

$x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 的低温燃烧合成及电化学性能研究

吴保明¹ 叶乃清^{*,1,2} 马 真¹ 韩建峰¹ 徐 东¹

(¹ 桂林理工大学材料科学与工程学院, 桂林 541004)

(² 有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室, 桂林 541004)

摘要: 采用低温燃烧法合成了锂离子电池正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$, 对合成产物的结构、形貌和电化学性能进行了系统的研究, 通过单因素试验对合成条件和材料的组成进行了优化。结果表明: 采用低温燃烧法合成的富锂层状正极材料具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状结构、球状形貌和良好的电化学性能; 其最佳合成条件为: 回火温度 850 °C, 回火时间 20 h; Li_2MnO_3 的最佳配比为 $x=0.7$ 。在此条件下合成的 $0.7\text{Li}_2\text{MnO}_3-0.3\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$, 最高放电比容量达到 263.1 mAh·g⁻¹, 并具有良好的循环性能和倍率性能。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$; 低温燃烧合成

中图分类号: TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)09-1835-07

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.275

Low Temperature Combustion Synthesis and Electrochemical Performance of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$

WU Bao-Ming¹ YE Nai-Qing^{*,1,2} MA Zhen¹ HAN Jian-Feng¹ XU Dong¹

(¹ College of Material Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541004, China)

(² Key Laboratory of New Processing Technology for Nonferrous Metals and Materials, Ministry of Education, Guilin, Guangxi 541004, China)

Abstract: The cathode materials for lithium ion batteries $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ were prepared via low temperature combustion process. The structure, morphology and electrochemical performance of the synthesized materials were studied systematically. The optimal preparing conditions and the optimal ratio of Li_2MnO_3 for the cathode materials were studied by single factor experiment. The experimental results show that the synthesized products have $\alpha\text{-NaFeO}_2$ layered structure, sphere-like morphology and excellent electrochemical performance; the optimal conditions to prepare these materials are to reheat the combustion products at 850 °C for 20 h, the optimal ratio of Li_2MnO_3 is $x=0.7$. The cathode material $0.7\text{Li}_2\text{MnO}_3-0.3\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ synthesized under such conditions has the highest discharge capacity of 263.1 mAh·g⁻¹, excellent cycle and rate performance.

Key words: Lithium-ion batteries; cathode material; $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$; low temperature combustion synthesis

0 引 言

锂离子电池具有质量轻, 能量密度高, 循环寿命长等许多优点, 其应用范围不断扩大^[1-4]。现代社

会尤其是电动车的发展对低成本高性能锂离子电池的需求在不断增加。正极材料对锂离子电池的电化学性能、安全性能和成本均有重要影响。已经商品化的 LiCoO_2 和 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 虽然具有良好的

收稿日期: 2013-03-09。收修改稿日期: 2013-04-19。

广西自然科学基金(No.0832256)、广西研究生教育创新计划(No.2011105960805M16)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yenaqing@163.com, Tel: 13377300526

电化学性能,但其安全性能较差,所含的钴元素资源匮乏,价格昂贵^[2-3];LiMn₂O₄虽然价格便宜,安全性能好,但循环和存储性能较差^[2];LiFePO₄具有结构稳定,安全性好,资源丰富,原材料成本低等优点,但其锂离子扩散系数和电子电导率较低,低温性能差,合成过程中Fe²⁺极易被氧化成Fe³⁺,需要用惰性气体保护,合成产物的一致性差^[5-8]。这些正极材料由于各自存在的问题,且放电比容量都不高,难以满足电动车用动力电池的要求。

