

富锂层状正极材料 $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 的合成及电化学性能

熊礼龙^{1,2} 肖 翔¹ 徐友龙^{*,1,2} 王继生¹

(¹ 电子陶瓷与器件教育部重点实验室, 西安交通大学, 西安 710049)

(² 国际电介质研究中心, 西安交通大学, 西安 710049)

摘要: 应用简单的高温固相烧结法合成了 Ti 掺杂改性的 Li_2MnO_3 材料。电子扫描显微镜、X 射线衍射以及 X 射线光电子能谱分析表明 Ti 元素取代 Mn 离子掺入到 Li_2MnO_3 晶格中, 且掺杂能有效地抑制一次颗粒的团聚。电化学阻抗和恒流充放电测试结果表明, 在 2.0~4.6 V 的电压窗口下, 掺杂改性的样品 $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.97}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_3$ 的首圈放电比容量达到 $209 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 库仑效率为 99.5%, 循环 40 圈后容量保持率为 94%; 当电流密度增大到 $400 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 掺杂改性的样品仍然可以放出 $120 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 比容量, 远高于同等电流密度下未掺杂的 Li_2MnO_3 原粉的比容量($52 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)。Ti 掺杂可有效地改善 Li_2MnO_3 的循环稳定性和倍率性能, 有利于促进该材料的商业化应用。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 掺杂; 循环稳定性; 倍率性能

中图分类号: O614.111; O614.41*1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)02-0269-07

DOI: 10.11862/CJIC.2017.004

Syntheses and Electrochemical Characterization of Li-Rich $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ Layered Materials Used for Lithium Ion Batteries

XIONG Li-Long^{1,2} XIAO Xiang¹ XU You-Long^{*,1,2} WANG Ji-Sheng¹

(¹Electronic Materials Research Laboratory, Key Laboratory of the Ministry of Education,

Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(²International Center for Dielectric Research, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Ti-doped Li_2MnO_3 is synthesized by a conventional solid-state reaction. Scanning electron microscopy, X-ray diffraction and X-ray photoelectric spectroscopy analyses indicate Ti is successfully doped into Li_2MnO_3 structure and the doping could suppress agglomeration of primary particles efficiently. Electrochemical impedance spectroscopy and galvanostatic charge/discharge results show that, in the voltage window of 2.0~4.6 V (vs Li/Li⁺), doped sample $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.97}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_3$ delivers an initial discharge capacity of $209 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ with 99.5% coulombic efficiency; after 40 cycles the capacity retention is 94%. Even the current density increases to $400 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, the doped sample could still deliver $120 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ capacity, which is more than twice of that of undoped Li_2MnO_3 ($52 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$). Ti-doped Li_2MnO_3 show greatly improved cycling stability and rate performance, which is beneficial for promoting the commercial application of Li_2MnO_3 material.

Keywords: lithium-ion battery; cathode material; doping; cycling stability; rate performance

收稿日期: 2016-05-10。收修改稿日期: 2016-10-15。

国家自然科学基金(No.21203145)资助项目。

*通信联系人。E-mail: ylxujtu@mail.xjtu.edu.cn

锂离子电池不仅已被广泛应用于消费类电子产品,而且在电动汽车及储能电站也有着巨大的应用前景^[1]。然而,目前商业应用的锂离子电池正极材料(如 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4)的比容量(小于 $200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)远低于负极材料比容量(大于 $300 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$),因而提高正极材料的比容量成为提升锂离子电池性能的关键。富锂层状材料 Li_2MnO_3 相比于传统正极材料,具有理论比容量高($459 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)、成本低廉、环境友好等优势,但由于极低的电导率、电活化困难以及循环过程中结构畸变等,导致其实际的充放电比容量和首圈库仑效率不高,循环稳定性和倍率性能差^[2-3]。

离子掺杂是一种有效改善电极材料结构和电化学性能的方法。Mori^[4]等向 Li_2MnO_3 中掺入 Ru 元素有效地降低了材料的电阻率,合成的 $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$ 在 2~4.8 V 的电位窗,0.1C 的倍率下首圈放电比容量为 $192 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$;Kim^[5]等制备了 $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_3$,Cr 掺杂降低了材料的电荷转移阻抗促进了锂离子传输,在 2~4.8 V,0.1C 时首圈放电容量达到 $234 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,充放电循环 10 圈后容量保持率为 76%,倍率增加到 0.2C,放电比容量为 $149 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$;Kang^[6]通过 V 元素掺杂合成单相的 $\text{Li}_{1.682}\text{Mn}_{0.982}\text{V}_{0.018}\text{O}_3$,在 1.5~4.8 V 的电压, $10 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下首圈放电比容量达 $248 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,库仑效率为 70.3%,循环 10 周后容量保持率为 40.3%。这些研究成果表明,离子掺杂可以有效的提高 Li_2MnO_3 的放电比容量、首圈库仑效率与循环稳定性。

