

葡萄糖对溶胶凝胶法制备 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 正极材料性能的影响

王力臻^{*,1,2} 徐 勇¹ 方 华¹ 高海丽¹

(¹ 郑州轻工业学院, 郑州 450002)

(² 河南省表界面重点实验室, 郑州 450002)

摘要: 利用 XRD、SEM、EDS、BET、激光粒度、循环伏安、恒流充放电、交流阻抗方法研究了葡萄糖为碳源对溶胶凝胶法制备 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 正极材料的结构、形貌以及电化学性能的影响。结果表明: 与前驱体中未加入葡萄糖所制备的材料相比, 掺葡萄糖后样品颗粒分布相对均匀, 粒径变小, D_{50} 从 11.56 减小至 9.94 μm , 比表面积增加近 1 倍。经 0.05C 充放电活化后, 未掺葡萄糖和掺葡萄糖样品 0.2C 放电比容量分别为 183.4、211.6 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 2C 容量分别为其 0.2C 的 62.2%、77.6%。1C 循环 50 次后放电比容量分别为 133.3、173.6 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率分别为 95.1%、100%。掺葡萄糖可降低首次不可逆容量损失, 提高材料的倍率性能与循环稳定性, 减少电荷传递阻抗、Warburg 阻抗以及双电层弥散效应, 但不改变材料的晶型结构。

关键词: 锂离子电池; $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$; 溶胶凝胶法; 葡萄糖

中图分类号: TM911 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2015)05-0873-07

DOI: 10.11862/CJIC.2015.140

Effect of Glucose on the Performance of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ Synthesized by Sol-Gel Method

WANG Li-Zhen^{*,1,2} XU Yong¹ FANG Hua¹ GAO Hai-Li¹

(¹Zhengzhou Institute of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

(²Key Lab of Surface and Interface Science, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: The cathode material $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ was synthesized by sol-gel method modified by glucose as carbon source. The structure, morphology and electrochemical performances of the as-prepared sample was studied by methods of XRD, SEM, EDS, BET, Laser Particle Size Analysis, cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge and AC impedance. Test results showed that the distribution of particles became uniform and the sizes became smaller for the modification by glucose. The D_{50} decreased from 11.56 to 9.94 μm . The specific surface area nearly doubled. The initial discharge specific capacity at 0.2C reached 183.4 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ and 211.6 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ after been activated by 0.05C for blank and compared groups, respectively. The capacity at 2C retained 62.2% and 77.6% of that at 0.2C for the two samples, respectively. After 50 cycles at 1C, the discharge specific capacities retained 133.3 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ and 173.6 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, and the capacity retention rates were 95.1% and 100% for the two samples, respectively. The initial irreversible capacity loss was reduced for the modification by glucose. The rate performance and cycle stability were obviously improved. The impedance of charge transfer and Warburg, and dispersion effect of the electric double layer were decreased. The crystal structure of the sample stayed unchanged.

Key words: lithium ion battery; $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$; sol-gel method; glucose