富锂层状正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{LiMO}_2$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}, \text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{Co}_{1/3}$ 等)是近几年发展起来的一类新型锂离子电池正极材料,其中的过渡金属元素主要是锰,不含钴或者只含少量的钴,这类材料具有原料来源丰富、成本低、放电比容量高(200~300 mAh·g⁻¹ 甚至更高)等许多优点,可广泛应用于包括电动车用动力电池在内的各种锂离子电池,是极具发展潜力的锂离子电池新型正极材料^[9-10]。早在 1997 年 Numata 等^[11]就报道了 Li₂MnO₃-LiCoO₂ 固溶体材料,其超高的放电比容量(280 mAh·g⁻¹)很快引起了人们的关注。随后 Johnson 等^[12]合成出了 Li₂MnO₃-LiMnO₂, Ammundsen 等^[13]合成出了 Li₂MnO₃-LiCrO₂, Tabuchi 等^[14]合成出了 Li₂MnO₃-LiFeO₂, 它们都表现出了超过 LiCoO₂ 的放电比容量。随着二元和三元正极材料发展的日趋成熟,研究者们开始把注意力放到了 Li₂MnO₃ 与二元或三元材料的固溶体上。研究方向可分为机理研究,工艺条件研究,改性研究、材料组成研究等。研究体系主要集中在 Li₂MnO₃-LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O₂、Li₂MnO₃-LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O₂、Li₂MnO₃-LiMn_{0.4}Ni_{0.4}Co_{0.2}O₂ 等^[9-10,15-21]。钟耀东等^[21]采用共沉淀法合成了 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{LiMn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, 当 $x=0.4$ 时放电比容量达到 210 mAh·g⁻¹ (2~4.8 V, 0.05C); 王昭等^[20]用溶胶凝胶法合成了 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$, 当 $x=0.5$ 时材料的最高放电比容量达 267.7 mAh·g⁻¹ (2~4.8 V, 20 mA·g⁻¹)。大量的研究表明,对于不同的富锂正极材料体系 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{LiMO}_2$, 当 x 值变化时,其结构、形貌和比容量都会发生变化^[10,18-21]。

最近,本研究小组采用低温燃烧法合成了富锂层状正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ ($x=0.3, 0.5, 0.7, 0.9$), 研究了 Li₂MnO₃ 的配比和合成条件对其结构、形貌和电化学性能的影响,确定了低温燃烧法合成 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 的最佳条件以及 Li₂MnO₃ 的最佳配比,合成了具有良好电化学性

能的富锂层状正极材料。

1 实验部分

1.1 材料的合成

本实验以 LiNO₃、Ni(NO₃)₂·6H₂O、Co(NO₃)₂·6H₂O、50%的 Mn(NO₃)₂ 溶液和尿素为原料,通过低温燃烧法合成富锂层状正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ ($x=0.3, 0.5, 0.7, 0.9$)。首先按目标产物和氧化还原反应平衡原理计算并准确称取各种原料。将原料装在刚玉坩埚中,加入少量去离子水并加以搅拌制成透明均匀的溶液。然后将盛有此溶液的坩埚放入预先加热到 500 ℃ 的马弗炉中,使之发生燃烧反应,大约 30 min 反应结束。随后将燃烧产物收集、研磨并过 100 目筛,在马弗炉中 650~950 ℃ 回火 16~24 h。最后将回火产物研磨并过 300 目筛,得到合成产物。

1.2 材料的表征

采用荷兰帕纳科公司(PANalytical B.V.)生产的 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪分析合成产物的物相和结构,辐射源为 Cu K α ,工作参数为:管电压 40 kV,管电流为 40 mA,扫描步长为 0.017°,扫描范围为 10°~80°。采用日本电子株式会社(JEOL)生产的 JSM-6380LV 型扫描电子显微镜观察合成产物的形貌。采用日本岛津公司生产的 AXIS ULTRA DLD 型 X 射线光电子能谱仪分析合成产物中 Mn 离子的价态。

1.3 实验电池的制备与电化学性能测试

将本实验合成的正极材料、乙炔黑、PVDF 按质量比为 8:1:1 准确称量后置于干净的玛瑙研钵中,加入适量的 *N*-甲基吡咯烷酮并研磨使之成为均匀的糊状浆料,将其均匀地涂在铝箔上,置于真空干燥箱中在 120 ℃ 干燥 24 h,然后用冲片机冲出直径为 16 mm 的圆形电极片。以自制的电极片为正极片,同样大小的锂片为负极片,Celgard2400 聚丙烯微孔膜为隔膜,1 mol·L⁻¹ 的 LiPF₆/EC+DEC+DMC (EC、DEC、DMC 的体积比为 2:2:1) 有机溶液为电解液,在充满高纯氩气的手套箱中组装成 CR2025 型实验电池。用 BTS-5V/10mA 型(深圳)电池测试系统在不同电流密度下对实验电池进行充放电测试,电压范围为 2.0~4.6 V。