本文选用 Ti 取代部分 Mn 离子来改善 Li_2MnO_3 的电化学性能,相比于 Ru、Cr、V 等元素,Ti 元素来源广泛,价格低廉,安全无毒,且 Ti-O 键的解离能($662 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)大于 Mn-O 键($402 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),Ti 掺杂有利于提高 Li_2MnO_3 结构稳定性,进而改善材料的循环性能。我们采用固相烧结法成功地将 Ti 元素掺入了 Li_2MnO_3 中,制备了不同掺杂比例的 $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.10$),研究了不同 Ti 掺杂量对 Li_2MnO_3 的形貌、结构、元素价态以及电化学性能的影响。

1 实验部分

1.1 样品制备

采用固相烧结的方法制备 Ti 掺杂的 $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.10$) 样品。首先将 Li_2CO_3 (天齐锂业股份有限公司,99.5%), MnCO_3 (陕西

有色冶金矿业集团有限公司,96.0%) 和 TiO_2 (德固赛化学有限公司,99.9%)按化学计量比混合,在行星球磨机上添加酒精湿法球磨 12 h,待所得的均匀混合物烘干后,在空气气氛中,500 °C 烧结 8 h,即可获得目标产物 $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.10$)。

1.2 形貌与结构表征

使用美国 FEI Quanta F250 型高分辨扫描电子显微镜(SEM)对所制备样品的形貌、粒度及微观结构进行分析,并借助能谱分析仪(EDS)定性检测样品中的元素种类。

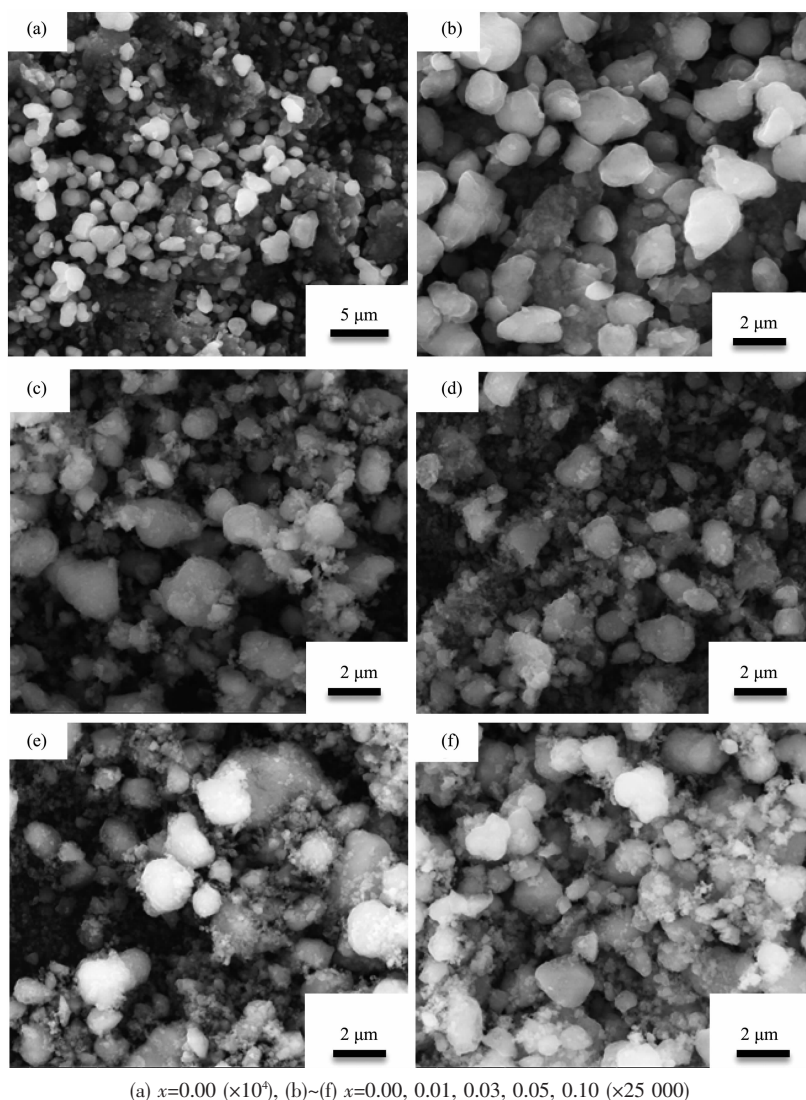
采用荷兰 PANalytical, X'Pert Pro X 射线衍射仪(XRD)分析样品物相结构,辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$ 射线, $\lambda=0.154 06 \text{ nm}$,扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$,扫描(2θ)速率为 $5^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,电压为 45 kV,电流为 40 mA。样品中的元素种类和价态通过 X 射线光电子能谱仪(XPS,英国 Kratos, AXIS ultra DLD 型)进行测试,辐射源为 $\text{Al K}\alpha$ (1 486.71 eV),功率为 225 W (15 mA, 15 kV),所测数据通过 C1s 峰(284.6 eV)进行校准。

