

EDTA 辅助合成 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 纳米复合锂离子电池正极材料及性能

李东林* 马守龙 李 严 谢 荣 田 苗 樊小勇

苟 蕾 史咏鑫 雍红团华 郝丽敏

(长安大学材料科学与工程学院, 长安大学新能源材料与器件研究所, 西安 710061)

摘要: 以乙二胺四乙酸(EDTA)为配位剂, 采用溶胶凝胶和溶剂热法相结合的方法合成了 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 纳米复合正极材料。经过 EDTA 配位的锂锰硅前驱体在氩气中经过 700 °C 煅烧后, 产生为颗粒尺寸约为 50 nm 的 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 纳米复合粉体。在 0.1C=33 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 进行充放电测试时, 其首次充电和放电比容量分别为 223 和 140 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 第 5 次循环放电比容量仍为 138 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; 电流密度升至 0.2C=66 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, 在第 20 次循环的放电比容量仍可稳定在 80 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右。这些结果表明, EDTA 的配位作用可抑制杂相的形成, 这种分散性相对较好的纳米复合粉体 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 正极材料表现出提高的循环稳定性。

关键词: 乙二胺四乙酸(EDTA); $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$; 锂离子电池; 正极材料

中图分类号: O611.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2014)05-1056-07

DOI: 10.11862/CJIC.2014.167

EDTA Assisted Synthesis and Electrochemical Performance of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ Nanocomposite as a Cathode Material for Lithium Ion Batteries

LI Dong-Lin* MA Shou-Long LI Yan XIE Rong TIAN Miao

FAN Xiao-Yong GOU Lei SHI Yong-Xin YONG Hong-Tuan-Hua HAO Li-Min

(Energy Materials & Devices Group, School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, China)

Abstract: $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ nanospheres were prepared by combining the sol-gel and solvothermal processing using ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA) as a chelating agent. After calcined under Ar atmosphere at 700 °C, the (Li, Mn, Si)precursor complexed by EDTA transformed into $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ nanocomposite particles approximately 50 nm in diameter. The initial charge and discharge specific capacities of the sample are 223 and 140 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at a current density of 33 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ (0.1C), respectively, and fifth discharge specific capacity can be achieved 138 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. The discharge specific capacity still is stabilized at around 80 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at a current density of 66 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ (0.2C) after 20 cycles. These results indicate that EDTA can prevent secondary crystalline phase of forming during calcinations. Such well-dispersed nano-powder exhibits improved cycleability for $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ cathode.

Key words: EDTA; Complexation; $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$; Cathode; Lithium-ion battery

0 引 言

近年来, 聚阴离子复杂氧化物是一类重要的锂离子电池正极材料, 其中 LiFePO_4 材料具有成本低

廉、循环性能好等特点, 已经成功商业化, 但 LiFePO_4 材料理论容量仅为 170 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 很难满足高能量密度锂离子电池的需要。因此人们期待发展新的容量更高的正极材料。2005 年 Nyttén 等^[1]首次

收稿日期: 2013-08-18。收修改稿日期: 2014-02-25。

国家自然科学基金(No.21073021, 20903016, 21103013), 教育部高等学校科学技术重大项目培育资金项目(No.708084)和中央高校基本科研业务费专项资金(No.CHD2010ZD008, CHD2011ZD007)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: donglinli@hotmail.com

报道了 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的电化学性能,显示硅酸盐系列化合物 $\text{Li}_2\text{MSiO}_4(\text{M}=\text{Fe}、\text{Mn}、\text{Ni}、\text{Co})$ 可作为锂离子正极材料。从其化学式可以看出理论上材料能够可逆地脱嵌 2 个锂离子,使材料的理论容量可达到 $330 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,成为非常有前景的锂离子正极材料^[2]。目前已经成功实现 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料脱嵌 1 个以上的锂离子^[3,4],但是其首次循环后充电平台仅为 2.8 V,后续循环在 2.6~2.8 V 之间维持一个较长的充电平台;虽然 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的循环性能稳定^[3-5],而 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ (或 LMS) 的理论充电平台为 4.1 和 4.5 V^[6],使得 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料具有更高的工作电压,能量密度更高。 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料中的 Mn 离子较容易发生氧化还原反应,出现+2 价和+4 价间的转变 ($\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 和 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$)^[7],可实现 2 个锂离子脱嵌的高容量性能,成为目前非常有潜力的高能量密度锂离子正极材料。