2 结果与讨论

2.1 合成产物的结构

图 1 是在 850 ℃ 回火 20 h 合成的正极材料

$x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ ($x=0.3, 0.5, 0.7, 0.9$) 的 XRD 图。从图 1 可以看出, 合成产物的主要衍射峰与 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状结构的 LiNiO_2 的标准衍射花样 (PDF No.85-1966) 非常接近, 说明本实验合成的正极材料具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状结构。 $x>0.5$ 的样品, 20° 到 25° 之间存在微弱的衍射峰, 这是过渡金属层中的 Li 离子和 Ni、Co、Mn 等过渡金属离子有序排列而形成的超晶格结构所致^[10,16-17]。(006)/(012) 和 (018)/(110) 两组峰分裂越明显, 材料的层状结构发育越好。从图 1 可见, 合成产物的两组衍射峰均明显分裂, 说明在 850°C 回火 20 h 合成的正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ ($x=0.3, 0.5, 0.7, 0.9$) 均具有良好的层状结构。

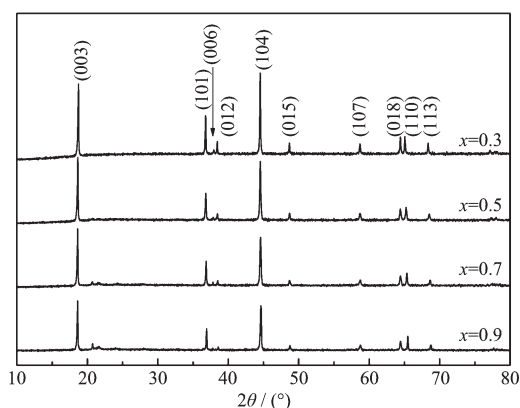


图 1 合成产物 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ ($x=0.3, 0.5, 0.7, 0.9$) 的 X 射线衍射图

Fig.1 XRD patterns of the synthesized products $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ ($x=0.3, 0.5, 0.7, 0.9$)

图 2 是合成产物的晶格常数(a, c)及 c/a 比值随

Li_2MnO_3 配比值 x 的变化曲线图。从图 2 可以看出, 晶格常数 a, c 随着 x 值的增大而减小, 呈现近似线性的变化规律, 说明合成产物是一种固溶体^[22-25], 而不是 Li_2MnO_3 与 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 的混合物。而 c/a 比值随着 x 值的增加先增大后减小, 在 $x=0.7$ 时达到最大, 说明 $x=0.7$ 的样品层状结构发育最佳。因为发育完善的层状结构有利于减小锂离子在此类材料中的嵌脱阻力, 有利于提高材料的充放电性能, 所以, 从结构上考虑, Li_2MnO_3 的最佳配比是 $x=0.7$ 。

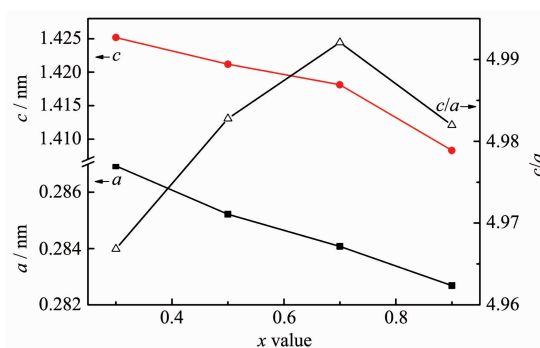


图 2 合成产物的晶格常数(a, c)及 c/a 比值随 Li_2MnO_3 配比的变化

Fig2 Lattice parameter (a, c) and the ratio of c/a of synthesized products vs. the ratio of Li_2MnO_3

