样品电化学性能的改善尤为显著。包覆后的样品在 0.2C 的放电容量为 $140 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,当放电倍率提高到 2C 时,样品仍有 $115 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆容量,保持了最初容量的 82%,远大于未包覆样 69% 的保持率。这说明,0.3% 的氧化钛包覆能明显改善 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 的倍率放电能力。

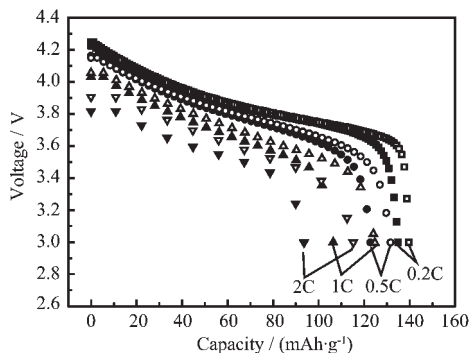


图 5 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 包覆前后的倍率性能比较

Fig.5 Performance of rate capability of bare (solid) and 0.3% TiO_2 -coated $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ (hollow)

为了进一步比较氧化钛包覆前后的 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 在大电流下的循环性能,图 6(A)给出了 1C 放电倍率下 0.3% 氧化钛包覆样品的 30 次循环性能,包覆后的样品首次容量为 $128 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,26 次循环容量达到最高为 $138 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,30 次循环后容量仍高于首次放电容量,而未包覆的样品最高容量只有 $120 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,30 次循环的保持率仅为 73%。

图 6(B)是对应图 6 的第 2 次循环和第 30 次循环的微分电量-电位曲线,其中(a)是未包覆的样品,(b)是 0.3% 氧化钛包覆的样品。包覆后样品的第 2 次循环的氧化峰的峰电位比未包覆的样品有所降低,且氧化峰和还原峰之间的电位差 (29 mV) 也远低于未包覆的样品 (94 mV)。30 次循环后,包覆后的样品氧化峰和还原峰之间的电位差增加到 55 mV,基本

属于可逆反应范围($<56\text{ mV}$),而未包覆样品的氧化峰和还原峰之间的电位差已经增加到 233 mV 。这可能由于 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 表面包覆电化学性能相对稳定的氧化钛后,减少了活性材料与电解液的接触面积^[29],抑制了正极材料与电解液的反应^[30-32],从而降低电极材料在充放电过程中的极化,使材料具有较低的充电电压和较高的放电电压,并在循环过程中电压平台更加平稳。因此 0.3% 氧化钛包覆可以明显改善 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 在大电流放电情况下的循环稳定性。

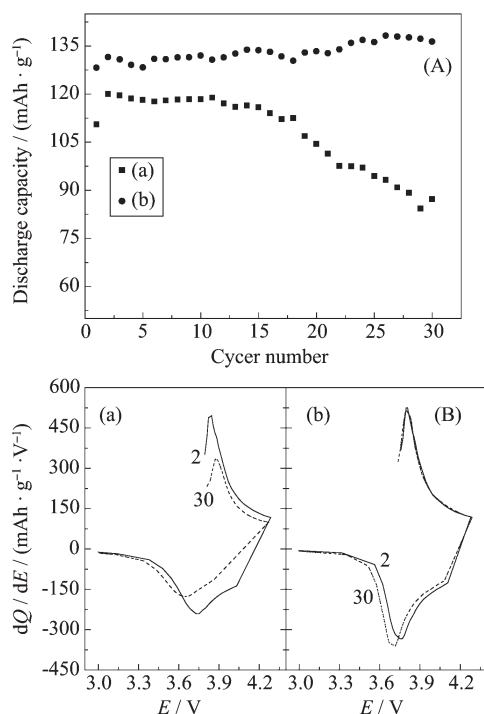


图6 未包覆和 0.3% 氧化钛包覆 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 在 1C 放电时的循环性能(A)及相应的微分图(B)