收稿日期: 2014-12-25。收修改稿日期: 2015-03-05。

国家自然科学基金面上项目(No.21471135); 河南省基础与前沿技术研究重点项目(No.112300413216)资助。

*通讯联系人。E-mail: wlz970618@zzuli.edu.cn; 会员登记号: S06N9121M1008。

0 前言

锂离子电池在设计上一般选择正极作为电池性能的限制电极,所以正极的性能决定了电池的性能,目前商业化的正极活性材料均存在克容量相对较小的特点,限制了在规定体积或重量范围内电池容量等性能的提升,所以,寻求具有高比容量的正极活性物质成为人们对锂离子电池正极材料研究的又一热点。 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 具有较高的放电比容量($250 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右),被众多学者视为下一代锂离子电池正极材料的理想之选^[1]。李节宾等^[2]将锂和锰的硝酸盐溶液与共沉淀法合成的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 共混,经高温固相反应制备 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($x=0.1, 0.2, 0.3$ 和 0.4) 材料,在 $2.5 \sim 4.6 \text{ V}$ 的电位范围内, 0.1C 放电比容量为 $180 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右,随 x 值增大,倍率性能得到提高。赵煜娟等^[3-4]研究了共沉淀法和 Pechini 方法合成高比容量的富锂材料 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}\text{M}_x]\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}$), 在 $2.0 \sim 4.8 \text{ V}$ 电位范围内,电流密度 $10 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,放电比容量达到 $200 \sim 240 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。实验发现,材料在多次循环过程中层状结构向尖晶石相转变,出现了 MO_x 的杂相,导致容量衰减。Kim 等^[5]采用溶胶凝胶法制备前驱体,经高温煅烧得到非化学计量比的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.35-x/2}\text{Co}_x\text{Mn}_{0.55-x/2}]\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.3$)。测试结果表明:电位在 $2.5 \sim 4.6 \text{ V}$ 之间, 0.2C 放电比容量达到 $184 \sim 195 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Co 的添加(尤其 $x=0.1$ 时)能有效减小反应阻抗,提高放电容量,改善倍率性能。该方法有利于无机物种在分子尺度上进行排列,但由于溶剂尤其是水的表面张力大,从凝胶孔隙中脱出时,产生大的毛细收缩力,导致凝胶微细结构发生断裂和孔道收缩,因此在通常的合成条件下由该法制备出的材料的孔隙率较低,产品一般较为致密^[6-7]。West 等^[8]采用球磨混合 Li_2MnO_3 和 LiMO_2 ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$), 经高温煅烧制备富锂材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$, 在 $2.0 \sim 4.7 \text{ V}$, 0.04C 条件下放电比容量可达 $250 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。但是因固相反应受反应物固体比表面积,反应物间接接触面,生成物相的成核速率以及通过生成物相的离子扩散速率等因素的影响,合成的材料均一性较差。

富锂材料虽有诸多优点,仍有若干固有缺陷制约着这种材料的进一步发展,如首次循环中不可逆容量过大、在高的充电电压下结构不稳定、热稳定性差、倍率性能差等^[9]。目前对其改性的方法主要集

中在颗粒纳米化、表面包覆改性、金属离子掺杂等。另外,富锂材料的晶粒尺寸大小和形貌对材料的倍率性能可以产生一定的影响^[10],富锂材料的粒径较大时, Li^+ 在脱嵌过程中的扩散路径较长,倍率性能较差;当富锂材料颗粒达到纳-微米级时,活性材料与电解液充分接触,并且较小的颗粒缩短了 Li^+ 的扩散路径,可提高材料的倍率性能^[11]。

本文将葡萄糖加入溶胶-凝胶法制备 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 的前驱体中,再以高温固相反应制备 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 正极材料,可获得分布均匀、尺寸较小,总孔容和比表面积大的微米级样品,并且明显改善了材料的物性和电化学性能。

1 实验部分

1.1 样品的制备

按照化学计量比,将称量好的乙酸锂、乙酸锰、乙酸钴、乙酸镍和葡萄糖溶于去离子水中,配成混合溶液 A。按照金属离子和配体物质的量之比为 $1.5:1.0$ 称取配体(乙醇酸+酒石酸,其中 $n_{\text{乙醇酸}}:n_{\text{酒石酸}}=0.5:1.0$),溶于去离子水中,配成混合溶液 B。将 A 溶液缓慢滴加到 B 溶液中,搅拌,同时加入氨水调节 $\text{pH}=7.5 \pm 0.1$,加热蒸发水分,得到紫红色凝胶。将凝胶转移至马弗炉于 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 下加热 8 h ,随炉降温后取出研磨。之后于 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 下加热 10 h ,随炉降温后取出,研磨得到样品。在前驱体中加与未加葡萄糖所制备的材料分别记为 LMO/C、LMO。

1.2 样品物性分析

对样品采用 D-max2550VX 射线衍射仪进行结构分析,以 $\text{Cu K}\alpha$ 靶作为辐射源,管电压 40 kV ,电流 100 mA ,扫描速度为 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,扫描范围: $10^\circ \sim 70^\circ$ 。

采用日本电子株式会社生产的 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 来观察粉末样品的微观结构,对样品进行 X 射线能谱分析 (EDS)。

使用日本产 BELSORP-Mini II 型号的比表面和孔隙度分析仪对材料的比表面积进行测试分析,并利用美国的 Microtrac-S3500 型激光粒度分布测试仪测定材料的粒度。

1.3 电池制备

将聚偏二氟乙烯 (PVDF) 溶于 *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中,配置成 $10\text{wt}\%$ 的溶液。按照 $w_{\text{电极活性物质}}:w_{\text{SP}}:w_{\text{PVDF}}=75:15:10$ 称取正极活性物质和 SP,充分混合研磨后,倒入称量好的 PVDF 溶液中,加入适量