$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 存在的主要问题是其循环性能非常差,实际表现容量太低而无法应用。许多研究者认为这与两方面的主要因素有关,一是该材料的电子导电率较低,仅为 $5\times 10^{-16} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ^[8],很难满足电化学反应过程中的持续的电荷输运,因而很难实现多电子反应机制,实际容量远低于理论容量;另一原因是首次放电以后 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 晶体发生不可逆相变^[7],导致容量衰减,尤其在前 20 次循环周期内急速衰减。除了 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 的内在物理性能上的这些缺陷外,材料合成过程中也很容易出现 MnO 杂相^[9-13],其原因可能是锰源在材料合成过程中生成的锰氧化物很容易与玻璃态 SiO_2 分相,升高温度才有可能使 SiO_2 玻璃相与过渡金属氧化物反应生成晶态氧化物。但实际上在高温下有两方面的负面效应,一是晶粒尺寸较大,二是在较高温度下 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 可能分解,很难控制材料的纯度和晶粒的尺寸。

围绕着循环性能和高容量,人们尝试了包括纳米化^[10-13]、掺杂^[14]、控制烧结温度^[15]等方法,试图提高循环稳定性和提高放电容量,但效果不理想,目前仍旧缺乏有效的方法改善循环性能。考虑到纳米粒子能显著地改善电极反应动力学^[16],材料纳米结构的设计是改善硅酸盐电极材料性能的有效途径,但前提条件是合成高纯度的 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$,这需要消除氧化物的分相。因此,控制过渡金属元素锰的分相是合成纯 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 纳米材料的关键,通常使用配位剂与过渡金属离子配位,在液相中与其它组份达到稳定的分子级混合^[17-23],以尽可能降低在随后高温

煅烧过程中分相产生杂相。通常的配位剂为乙酰丙酮^[17-20]和乙二胺四乙酸(EDTA)^[21-23],而 EDTA 不但可以与过渡金属离子形成配位键,而且还能与锂离子形成化学键^[24],是解决组份不均的有效途径。针对上述问题,本文采用 EDTA 作为配位剂,蔗糖为碳源,采用溶胶凝胶和溶剂热相结合的方法合成纳米 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料,通过配位作用生成碳包覆纳米尺寸的 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$,考察纳米结构对电荷输运和循环性能的影响,探讨合成 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 纯相和提高容量的途径。

1 实验部分

实验用试剂为国药集团化学试剂有限公司提供,以四水醋酸锰($\text{C}_4\text{H}_6\text{MnO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、一水氢氧化锂($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$)和正硅酸乙酯(TEOS)为原料,乙二胺四乙酸(EDTA)为配位剂,蔗糖($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)为碳源。原料按物质的量之比 $n_{\text{Li}}:n_{\text{Mn}}:n_{\text{Si}}:n_{\text{EDTA}}=2.1:1:1:1$ 称取,主要合成方法如下:按化学计量比称取氢氧化锂和 EDTA,配制成水溶液使氢氧化锂和 EDTA 反应,得到澄清透明溶液;再把醋酸锰加入到上述溶液中,控制溶液温度与 Mn 发生配位作用;滴加 TEOS 的乙醇溶液,室温搅拌一定时间,转移到水热罐中保温处理,得到均匀的锂锰硅前驱体凝胶;干燥后研磨成粉末后包覆适量蔗糖,在氩气气氛下 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧 4 h 后, $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 10 h 生成的 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 纳米材料,记为 EDTA-LMS/C。另外,采用相同方法制备未加 EDTA 的前驱体,采用相同热处理条件得到 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料记为 Sucrose-LMS/C。

采用日本岛津生产的 XRD-7000s 型自动 X 射线衍射仪分析样品物相,测试条件为:Cu $K\alpha$ 辐射($\lambda=0.154\ 06 \text{ nm}$),管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围 $10^\circ\leq 2\theta\leq 80^\circ$,扫描速度 $10.00^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,步长为 0.02° ;采用扫描电镜(FESEM,Hitachi S-4800)和透射电镜(TEM FEI Tecnai F30)对合成的样品进行表面形貌分析。

以合成的 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 作为正极活性物质、乙炔黑为导电剂、聚偏氟乙烯(PVDF)为粘结剂按 80:10:10 质量比混合后,加入少量 *N*-甲基吡啶-2-吡咯烷酮(NMP)作分散剂,制备成浆料。以铝箔为集流体涂成正极片在鼓风干燥箱中 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h 以上;以金属锂片作为对电极、聚丙烯微孔膜为隔膜,在充满氩气的干燥手套箱中组装扣式模拟电池。使用电池测试仪测量材料室温下在不同充放电倍率下