2.2 合成产物的形貌

图 3 是在 850°C 回火 20 h 合成的正极材料 $0.7\text{Li}_2\text{MnO}_3-0.3\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 的扫描电镜图像。从图 3 可以看出, 合成产物由许多细小的一次颗粒团聚而成。一次颗粒的粒径在 $0.2\sim 0.4\ \mu\text{m}$ 左右, 粒度相当均匀。团聚体具有球状或类球球形貌, 粒径 $1\sim 6\ \mu\text{m}$ 。这表明采用低温燃烧法能够合成粒度比较均匀、具有球球形貌的富锂层状正极材料。

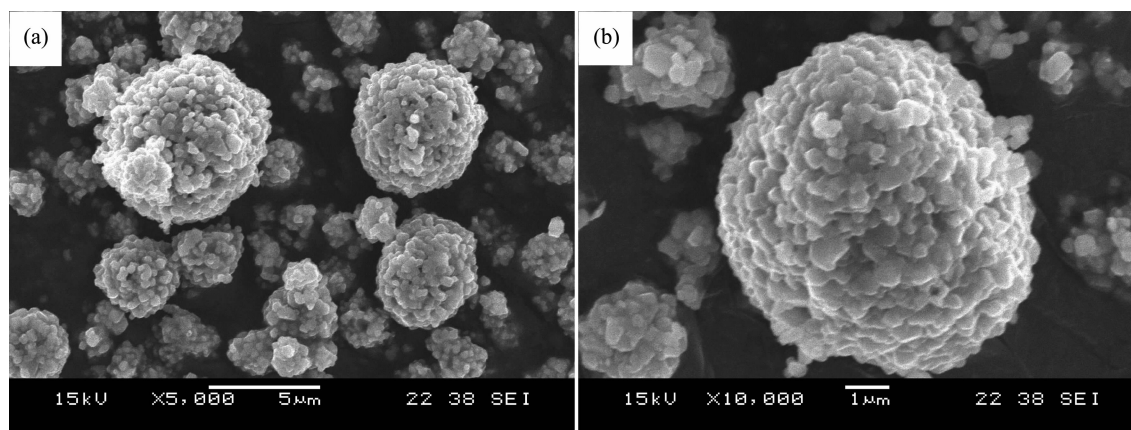


图 3 合成产物的 SEM 图像

Fig.3 SEM images of the synthesized material

2.3 合成产物的电化学性能

为了研究回火条件对合成产物充放电性能的影响,以 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-}0.5\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 作为研究对象,对不同回火条件下的合成产物进行了充放电测试。除特别说明外,本实验的恒流充放电均用 20 mA/g 的电流密度,不同条件下合成的正极材料的充放电性能均用放电比容量最高那次循环来作比较。

2.3.1 回火条件不同的合成产物的充放电性能

图 4 是在不同温度(650 、 750 、 850 、 $950\text{ }^\circ\text{C}$)下回火 20 h 的正极材料 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-}0.5\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 的充放电曲线图。从图 4 可以看出,回火温度对合成产物的充放电容量影响很大。随着回火温度的升高,合成产物的放电比容量先增大后减小,回火温度为 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 的样品放电比容量最高,说明最佳回火温度为 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 。回火温度过低,离子扩散慢,要形成高度有序的层状结构需要更长的时间;回火温度过高,一方面会因为锂在高温下的挥发损失造成缺锂,另一方面会影响 Mn 离子的活性导致参与电化学反应的 Mn 离子减少。据研究^[17,26-28], $3.5\sim 4.5\text{ V}$ 之间的放电平台是由 $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ 的还原反应引起的, $2.9\sim 3.5\text{ V}$ 之间的放电平台是由 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 的还原反应引起的。从图 4 可以看出,回火温度为 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 和低于 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 的样品,除了 $3.5\sim 4.5\text{ V}$ 之间的放电平台,在 $2.9\sim 3.5\text{ V}$ 之间还有一个明显的放电平台;而回火温度为 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 的样品, $2.9\sim 3.5\text{ V}$ 之间的放电平台不明显。这说明回火温度对 Mn 离子的电化学活性有重要的影响。回火温度为 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 和低于 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 的样品中的 Mn 离子有活性,能够参与电化学反应;而回火温度为 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 的样品中的 Mn 离子活性很低,基本上不参与电化学反应。