NMP 调整粘度。将其均匀地涂在 0.02 mm 厚的铝箔上,在真空干燥箱中 100 °C 烘干 10 h。使用模具制得 14 mm 的圆片作正极,以 10 MPa 压制成型。以金属锂片为负极,隔膜为 Celgard2400,以 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF_6 EC-DEC(1:1, V/V) 为电解液,在德国布劳恩手套箱中组装 CR2016 电池。

1.4 电化学性能测试

充放电测试采用美国阿滨测试系统进行,充放电电压范围为 2.0~4.8 V;采用瑞士万通 Autolab 电化学工作站进行交流阻抗测试,交流信号频率范围为 $10^5 \sim 10^{-2}$ Hz,交流幅值为 5 mV;循环伏安实验以正极为研究电极,锂片为辅助电极和参比电极,扫描电位范围为 2.0~5.0 V,扫速为 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 LMO 和 LMO/C 的 XRD 对比图。参照文献^[12],图 1 中 LMO 的各个强衍射峰可归属为空间群为 $R\bar{3}m$ 的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状结构。衍射峰位置与文

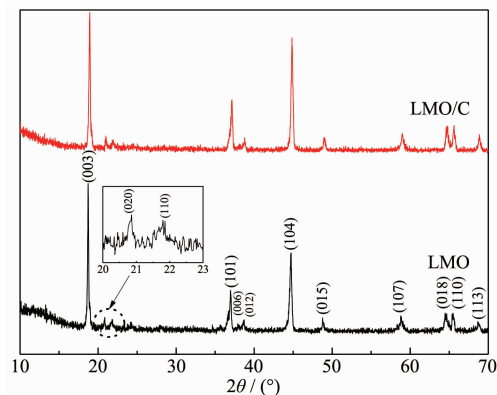


图 1 样品 LMO 和 LMO/C 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of LMO and LMO/C

献报道相吻合,且衍射峰比较尖锐,说明形成结晶度较好的目标产物。图中 $2\theta=20^\circ \sim 23^\circ$ 范围内微弱的衍射峰分别归属于空间群 $C2/m$ 单斜对称性的(020)和(110)晶面,是 Li_2MnO_3 的特征衍射峰^[13]。这是由于过渡金属层中的锂离子倾向于被锰离子包围形成 LiMn_6 有序排列^[14]。对比 LMO 和 LMO/C 的 XRD 图,葡萄糖的添加没有改变所制备的材料对应层状结构的衍射峰。

2.2 SEM 形貌观察

图 2(a)和(b)分别是 LMO、LMO/C 在 10 000 放大倍数下的 SEM 对比图。由图可知:采用溶胶-凝胶法制备的 LMO 材料颗粒呈不规则多边形结构,结晶相对完整,表面光滑,有团聚现象。LMO/C 材料粒径变小,达到微米级别,且颗粒分布相对均匀。这是由于前驱体中含有葡萄糖,在煅烧过程中,葡萄糖分解产生的 CO_2 、水蒸气等抑制了颗粒的团聚和变大。利用 EDS 对 LMO、LMO/C 样品进行表面元素分析,测试数据如表 1 所示。

表 1 样品的元素含量

Table 1 Elements content of samples

Element	%	
	LMO	LMO/C
C	1.90	3.67
O	33.65	30.86
Mn	40.09	42.80
Co	13.57	11.80
Ni	10.79	10.87
Totals	100.00	100.00