的质量比容量和倍率循环性能,通过电化学工作站进行材料的电化学阻抗谱测试。

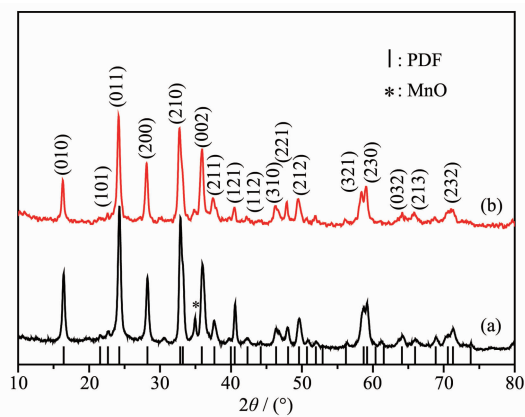
2 结果与讨论

$\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 晶相的纯度与合成工艺和原料密切相关。在最初的溶胶凝胶合成工艺中,醋酸锰在凝胶干燥过程时就从凝胶中分相,合成的样品中含有大量的杂相,经过多次实验,采用溶胶凝胶与溶剂热相结合的方法可抑制锰盐的析出,即把多组分溶胶置入高压釜进行溶剂热处理,得到均匀凝胶,采用蔗糖作为碳源合成 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 复合材料。图 1a 为在 700 °C 煅烧 10 h 制备的 sucrose-LMS/C 材料的 XRD 图谱。从图中可以直观地看出 sucrose-LMS/C

材料的 XRD 图谱具有尖锐的衍射峰,没有检测到起始原料的 XRD 峰,表明原料已经完全参与了反应,通过与标准 PDF 卡片对比,证实合成材料是空间群为 $Pmn2_1$ 的正交 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 晶相,与以前文献报道的结果^[9-13]相同;但在 2θ 为 35° 处出现较弱的 MnO 衍射峰,表明合成产物中仍含有少量的 MnO 杂相。

为了彻底消除 MnO 杂相,使用 EDTA 作为配位剂与氢氧化锂和醋酸锰混合,按照同样的工艺合成 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 纳米复合材料。图 1b 为其 XRD 图谱,衍射峰为 $Pmn2_1$ 型正交 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 晶相,但在 2θ 为 35° 处的 MnO 衍射峰几乎消失,表明 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 的纯度大为提高,根据谢乐公式从 (011)、(200)、(210) 和 (002) 衍射峰半高宽估算出 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 的晶粒尺寸约为 (40 ± 5) nm,考虑到晶体缺陷,如应力、成分不均匀等原因会导致衍射峰变宽。因此,实际 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 纳米晶尺寸应大于谢乐公式估算数值。表 1 是根据两种样品的 XRD 图谱计算得来 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 的晶格常数,通过晶格常数数值和体积的结果可以表明实验制备的材料是 $Pmn2_1$ 型正交 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$,晶格常数数值相差不大,在实验误差范围内,似乎杂相对晶格机构的影响不大。很显然 EDTA 能明显地提高材料的纯度,这与 EDTA 特殊的结构有关。如图 2a 所示,EDTA 有 6 个配位原子,分别为 2 个氮原子和羟基上的 4 个氧原子^[22],能与 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 等二价金属离子以物质的量比 1:1 形成可溶于水的稳定配位物^[22-23],如图 2b 所示。

为了证实 EDTA 在本实验中对锰离子的配位



(a) Sucrose-LMS/C, (b) EDTA-LMS/C

图 1 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 纳米复合材料 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ nanocomposite materials

表 1 不同碳源制备 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 的晶格常数

Table 1 Lattice parameters of as-prepared $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ with different carbon sources

Samples	a / nm	b / nm	c / nm	V / nm ³
Sucrose-LMS/C	0.630 1	0.537 5	0.496 5	168.15
EDTA-LMS/C	0.629 4	0.537 4	0.497 0	168.11

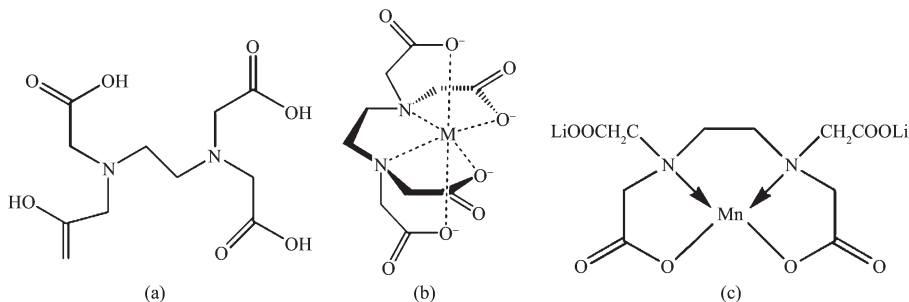


图 2 EDTA(a)和 EDTA 金属离子形成配位物(b, c)的分子结构式

Fig.2 Molecular structural formula of EDTA (a) and M-EDTA complex (b, c)