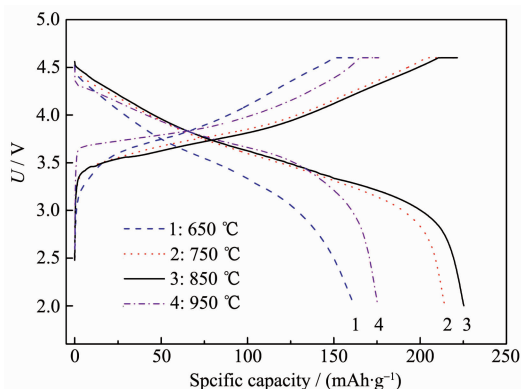


图 4 回火温度不同的合成产物的充放电曲线

Fig.4 Charge/discharge curves of the synthesized products reheated at different temperatures

图 5 是在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 回火不同时间 (16 h , 18 h , 20 h , 22 h , 24 h) 的正极材料 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-}0.5\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 的充放电曲线图。从图 5 可以看出,回火时间不同的合成产物在 $2.9\sim 3.5\text{ V}$ 之间都存在明显的放电平台,说明在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 回火不超过 24 h ,对 Mn 离子的活性影响不大。但回火时间的长短对正极材料的放电比容量有一定影响。从图 5 可知,随着回火时间的延长,放电比容量先增大后减小,回火时间为 20 h 的正极材料放电比容量最高,说明 20 h 是最佳回火时间。回火时间太短,离子没能完全调整到位,不能形成高度有序的层状结构;回火时间过长,由于锂离子挥发损耗增多会导致缺锂,从而影响其充放电性能。

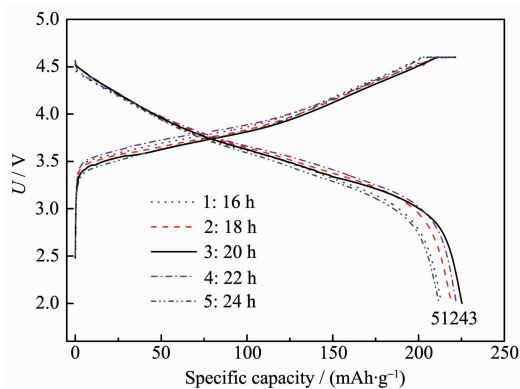


图 5 回火时间不同的合成产物的充放电曲线

Fig.5 Charge/discharge curves of the synthesized products reheated for different hours

2.3.2 Li_2MnO_3 配比不同的合成产物的充放电性能

图 6 是 Li_2MnO_3 配比不同的正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-(}1-x\text{)LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ ($x=0.3, 0.5, 0.7, 0.9$) 的充放电曲线图。从图 6 可以看出, Li_2MnO_3 的对比对正极材料的充放电比容量影响很大。随着 Li_2MnO_3 配

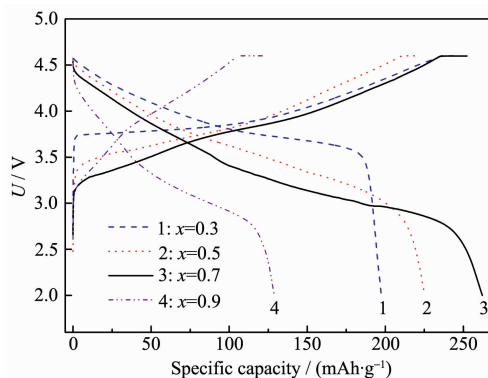


图 6 Li_2MnO_3 配比不同的合成产物的充放电曲线

Fig.6 Charge/discharge curves of the synthesized products with different ratio of Li_2MnO_3

比的增加,放电比容量先增大后减小, $x=0.7$ 的样品放电比容量最高,达到 $263.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,说明 Li_2MnO_3 的最佳配比是 $x=0.7$ 。这与 XRD 分析结果(见 2.1 节)一致,与其层状结构发育最佳密切相关。从图 6 还可以看出,随着 Li_2MnO_3 配比的增加,2.9~3.5 V 的放电平台(对应于 $\text{Mn}^{4+}\rightarrow\text{Mn}^{3+}$ 的还原反应)先拓宽后缩小, $x=0.7$ 的样品,其 2.9~3.5 V 的放电平台最宽。这表明参与电化学反应的 Mn 离子数量与 Li_2MnO_3 的配比有密切关系, $x=0.7$ 的样品参与电化学反应的 Mn 离子最多。