由表 1 可以看出,LMO 样品表面含有少量 C 元素,可能是由于配位酸分解残留的碳黑或吸附的 CO_2 所致,LMO/C 样品表面组分中多出的 C 含量可

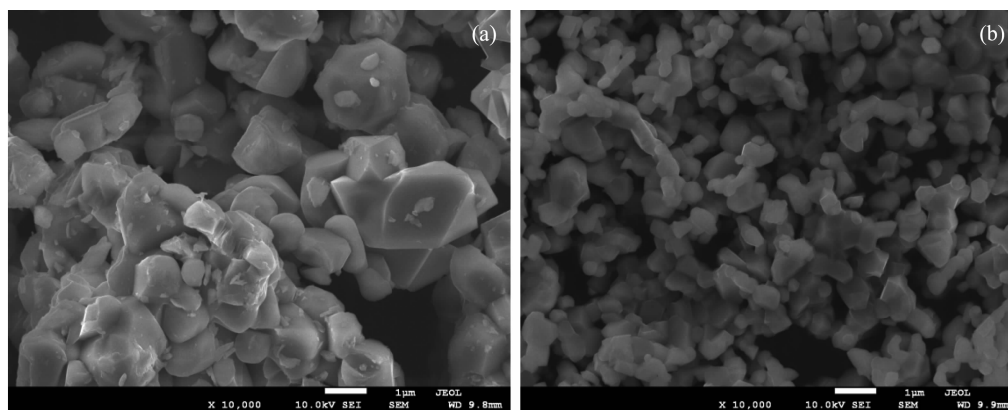


图 2 样品 LMO(a)和 LMO/C(b)的 SEM 图

Fig.2 SEM images of LMO (a) and LMO/C (b)

能是因为额外的葡萄糖高温分解产生的碳元素。同时可以看出,样品中 C 元素的含量远远小于葡萄糖分解产生纯碳的计算值,说明大部分的碳源在煅烧材料过程中发生了反应,生成了气体。特别是在低温固相反应阶段颗粒内部的碳源分解形成气体时有助于细化和防止材料团聚的作用。这也是 LMO/C 样品粒径减小、比表面积增加的原因^[15]。

表 2 样品的粒径与 BET 测试结果

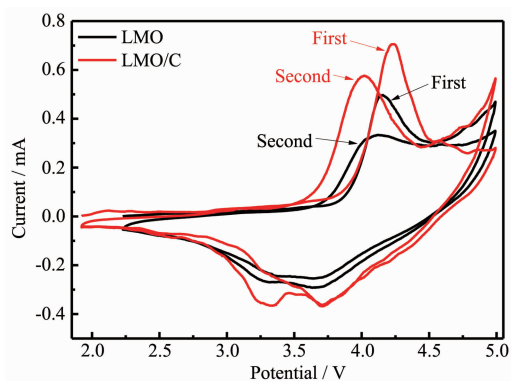
Table 2 Particle size and BET test result of samples

Sample	$D_{10} / \mu\text{m}$	$D_{30} / \mu\text{m}$	$D_{95} / \mu\text{m}$	Total pore volume / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Average particle size / nm	Specific surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
LMO	3.69	11.56	45.56	2.59×10^{-3}	24.62	1
LMO/C	4.66	9.94	35.81	7.12×10^{-3}	13.61	2

2.4 电化学性能测试

2.4.1 循环伏安测试与分析

图 3 为 LMO 和 LMO/C 样品的 CV 曲线。由图可知,第一周循环两组样品均出现 2 个氧化峰和 2 个还原峰。其中,4.2、3.7 V 附近形成的氧化峰、还原峰分别对应于 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 的氧化过程和还原过程,与层状三元材料的 CV 曲线非常相似,相应于固溶体中 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 组分的脱嵌锂过程。4.5~5.0 V 范围内出现的氧化峰,主要对应 Li_2MnO_3 活化脱锂失氧过程,而 3.3 V 附近微弱的还原峰主要对应 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 的还原过程。在第二周循环过程中 4.5~5.0 V 范围内的氧化峰明显降低,说明第一周循环时材料结构发生重排形成相对稳定的结构,并在第一周循环过程中有较大的不可逆容量损失。第二周循环时两组样品 3.3 V 附近的还原峰强度均增加,这表明在首次充电后,固溶体中 Li_2MnO_3 组分被活化形成的层状 MnO_2 参与了后续的电化学反应^[16]。此

图 3 样品 LMO 和 LMO/C 的循环伏安曲线(vs Li^+/Li)Fig.3 CV curves of LMO and LMO/C (vs Li^+/Li)

2.3 粒径和 BET 测试分析

表 2 为样品的粒径与 BET 测试数据,由表可知,葡萄糖的添加,材料的粒径更趋均一, D_{50} 从 $11.56 \mu\text{m}$ 减小至 $9.94 \mu\text{m}$,比表面积数值增加近 1 倍,总孔容增加近 2 倍,平均孔径减小近 1 倍。这些物性的变化,有利于增加固液面积,有利于电解质溶液在电极内部的均匀分布。