作用,我们测试了溶剂热处理后产生凝胶的傅里叶红外光谱(FT-IR)。图3为EDTA-LMS经160℃水处理干燥凝胶和EDTA粉末的红外光谱图。从EDTA-LMS凝胶前驱体的红外光谱可以看出,在 $3\,378\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了较宽吸收带,这是凝胶分子间氢键结合的O-H收缩振动峰。在 $2\,910\text{ cm}^{-1}$ 附近出现的吸收带是EDTA分子C-H键的伸缩振动峰^[22,23]。与纯EDTA的FT-IR谱(图3b)不同的是,在 $1\,620\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收带明显展宽并且发生红移,为Mn-EDTA-2Li的配位物^[24]中已配位的-COO-的收缩振动峰,表明 Mn^{2+} 与EDTA-2Li之间形成了配合物; $800\sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$ 之间的宽吸收带则是 SiO_2 玻璃相中Si-O键的振动引起的^[25];在 $500\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 之间出现了复杂的吸收带,它是Mn-O、O-Mn-O、Si-O-Si和O-Mn-O等键的收缩振动峰。因此,EDTA能够与LiOH形成EDTA-2Li与 Mn^{2+} 发生配位形成配位物,加入TEOS后经过溶剂热处理得到分子级别均匀混合的LMS前驱体,抑制了锰与硅的分相,有利于的 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 纳米晶体形核和生长,提高 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 纳米复合材料中的 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 的纯度。