Fig.6 (A) Cycling performance of bare (a) and 0.3% TiO_2 -coated $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ (b) ($3.0\sim 4.3\text{ V}$ vs Li^+/Li , 1C charge/discharge) (B) Differential capacity dQ/dV vs V curves of the 2nd (solid line) and the 30th (dot line) cycle for bare (a) and 0.3% TiO_2 -coated $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ (b)

图 7(A)为氧化钛包覆前后样品在不同的充电截止电压下的放电曲线。 0.3% 氧化钛包覆的样品的容量随着充电截止电压的升高而升高,但是未包覆的样品充电到 4.6 V 时的电压平台及放电容量均与 4.5 V 时的相似,而包覆后的样品充电到 4.6 V 的放电容量则升高到 $173\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,比该电压下未包覆样的放电容量高约 10% 。图 7(B)为氧化钛包覆前后样

品在 $3.0\sim 4.5\text{ V}$ 时的 30 次循环放电图,未包覆的样品 30 次循环的保持率仅为 53% ,而 0.3% 包覆比例的样品保持率则增加为 93% 。这可能是由于钛包覆降低了 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 表面氧的活性,从而抑制了高电位下电极材料表面与电解液的反应,改善了高电压下的充放电性能和循环性能。

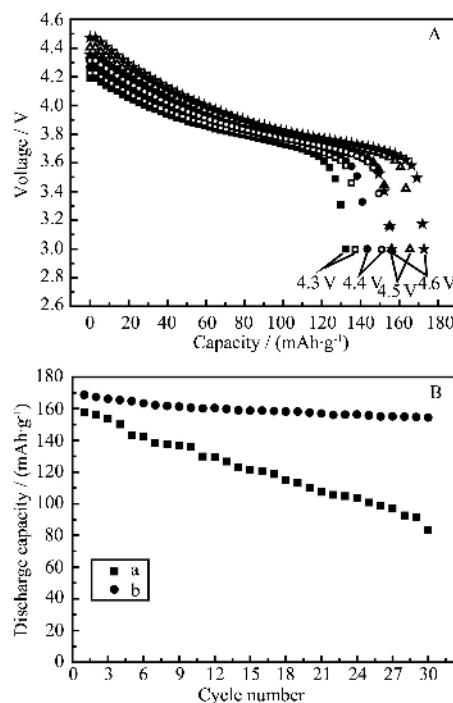


图7 未包覆和 0.3% 氧化钛包覆 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 在不同电压下的放电图(A)及在 $3.0\sim 4.5\text{ V}$ 时的循环性能(B)

Fig.7 (A) Discharge profiles of bare (solid) and 0.3% TiO_2 -coated $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ (hollow) in different cut-off charge voltage (B) Cycling performance of bare (a) and 0.3% TiO_2 -coated $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ (b) in the voltage range $3.0\sim 4.5\text{ V}$

3 结 论

本工作以钛酸四丁酯为原料,合成了不同氧化钛包覆量的 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 。XRD 结果表明,材料的特征峰强度比 I_{003}/I_{104} 的数值随着包覆量的变化呈现先增加后减少的趋势,当包覆量为 0.3% 时, I_{003}/I_{104} 的比值达到最高为 2.112 。电化学性能测试表明,氧化钛包覆有利于提高材料的循环性能、倍率放电能力及高电压下的充放电性能。其中 I_{003}/I_{104} 值最高的 0.3% 包覆量样品的电化学性能改善最为明显。XPS 测试数据表明氧化钛包覆可抑制样品表面的氧化活

性,减少电极与电解液的界面反应,从而提高电极材料在充放电过程中的循环稳定性,改善 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 的电化学性能。

参考文献:

- [1] Whittingham M S. *Chem. Rev.*, **2004**,**104**:4271~4301
- [2] Nishi Y. *J. Power Sources*, **2001**,**100**:101~106
- [3] Liu Z L, Yu A S, Lee J Y. *J. Power Sources*, **1999**,**81**~**82**:416~419
- [4] Lu Z H, MacNeil D D, Dahn J R. *Electrochem. Solid State Lett.*, **2001**,**4**(12):A200~A203
- [5] MacNeil D D, Lu Z, Dahn J R. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**,**149**(10):A1332~A1336
- [6] Ngala J K, Chernova N A, Ma M M, et al. *J. Mater. Chem.*, **2004**,**14**:214~220
- [7] Koyama Y, Yabuuchi N, Tanaka I, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2004**,**151**(10):A1545~A1551
- [8] Koyama Y, Tanaka I, Adachi H, et al. *J. Power Sources*, **2003**,**119**~**121**:664~648
- [9] Yoon W-S, Grey C P, Balasubramanian M, et al. *Electrochem. Solid State Lett.*, **2004**,**7**(3):A53~A55
- [10] Shin Y-J, Choi W-J, Hong Y-S, et al. *Solid State Ionics*, **2006**,**177**:515~521
- [11] Shaju K M, Bruce P G. *Adv. Mater.*, **2006**,**18**:2330~2334
- [12] Luo X F, Wang X Y, Liao L, et al. *J. Power Sources*, **2006**,**158**:654~658
- [13] Jiang J, Buhrmester T, Eberman K W, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2005**,**152**(1):A19~A22
- [14] Jiang J, Dahn J R. *Electrochem. Commun.*, **2004**,**6**:39~43
- [15] Alcántara R, Jaraba M, Lavela P, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **2004**,**566**:187~192
- [16] Fang T, Duh J-G, Sheen S-R. *J. Electrochem. Soc.*, **2005**,**152**(9):A1701~A1706
- [17] Wu Y, Manthiram A. *Electrochem. Solid State Lett.*, **2006**,**9**(5):A221~A224
- [18] Fey G T-K, Chen J-G, Kumar T P. *J. Appl. Electrochem.*, **2005**,**35**:177~184
- [19] Miyashiro H, Yamanaka A, Tabuchi M, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2006**,**153**(2):A348~A353
- [20] Fey G T-K, Lu C-Z, Huang J-D, et al. *J. Power Sources*, **2005**,**146**:65~70
- [21] Zhang Z R, Gong Z L, Yang Y. *J. Phys. Chem. B*, **2004**,**108**:17546~17552
- [22] Fey G T-K, Yang H-Z, Kumar T P, et al. *J. Power Sources*, **2004**,**132**:172~180
- [23] HUANG You-Yuan(黄友元), ZHOU Heng-Hui(周恒辉), CHEN Ji-Tao(陈继涛). *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Phys.-Chim. Sin.)*, **2005**,**21**(7):725~729
- [24] Liu H S, Zhang Z R, Gong Z L, et al. *Solid State Ionics*, **2004**,**166**:317~325
- [25] Koudriachova M V, Leeuw S W, Harrison N M. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**,**371**:150~156
- [26] Sun Y C, Ouyang C Y, Wang Z X, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2004**,**151**(4):A504~A508
- [27] Wang Z X, Dong H, Chen L Q, et al. *Solid State Ionics*, **2004**,**175**:239~242
- [28] Shaju K M, Subba Rao G V, Chowdari B V R. *Electrochimica Acta*, **2002**,**48**:145~151
- [29] Chen Z H, Dahn J R. *Electrochem. Solid State Lett.*, **2002**,**5**:A213
- [30] Amatucci G G, Tarascon J M, Klein L C. *Solid State Ionics*, **1996**,**83**:167
- [31] Jang S B, Kang S H, Amine K, et al. *Electrochimica Acta*, **2005**,**50**:4168~4173
- [32] Myung S-T, Izumi K, Komaba S, et al. *Chem. Mater.*, **2005**,**17**, 3695~3704