外,比较 LMO/C 样品与 LMO 样品的循环伏安曲线,LMO/C 样品在第一、二周循环约 4.5 V 后的氧化反应减小程度较 LMO 样品的更大,说明 LMO/C 样品更易于活化,这可能与葡萄糖的加入减小了样品粒径有关。

2.4.2 样品的充放电测试分析

图 4(a)、(b)分别为样品 LMO 和 LMO/C 的 0.05C 充放电曲线。从曲线中可知,第一次充电过程中,2 组样品电极均表现出 2 个充电平台,而只有 1 个放电平台。和第一次对比,2 个样品在第二次充电过程中 4.5 V 附近的充电平台消失。LMO 和 LMO/C 样品的首次 0.05C 充电比容量分别为 297.0 和 296.1 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,其对应的首次放电比容量分别为 163.3 和 183.8 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,掺葡萄糖后材料放电比容量提高了 20.5 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,库伦效率分别为 55.0%和 62.1%,说明首次充放电过程存在较大的不可逆容量损失,葡萄糖的加入降低了首次不可逆容量损失。第二次循环过程中,LMO 和 LMO/C 样品的库伦效率分别为 92.1%和 96.6%,不可逆容量损失大幅度降低,说明在第一次循环时完成结构重组。这是因为第一次循环时被活化的固溶体组分 Li_2MnO_3 脱锂并伴随着材料表面的失氧,以 Li_2O 的形式从材料晶格中脱除,材料结构发生重排生成无缺陷的层状 MnO_2 稳定结构^[9,17]。

图 4(c)、(d)分别为 LMO 和 LMO/C 材料的微分容量曲线。由图可知第一次充电过程中,2 组样品均在 3.7~4.4 V 和 4.4~4.8 V 电位区间出现 dQ/dV 峰。首次充电曲线在这 2 个电位区间内相应的出现充电平台。平台电位范围内的主要反应分别为 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 的氧化过程以及 Li_2MnO_3 活化脱锂失氧(以 Li_2O