2.3.3 优化条件下合成产物的充放电性能

综合以上分析可知,采用低温燃烧法合成 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 的最佳条件是:回火温度 850°C ,回火时间 20 h; Li_2MnO_3 的最佳配比为 $x=0.7$ 。图 7 是在最佳条件下合成的 $0.7\text{Li}_2\text{MnO}_3-0.3\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 充放电曲线图,表 1 列出了与之对应的放电比容量数据。从图 7 可以看出,随着循环次数的增加,合成产物的放电比容量逐渐增加,在第 8 次循环时放电比容量达到 $255.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,最高为 $263.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。从表 1 来看,3.5~4.6 V 之间的放电比容量随循环次数的增加变化不大,这是因为参加电化学反应的 Ni 离子和 Co 离子的含量随循环次数的增加基本不变。而 2.9~3.5 V 之间的放电容

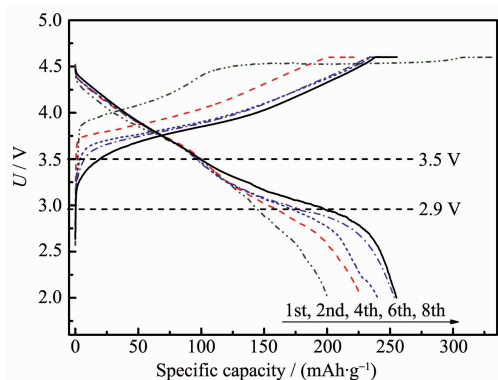


图 7 最佳条件下合成产物的充放电曲线

Fig.7 Charge/discharge curves of the product synthesized under optimal conditions

量随着循环次数的增加而显著增大,说明随着循环次数的增加,越来越多的 Mn 离子被激活,并参与了电化学反应。总放电比容量的增加主要来自 $\text{Mn}^{4+}\rightarrow\text{Mn}^{3+}$ 的还原反应所伴随的放电贡献。

为了证实锰离子随着充放电循环的进行逐渐被激活并参与到以后的电化学反应,我们对充放电前后的正极材料进行了 X 光电子能谱分析。图 8 是循环前和经过 10 次循环后正极材料中 $\text{Mn}2p_{3/2}$ 的 XPS 图。表 2 列出了根据图 8 的拟合峰面积求得的不同价态的 Mn 离子含量。从图 8 和表 2 可以看出,未经过充放电的正极材料中,87.6%为 Mn^{4+} ,12.4%为 Mn^{3+} 。经过 10 次充放电循环后,其中的 Mn^{3+} 含量增加到 84.5%,而 Mn^{4+} 含量减少到 15.5%。这说明,经过一段时间的充放电循环,正极材料中确实有相当多的 Mn^{4+} 转变成了具有电化学活性的 Mn^{3+} 。

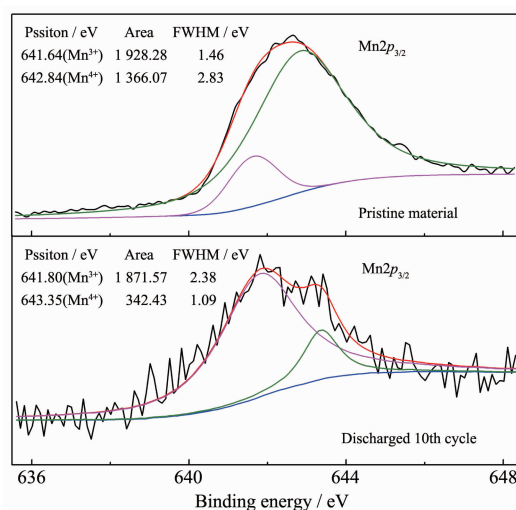


图 8 循环前和经过 10 次循环后正极材料中 $\text{Mn}2p_{3/2}$ 的 XPS 图

Fig.8 XPS plots of $\text{Mn}2p_{3/2}$ in the cathode material at pristine states and after 10 cycles