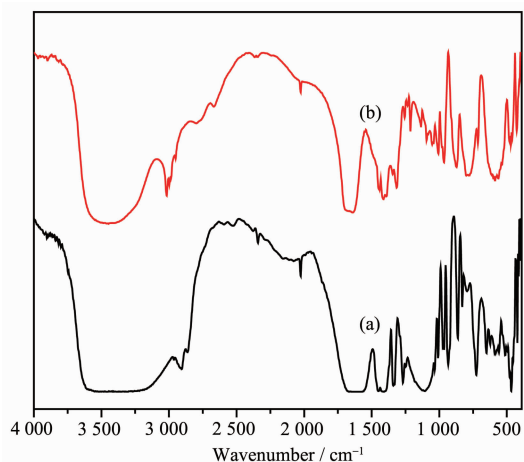


图3 EDTA-LMS/C前驱体干燥凝胶(a)和EDTA(b)的傅里叶红外光谱

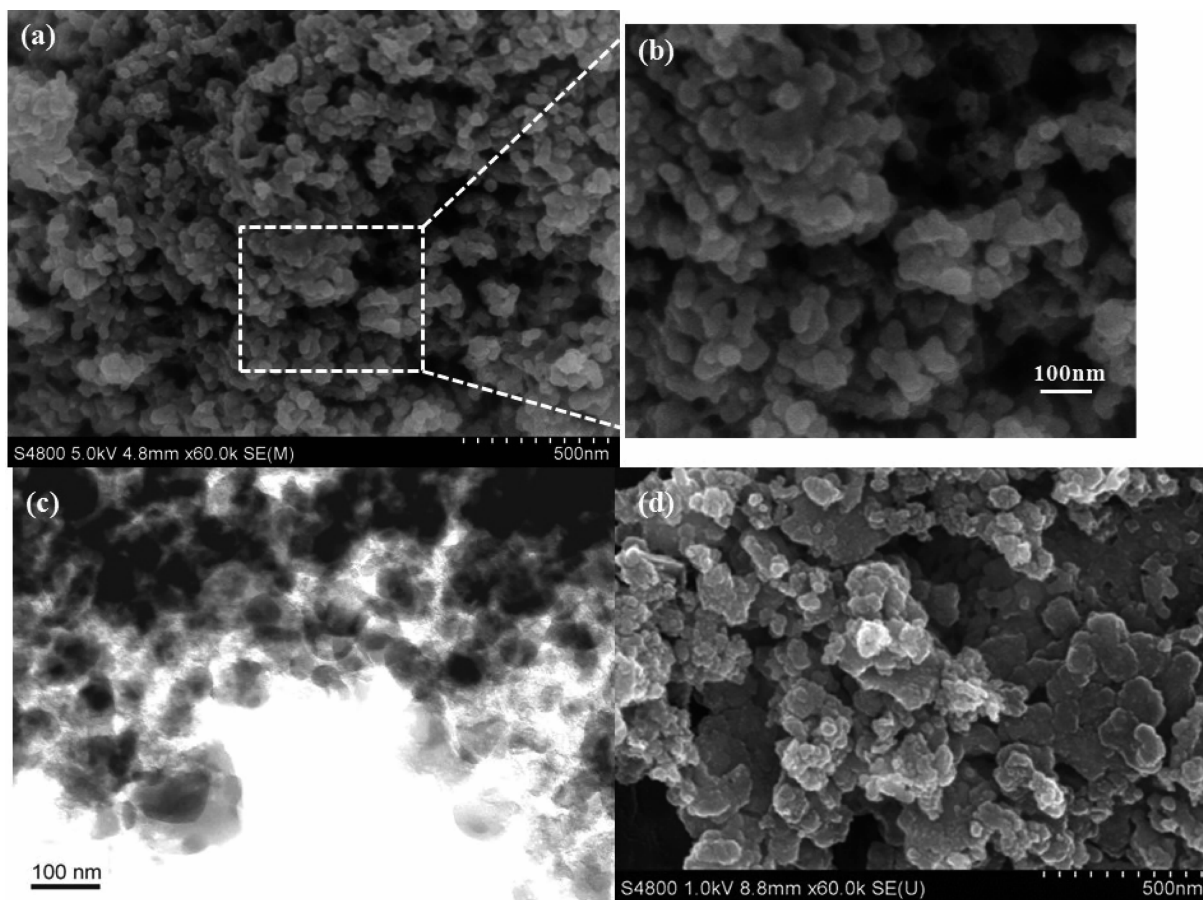
Fig.3 FTIR spectrum of (a) EDTA-LMS/C precursor xerogel and (b) EDTA

EDTA提高 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 纳米复合材料纯度的机制可解释如下:EDTA与LiOH的反应形成EDTA-2Li配位物^[24],再与 Mn^{2+} 通过配位作用,使 Mn^{2+} 、 Li^+ 与EDTA分子相连接,如图2c所示。这种结构能将 Mn^{2+} 、 Li^+ 均匀地分散在前驱体中并且通过化学键连接在EDTA分子上,Li和Mn物质的量之比正好满足 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 结构中2:1的要求,EDTA分子

会自身扭曲变形形成笼状,将 Mn^{2+} 限制在内部,降低了 Mn^{2+} 的反应活性,抑制了锰的分相;同时减少了其在煅烧过程中的传质路径, Mn^{2+} 只能与近邻的异质离子发生反应,即 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 进行原位形核和生长,限制了 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 纳米晶体的长大和杂相的生成,减小了 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 复合颗粒尺寸。另一方面EDTA在惰性气氛下碳化在纳米晶表面形成一层碳包覆层,从而得到碳包覆 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 纳米复合材料;同时EDTA在锂锰硅前驱体煅烧过程中分解产生 CO_2 、 NO_2 等气体,在材料中产生下孔道,有利于形成球形 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 纳米复合粒子,起到抑制球形粒子的团聚,形成分散性良好的 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 球形纳米粒子,这为场发射扫描电子显微镜(FESEM)分析所证实。

图4为 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 纳米复合材料的FESEM和TEM图像。从图4(a)(b)可以看出,EDTA-LMS/C材料颗粒呈疏松状堆积在一起,形成了大量的纳米孔,颗粒形貌为近似球形的纳米粒子, $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 纳米复合粒子平均粒径在50 nm左右;图4(c)是EDTA-LMS/C材料的TEM图像,显示出约50 nm的粒子分散性较好。而采用相同的合成工艺用蔗糖作为碳源合成Sucrose-LMS/C材料颗粒团聚严重,平均团聚体的粒径大于100 nm,如图4(d)所示。这些结果说明EDTA的加入能很好的调控材料的形貌,形成分散性相对较好的粉体,减小颗粒尺寸。