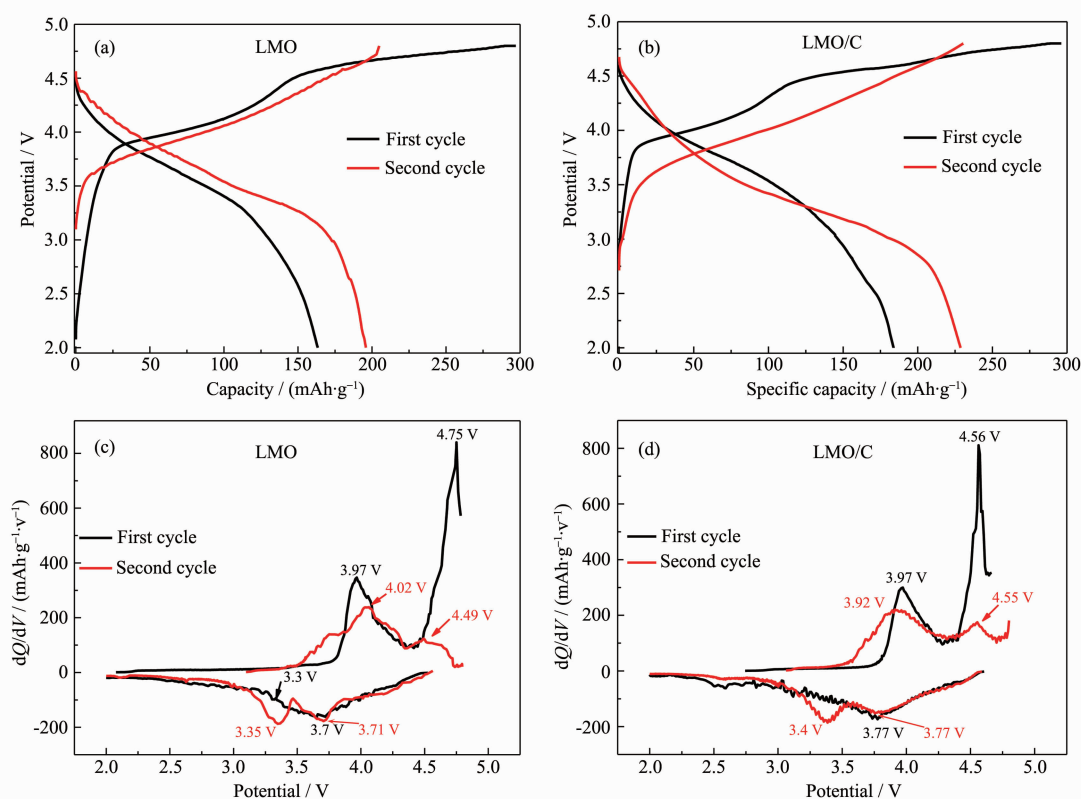


图4 样品 LMO 和 LMO/C 0.05C 前两周期充放电曲线(a)(b);样品 LMO 和 LMO/C 前两周期的微分容量曲线(c)(d)

Fig.4 Charge-discharge curves of LMO and LMO/C at 0.05C for initial two cycles (a) (b); Differential capacity curves of LMO and LMO/C for initial two cycles (c) (d)

形式脱出)过程,与循环伏安测试中第一周循环时在该电位区间内出现 2 个氧化峰相对应。第二次充电过程,2 组样品 4.4~4.8 V 电位区间内的 dQ/dV 峰变得微弱,对应的充电曲线在该电位区间内的充电平台不明显。

在首次放电时,2 组样品 3.0~3.5 V 和 3.5~4.1 V 电位区间内出现的 dQ/dV 峰,对应着放电曲线的 2 个放电平台。平台电位范围内的主要反应分别对应 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 和 $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$ 的还原。循环伏安测试中第一次循环时在该电位区间内出现的 2 个还原峰与之相对应,峰电位分别为 3.3 和 3.7 V 左右。第二次放电过程中,3.0~3.5 V 电位区间内由 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 的还原反应引起的峰值增大,归因于更多的 Mn^{4+} 参与反应,这也是样品活化后放电比容量增加的原因。

2.4.3 倍率性能测试

图 5 为样品 LMO 和 LMO/C 的倍率放电性能图,通过对比可知:采用溶胶-凝胶法制备样品的过程中,前驱体中葡萄糖的添加可使 LMO/C 材料不同倍率放电性能均得到一定程度的提高,LMO 和 LMO/C 材料经 0.05C 充分活化后 2C 放电容量分别

为其 0.2C 的 62.2%、77.6%,提高了倍率性能。葡萄糖的添加可产生以下影响:在煅烧过程中,葡萄糖分解生成 CO_2 、水蒸气等,抑制了晶体生长变大与颗粒团聚,形成高比表面积、粒径相对均一的活性材料;目标产物中还可能还滞留少量 C 提高了材料的电子导电率,从而改善倍率性能。

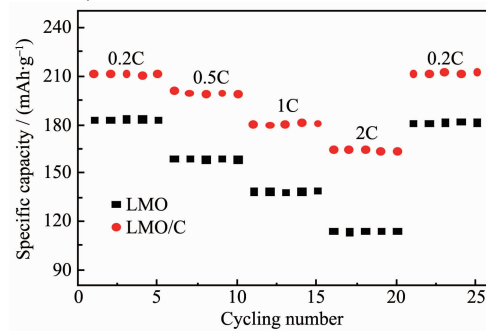


图5 样品 LMO 和 LMO/C 的倍率性能曲线

Fig.5 Rate capacity curves of LMO and LMO/C

2.4.4 样品的循环性能测试

图 6 为 LMO 和 LMO/C 样品 1C 循环 50 次放电性能对比图,由图可知,经 50 次充放电循环后 LMO 和 LMO/C 样品放电比容量分别为 133.3、173.6