图 9 是在最佳条件下合成的 $0.7\text{Li}_2\text{MnO}_3-0.3\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 以不同电流密度充放电得到的倍率性能及库伦效率图。从图 9 可见,在 20、50、100、200 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下进行恒流充放电测得的

表 1 不同循环不同电压范围的放电比容量

Table 1 Discharge capacity of different cycles in different voltage ranges

Voltage ranges / V	Discharge capacity / ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)				
	1st	2nd	4th	6th	8th
3.5~4.6	99.2	100.1	96.8	96.3	99.2
3.5~2.9	49.3	66.5	84.9	98.2	110.0
2.0~4.6	200.4	227.3	240.3	253.4	255.2

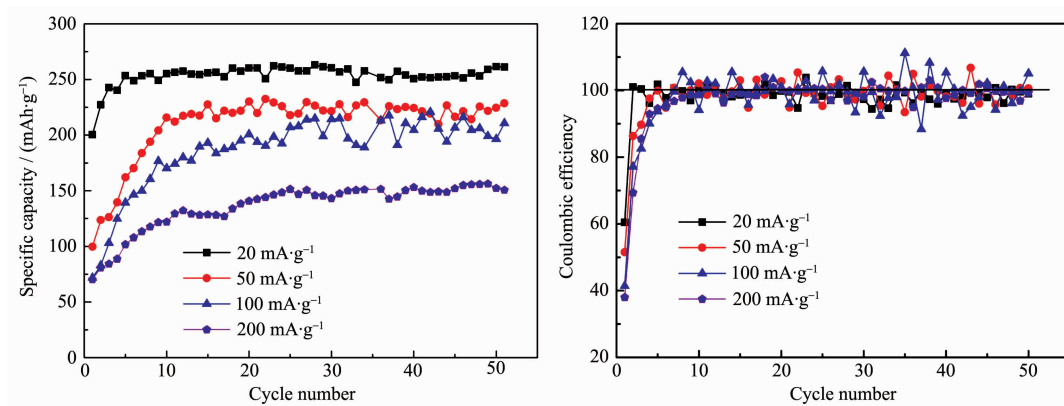


图 9 最佳条件下合成的正极材料的倍率性能及库伦效率图

Fig.9 Rate capability curves and coulombic efficiency curves of the cathode material synthesized under optimal conditions

表 2 循环前和经过 10 次循环后正极材料中不同价态锰离子的含量

Table 2 Contents of Mn ions with different valences in the pristine cathode and the cathode after 10 cycles

Samples	Contents of Mn ions / mol%	
	Mn ⁴⁺	Mn ³⁺
Pristine material	87.6	12.4
After 10th cycle	15.5	84.5

最高放电比容量分别为 263.1、229.7、220.8 和 156.3 mAh·g⁻¹,第 50 次循环时对应的放电比容量分别为 261.2、228.6、210.7 和 150.7 mAh·g⁻¹,与最高放电比容量相比,容量保持率分别为 99.3%、99.5%、95.4% 和 96.4%。虽然首次循环时库伦效率较低,但随着循环的进行提升很快,从第 4 次循环开始库伦效率保持在 90% 以上。这说明所合成的富锂正极材料 0.7Li₂MnO₃-0.3LiNi_{0.7}Co_{0.3}O₂ 具有良好的循环性能和倍率性能。

3 结 论

(1) 采用低温燃烧法可以合成具有 α-NaFeO₂ 型层状结构和球状形貌的富锂层状正极材料 xLi₂MnO₃-(1-x)LiNi_{0.7}Co_{0.3}O₂(x=0.3,0.5,0.7,0.9)。