图5是EDTA-LMS/C和Sucrose-LMS/C复合材料在电流密度 $0.1\text{C}=33\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 充放电曲线。EDTA-LMS/C材料首次充电容量为 $223\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,脱出了1.38个锂离子,放电容量为 $140\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,嵌入了0.85个锂离子,充放电效率较低,说明在首次充放电时部分 Mn^{2+} 氧化为 Mn^{3+} ,使得结构发生变化,导致部分容量损失;第二次循环充电容量为 $310\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,脱出了1.88个锂离子,放电容量为 $190\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,嵌入了1.14个锂离子,容量较首次有明显的升高,可能原因是经过首次充放电之后,在电场作用下电解液充分进入材料使得第二次充放电比容量高于首次;第一次循环中,电解液在材料孔隙中尚未完全浸渗,因而参与电化学反应的材料有效体积分数不足,其容量较低;在首次和第二次充放电之后发生材料结构的可能改变^[8],导致不可逆锂离子增多,致使最初几次循环的库仑效率偏低,见图7。在2.5~4.0 V之间有明显的充放电平台,高于 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料的1.5~2.8 V的充放电平台。Sucrose-



(a, b) FESEM images of EDTA-LMS/C samples, (c) TEM image of EDTA-LMS/C sample, (d) FESEM of Sucrose-LMS/C sample

图 4 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 纳米复合材料的电镜照片

Fig.4 FESEM and TEM images of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ nanocomposite materials

LMS/C 复合材料的首次充电容量为 $200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 放电容量为 $125 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。对比充放电曲线可知, EDTA-LMS/C 材料比容量较高, 显然, EDTA-LMS/C 电化学反应动力学条件优于 Sucrose-LMS/C, 这正是由比较小的粒子尺寸和多孔结构所导致的。可以得出结论, 分散性较好的纳米粒子 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 结构

有利于提高参与脱/嵌锂的有效体积分数, 因而首次或第二次循环时充电容量接近于多电子反应的理论容量。

图 6 为 EDTA-LMS/C 材料前 3 次充放电曲线的微分容量图。从图中可以直观看出, 首次充电曲线的微分容量在 4.3 V 之后出现较多的尖锐峰, 无法确定平台的准确数值, 但总体电位较高 ($>4.3 \text{ V}$)。放电时平台在 2.8 V 左右较为稳定, 在电压小于 1.8 V 时出现第 2 个放电平台, 对应于 Mn^{3+} 的产生; 第 2 次循环的充电平台也出现较多的峰值, 但电压平台较首次有所降低; 在第 3 次充电时在 3.3 V 和 4.0 V 出现 2 个充电平台, 与文献报道的结果类似^[26], 从第 3 次循环开始材料的氧化还原反应趋于稳定, 这也为样品的电化学循环性能所证实。

图 7 为 EDTA-LMS/C 和 Sucrose-LMS/C 复合材料的循环图。可以看出, 在 0.1C 时 EDTA-LMS/C 材料的充放电比容量缓慢降低, 其首次充电和放电比容量分别为 223 和 $140 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 第 5 次循环放电

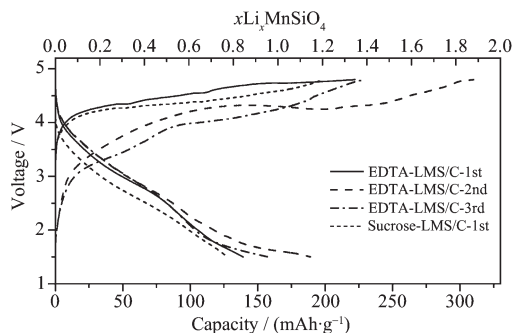


图 5 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 纳米复合材料的在 0.1C 电流密度下的充放电曲线

Fig.5 Charge-discharge voltage profiles of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ nanocomposite materials at 0.1C

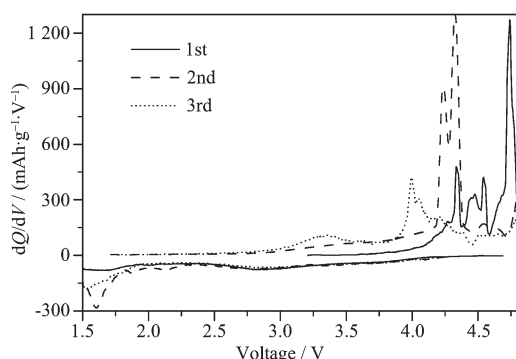


图6 EDTA 配位制备的 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 纳米复合材料的充放电微分容量曲线

Fig.6 Differential capacity (dQ/dV) versus voltage curves of EDTA derived $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ nanocomposite