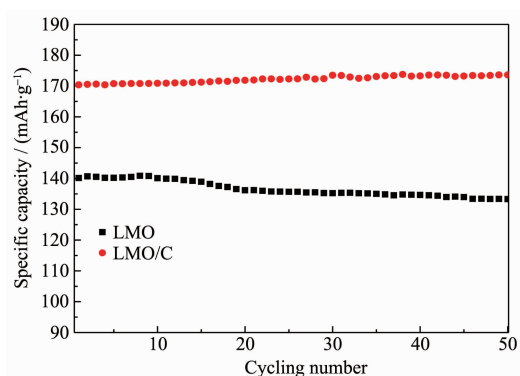


图 6 样品 LMO 和 LMO/C 1C 倍率下循环性能曲线

Fig.6 Cycle performance plots of LMO and LMO/C at 1C rate

mAh·g⁻¹, 容量保持率分别为 95.1%、100%, LMO/C

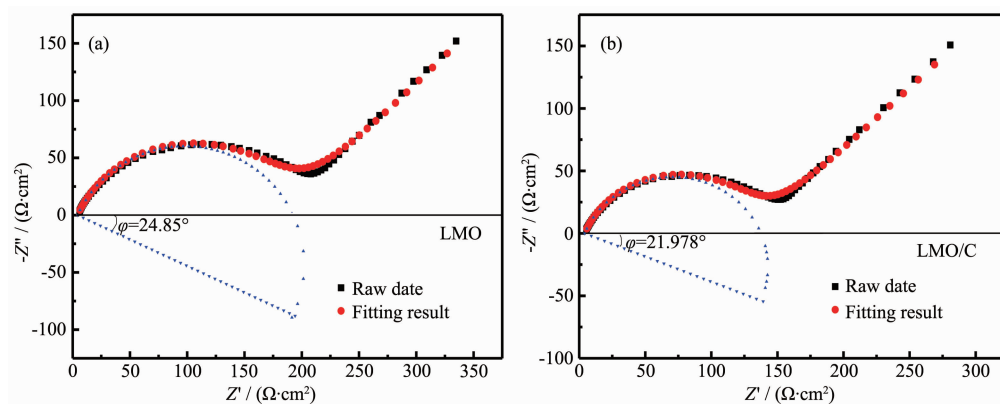


图 8 样品 LMO (a)和 LMO/C (b)的交流阻抗图谱

Fig.8 Electrochemical impedance spectra of LMO (a) and LMO/C (b)

从图 8 可以看出, 每一条曲线由两部分组成: 高频区出现一个半圆弧, 低频区为一条斜线。其中高频区的半圆弧对应于电荷转移过程; 低频区的斜线反映固相扩散过程。从拟合结果可以看出, 由于电极表面的不均匀性或者电极表面双电层及溶液导电性差的原因, 产生了弥散效应^[18], 导致图 8 中高频区半圆圆心下移, 弥散角记为 φ 。等效电路图 7 中 R_u 代表电极体系的溶液电阻, 包括溶液欧姆电阻和电极本身的欧姆电阻; R_f 为电荷传递阻抗^[19]; 常相位元件 Q_d 代表双电层电容^[20]; W 代表固相扩散阻

材料较 LMO 材料容量保持率提高了 4.9%。

2.4.5 交流阻抗测试与分析

将活化后的电池放电至 2.0 V, 测得该电位下的交流阻抗, 使用 ZsimpWin 软件对数据进行处理, 等效电路如图 7, 拟合结果如图 8 所示:

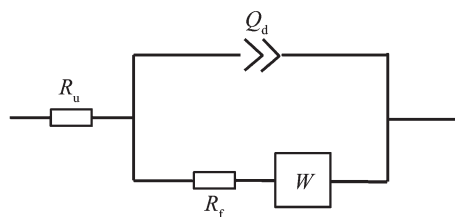


图 7 等效电路图

Fig.7 Equivalent circuit diagram

抗。等效电路各元件的值见表 3。

表 3 数据显示, 在相同的实验条件下, R_u 略有减小, 说明葡萄糖的加入在煅烧过程中形成了少量的碳, 从而降低了电极的导电电阻; 电荷传递阻抗 R_f 和 Warburg 阻抗的值减小, 说明材料粒径减小降低了电荷迁移电阻和固相扩散阻力。表达双电层弥散效应的 n 值增大, φ 值减小说明了电极表面性质均一化程度升高, 这与材料粒径分布相关联。这些因素共同作用改善了材料的倍率性能和循环稳定性。

表 3 等效电路元件值

Table 3 Values of equivalent circuit component

	$R_u / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	Q_d		$R_f / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$W / (\Omega^{-1} \cdot \text{s}^{0.5} \cdot \text{cm}^{-2})$	$\varphi / (^\circ)$
		$Y_0 / (\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	n			
LMO	4.212	1.298×10^{-5}	0.723 9	188.3	2.251×10^{-3}	24.850
LMO/C	4.173	1.019×10^{-5}	0.755 8	133.4	2.338×10^{-3}	21.978