(2) 低温燃烧法合成这种材料的最佳条件为:回火温度 850 ℃,回火时间 20 h;Li₂MnO₃ 的最佳配比为 x=0.7。

(3) 在最佳条件下合成的富锂层状正极材料 0.7Li₂MnO₃-0.3LiNi_{0.7}Co_{0.3}O₂ 具有很高的放电比容量、良好的循环性能和倍率性能。以 20 mA·g⁻¹ 在 2.0~4.6 V 之间恒流充放电,放电比容量达到 263.1 mAh·g⁻¹,不同电流密度下循环 50 次后,容量保持率

都在 95% 以上。

参考文献:

- [1] DU Ke (杜柯), LIU Yan(刘燕), HU Guo-Rong(胡国荣), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(7):1235-1239
- [2] Xu B, Qian D N, Wang Z Y, et al. *Mater. Sci. Eng., R*, **2012**, **73**(5-6):51-65
- [3] Xu K, Jie Z F, Li R H, et al. *Electrochim. Acta*, **2012**, **60**: 130-133
- [4] ZHAO Yu-Juan(赵煜娟), FENG Hai-Lan(冯海兰), ZHAO Chun-Song(赵春松), et al. *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2011**, **26**(7): 673-679.
- [5] Li L J, Li X H, Wang Z X, et al. *J. Alloys Compd.*, **2010**, **497**(1-2):176-181
- [6] Song G M, Wu Y, Xu Q, et al. *J. Power Sources*, **2010**, **195**(12):3913-3917
- [7] Zhi X K, Liang G C, Wang L, et al. *J. Alloys Compd.*, **2010**, **195**(503):370-374
- [8] Cuisinier M, Martin J, Dupré N, et al. *Electrochem. Commun.*, **2010**, **12**(2):238-241
- [9] West W C, Soler J, Ratnakumar B V. *J. Power Sources*, **2012**, **204**:200-204
- [10] Wang J, Yuan G X, Zhang M H, et al. *Electrochim. Acta*, **2012**, **66**:61-66
- [11] Numata K, Sakaki C, Yamanaka S. *Chem. Lett.*, **1997**, **26**(8): 725-726
- [12] Johnson C S, Korte S D, Vaughey J T, et al. *J. Power Sources*, **1999**, **81-82**:491-495
- [13] Ammundsen B, Paulsen J. *Adv. Mater.*, **2001**, **13**(12-13):943-956
- [14] Tabuchi M, Nakashima A, Shigemura H, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, **149**(5):A509-A524

- [15] Yu C, Li G S, Guan X F, et al. *Electrochim. Acta*, **2012**, **61**: 216-224
- [16] Tang Z H, Wang Z X, Li X H, et al. *J. Power Sources*, **2012**, **204**:187-192
- [17] Li J, Klpsch R, Stan M C, et al. *J. Power Sources*, **2011**, **196** (10):4821-4825
- [18] Kim D, Gim J, Lim J, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2010**, **45** (3): 252-255
- [19] Zhong Z H, Ye N Q, Wang H, et al. *Chem. Eng. J.*, **2011**, **175**:579-584
- [20] Park K S, Cho M H, Jin S J, et al. *J. Power Sources*, **2005**, **146**(1):281-286
- [21] WANG Zhao(王昭), WU Feng(吴锋), SUN Yun-Feng(苏岳锋), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2012**, **28**(4):823-830
- [22] ZHONG Yao-Dong(钟耀东), LI Zhi-Tong(李志同), GUO Yan-Gang(郭远刚), et al. *J. Mater. Sci. Eng. (Cailiao Kexue Yu Gongchen Xuebao)*, **2011**, **29**(5):698-710
- [23] Lu Z H, Dahn J R. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, **149**(7):A815-A822
- [24] Lu Z H, Beaulieu L Y, Donabarger R A, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, **149**(6):A778-A791
- [25] Lu Z H, Chen Z H, Dahn J R. *Chem. Mater.*, **2003**, **15**(16): 3214-3220
- [26] Pramanik A, Ghanty C, Majumder S B. *Solid State Sci.*, **2010**, **12**(10):1797-1802
- [27] Johnson C S, Kim J S, Lefief C, et al. *Electrochem. Commun.*, **2004**, **6**(10):1085-1091
- [28] Martha S K, Nanda J, Veith G M, et al. *J. Power Sources*, **2012**, **199**:220-226