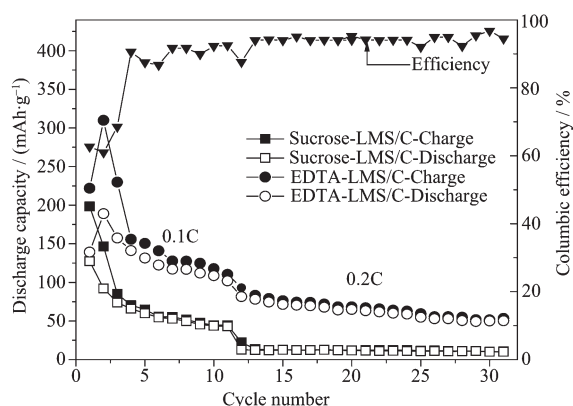


图7 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 纳米复合材料的循环性能。

Fig.7 Cycling performance of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ nanocomposite materials

比容量仍为 $138 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; 电流密度升至 0.2C 时, 在第 20 次循环的放电比容量仍可稳定在 $80 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右。而 Sucrose-LMS/C 材料整体比容量偏低, 容量急速衰减, 在 0.2C 电流密度下几乎不表现出充放电容量。这种差别可能是由于团聚相对较严重的 Sucrose-LMS/C 材料的电解液传输或者锂离子的输运受限导致电极反应动力学恶化。为了确认两种材料的物质输运特性, 测试了两种材料的电化学阻抗 (EIS)。图 8 是 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 纳米复合材料的 EIS 图, 其等效电路图如插图所示。由图可知, EDTA-LMS/C 和 Source-LMS/C 两种材料的电化学阻抗谱均由中高频的半圆和低频区的斜线组成。高频区半圆与 Z_{re} 轴的截距代表溶液电阻 (R_s), 中高频的半圆对应着电荷转移电阻 (R_{ct}), 低频区斜线表示 Li^+ 在活性材料颗粒内部扩散引起的 Warburg 阻抗 (Z_w)。与 Source-LMS/C 材料相比, EDTA-LMS/C 样品的电荷转移电阻降低了约 30%, 考虑到材料的微纳结构 (见图 4),

这是 EDTA 配位作用产生的材料中存在着纳米孔改善了电解液的传输条件, 提高了锂离子的输运速率而产生。这印证了利用 EDTA 做为配位剂有效控制了材料的粒径, 同时避免出现颗粒间的严重团聚, 使电解液充分渗透于材料孔隙中改善了材料的锂离子扩散动力学转移速率, 从而改善 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 纳米复合材料的电化学性能。

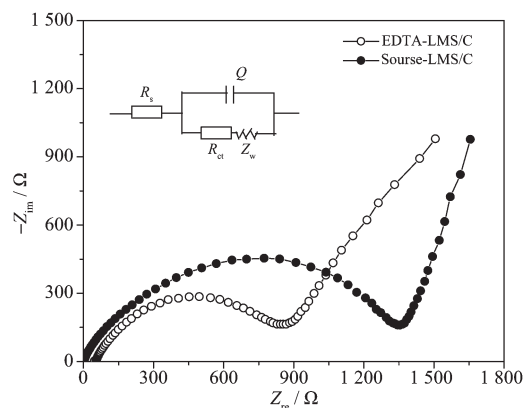


图8 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 纳米复合材料的电化学阻抗谱

Fig.8 EIS of LMS/C nanocomposite materials

与 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 稳定的循环稳定性^[3-5]和良好的倍率性能^[29]相比, $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料的循环性能在前 20 圈循环中急剧下降, 通过采用 EDTA 配位来控制合成工艺和热处理过程得到分散性较好粒度小的纳米粉体, 使电解液充分渗透到纳米粒子周围, 活性材料参与电化学反应的有效体积分数提高, 因而容量明显提高。尽管如此, 和 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 相比, 其循环稳定性仍然很差, 这可能与材料充放电过程中的晶体结构稳定性和微纳结构稳定性有关, 提高材料循环稳定性仍然是一个艰难的挑战。仅从微纳结构调控方面考虑, 从本实验的结果可以推论, 结晶完好的纳米孔 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 有望实现多电子反应和相对稳定的循环性能。但本实验中的纳米孔仅是纳米粒子间的堆积孔, 在循环中由于脱/嵌锂引起的周期性收缩/膨胀使孔结构不稳定, 使纳米粒子之间的电接触变差, 影响电化学反应过程中的电荷传输, 因而循环性能还不理想。通过模板法制备具有稳定的均匀纳米孔^[27-28]的硅酸盐的正极也许有望进一步提高循环性能并且进一步接近其理论容量。

3 结 论

利用 EDTA 作为配位剂能够有效地与 Mn^{2+} 离子发生配位反应, 采用溶胶凝胶和水热法相结合的途径制备分子级混合均匀的 LMS/C 前驱体, 在 700°C