3 结 论

采用溶胶凝胶法合成 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 样品的前驱体,经两阶段高温固相反应得到微米级产物,掺葡萄糖后能使材料粒径变小,更加均一,比表面积增加。分别经 0.05C 充放电充分活化后,未掺葡萄糖样品的 0.2C 放电比容量为 $183.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 2C 放电比容量为 0.2C 的 62.2%,掺葡萄糖样品放电比容量 $211.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 2C 放电比容量为 0.2C 的 77.6%。1C 循环 50 次后 LMO 和 LMO/C 样品放电比容量分别为 133.3、173.6 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率分别为 95.1%、100%, LMO/C 材料较 LMO 材料容量保持率提高了 4.9%。前驱体添加葡萄糖降低了首次不可逆容量损失,改善了材料的倍率性能,提高材料的循环稳定性,减少电荷传递阻抗、Warburg 阻抗以及双电层弥散效应,但不改变材料的晶型结构。

参考文献:

- [1] DU Ke(杜柯), HU Guo-Rong(胡国荣). *Chin. Sci. Bull.*(科学通报), **2012**,**57**(10):794-804
- [2] LI Jie-Bing(李节宾), XU Yon-Long(徐友龙), DONG Xin(董鑫), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**,**28**(06):1125-1130
- [3] WANG Sui-Jun(王绥军), ZHAO Yu-Juan(赵煜娟), ZHAO Chun-Song(赵春松), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2009**,**30**(12):2358-2362
- [4] ZHAO Yu-Juan(赵煜娟), ZHAO Chun-Song(赵春松), SUN Zhao-Qing(孙召琴), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2011**,**69**(2):117-121
- [5] Kim J H, Park C, Sun Y K. *Solid State Ionics*, **2003**,**164**(1):43-49
- [6] Lafond V, Mutin P H, Vioux A. *Chem. Mater.*, **2004**,**16**(25):5380-5386
- [7] JIA Ming-Jun(贾明君), LIU Gang(刘钢), ZHANG Min(张敏), et al. *J. Nat. Sci. Heilongjiang Univ.*(黑龙江大学自然科学学报), **2008**,**25**:759-764
- [8] West W, Soler J, Ratnakumar B. *J. Power Sources*, **2012**,**204**:200-204
- [9] Robert A A, Michael H, Petr N, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**(26):8694-8698
- [10] LIU Jing(刘景), WEN Zhao-Yin(温兆银), WU Mei-Mei(吴梅梅), et al. *J. Inorg. Mater.*(无机材料学报), **2002**,**39**(6):1721
- [11] ZHAO Yu-Juan(赵煜娟), FENG Hai-Lan(冯海兰), ZHAO Chun-Song(赵春松), et al. *J. Inorg. Mater.*(无机材料学报), **2011**,**26**(7):673-679
- [12] Kang S H, Kempgens P, Greenbaum S, et al. *J. Mater. Chem.*, **2007**,**17**(20):2069-2077
- [13] Thackeray M M, Kang S H, Johnson C S, et al. *Electrochem. Commun.*, **2006**,**8**:1531-1538
- [14] Yoon W S, Iannopollo S, Grey C P, et al. *Electrochem. Solid State Lett.*, **2004**,**7**(7):A167-A171
- [15] TANG Zhi-Yuan(唐致远), JIAO Yan-Feng(焦延峰), CHEN Yu-Hong(陈玉红), et al. *J. Power Sources*(电源技术), **2007**,**31**(10):786-789
- [16] Yabuuchi N, Yoshii K, Myung S T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**,**133**(12):4404-4419
- [17] Lu Z H, Beaulieu L Y, Donaberger R A, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**,**149**(7):A815-A822
- [18] JIA Zheng(贾铮), DAI Chang-Song(戴长松), CHEN-Ling(陈玲). *Electrochemical Measurements*(电化学测量方法). Beijing: Chemical Industry Press, **2006**:166-168
- [19] WU Xiao-Biao(吴晓彪), DONG Zhi-Xin(董志鑫), ZHENG Jian-Ming(郑建明), et al. *J. Xiamen Univ.*(厦门大学学报), **2009**,**47**(A02):224-227
- [20] CAO Chu-Nan(曹楚南), ZHANG Jian-Qing(张鉴清). *An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy*(电化学阻抗谱导论). Beijing: Science Press, **2002**:25-28