煅烧 10 h 可以制备得到结晶度较高高纯度正交结构的平均粒径为 50 nm 的 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 纳米复合球形粒子。EDTA 的配位作用可以有效抑制杂相的形成,提高 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 材料的纯度,并且使产物颗粒细小均匀。这种结构能有效地改善 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 正极材料电化学循环性能,并且能实现多电子脱/嵌锂反应机制;在电流密度为 $30 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 进行充放电测试时,其首次放电比容量可达 $140 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,第 5 次循环放电比容量仍为 $138 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$;电流密度升至 $60 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,其放电比容量仍可稳定在 $80 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右,循环性能得到明显提高。从这些实验的结果可以推论,结晶完好的纳米孔 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 有望实现多电子反应和相对稳定的循环性能。

参考文献:

- [1] Nytén A, Abouimrane A, Armand M, et al. *Electrochem. Commun.*, **2005**, **7**(2):156-160
- [2] ZUO Peng-Jian(左朋建), WANG Zhen-Bo(王振波), YIN Ge-Ping(尹鸽平), et al. *Materials Review*(材料导报), **2009**, **23**(6):28-31
- [3] Wu X Z, Jiang X, Huo Q S, et al. *Electrochim. Acta*, **2012**, **80**:50-55
- [4] Bai J Y, Gong Z J, Lv D P, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**, **22**:12128-12132
- [5] Fan X Y, Li Y, Wang J J, et al. *J. Alloys Compd.*, **2010**, **493**:77-80
- [6] Dompablo Arroyo-de M E, Armand M, Tarascon J M, et al. *Electrochem. Commun.*, **2006**, **8**:1292-1294
- [7] Islam S M. *Phil. Trans. R. Soc. A*, **2010**, **368**:3255-3267
- [8] Dominko R. *J. Power Sources*, **2008**, **184**:462-468
- [9] Dominko R, Bele M, Gaberšček M, et al. *Electrochem. Commun.*, **2006**, **8**:217-222
- [10] Shao B, Abe Y, Taniguchi I. *Powder Technol.*, **2013**, **235**:1-8
- [11] Li Y X, Gong Z L, Yang Y. *J. Power Sources*, **2007**, **174**(2):528-532
- [12] Liu S, Xu J, Li D Z, et al. *J. Power Sources*, **2013**, **232**:258-263
- [13] Liu J, Xu H Y, Jiang X L, et al. *J. Power Sources*, **2013**, **231**:39-43
- [14] Aravindan V, Ravi S, Kim W S, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **2011**, **355**:472-477
- [15] WEI Yi(魏怡), WANG Li-Juan(王利娟), YAN Ji(闫继), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2011**, **27**(11):2587-2592
- [16] Arico S, Bruce P, Scrosati B, et al. *Nat. Mater.*, **2005**, **4**:366-377
- [17] Li D L, Kong L B, Zhang L Y, et al. *J. Non-Cryst. Solids*, **2000**, **271**:45-55
- [18] LI Dong-Lin(李东林), TIAN Miao(田苗), LI Qian(李倩), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2013**, **29**(9):1903-1908
- [19] Li D L, Tian M, Xie R, et al. *J. Alloys Compd.*, **2014**, **582**:88-95
- [20] Wang J, Li D L, Fan X Y, et al. *J. Alloys Compd.*, **2012**, **516**:33-38
- [21] JIANG Wei(姜伟), LI Feng-Sheng(李凤生), CHEN Ling-Yun(陈令允), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2005**, **21**(2):182-186
- [22] XI Guo-Xi(席国喜), LIU Yu-Min(刘玉民), QI Shi-Mei(戚世梅), et al. *Bull. Chin. Ceram. Soc.*(硅酸盐通报), **2009**, **28**(1):194-199
- [23] ZHU Chen-Fei(朱承飞), XUE Jin-Hua(薛金花), WANG Li(王李), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2010**, **26**(7):1165-1170
- [24] Di Noto V, Münchow V, Vittadello M, et al. *Macromol. Chem. Phys.*, **2002**, **203**:1211-1216
- [25] Li D Y, Zhang L Y, Yao X. *J. Non-Cryst. Solids*, **2008**, **354**:1774-1778
- [26] Dompablo Arroyo y de M E, Amador U, Gallardo-Amores J M, et al. *J. Power Sources*, **2009**, **189**:638-642
- [27] Li D L, Zhou H S, Honma I. *Chem. Commun.*, **2005**, **41**:5187-5189
- [28] Li D L, Zhou H S, Honma I. *Nat. Mater.*, **2004**, **3**:65-72
- [29] Li D L, Tian M, Xie R, et al. *Nanoscale*, **2014**, **6**:3302-3308