1.3 电化学性能测试

为了测试样品的电化学性能,先将合成的活性材料 $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 与导电炭黑及聚偏氟乙烯按 70:20:10 的质量比例混合溶于 *N*-甲基吡咯烷酮中,球磨制成浆料,利用自动涂覆机把浆料均匀地涂在铝集流体上,置于真空烘箱中烘干。在氩气手套箱中装配 CR2016 型电池,负极为金属锂片,隔膜为 Cellgard-2325 聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯膜,电解液为含 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiPF_6 锂离子电池专用电解液(深圳新宙邦)。利用 LAND CT2001A 电池测试系统进行恒流充放电测试,测试温度为 25 °C,电压为 2.0~4.6 V。电池的电化学阻抗谱(EIS)是由 VMP2 型电化学工作站(普林斯顿应用研究公司)测试所得,测试频率范围 100 kHz~10 mHz,扰动电位是 10 mV。

2 结果与讨论

活性物质颗粒尺寸、形貌和结晶度都会对锂离子电池性能产生很大影响^[7-9],我们通过 SEM 分析不同掺杂量样品的形貌,结果如图 1。所有样品均存在颗粒团聚现象,二次团聚颗粒大小约为 $0.5\sim 4 \mu\text{m}$,随着 Ti 掺杂量增加,样品中出现更多尺寸较小的二次团聚颗粒,这表明 Ti 掺杂可以有效的减小二次团聚颗粒大小,缩短锂离子和电子的传输路径,有利于载流子的传输。图 2 显示了 $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.97}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_3$ 样品的



(a) $x=0.00$ ($\times 10^4$), (b)~(f) $x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.10$ ($\times 25\ 000$)

图 1 $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 的 SEM 图

Fig.1 SEM images of $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$

选区 EDS 图,EDS 测试结果显示在样品中含有 Mn、O 和 Ti 元素。

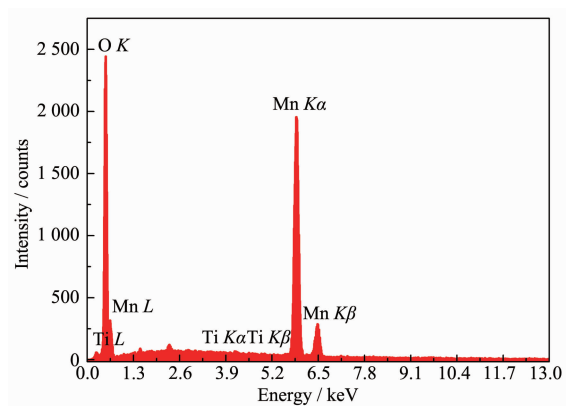
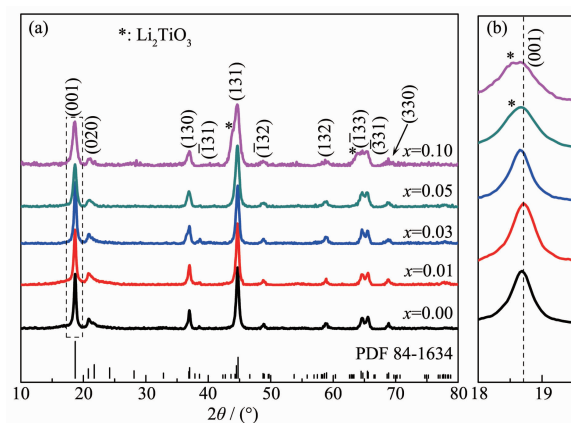
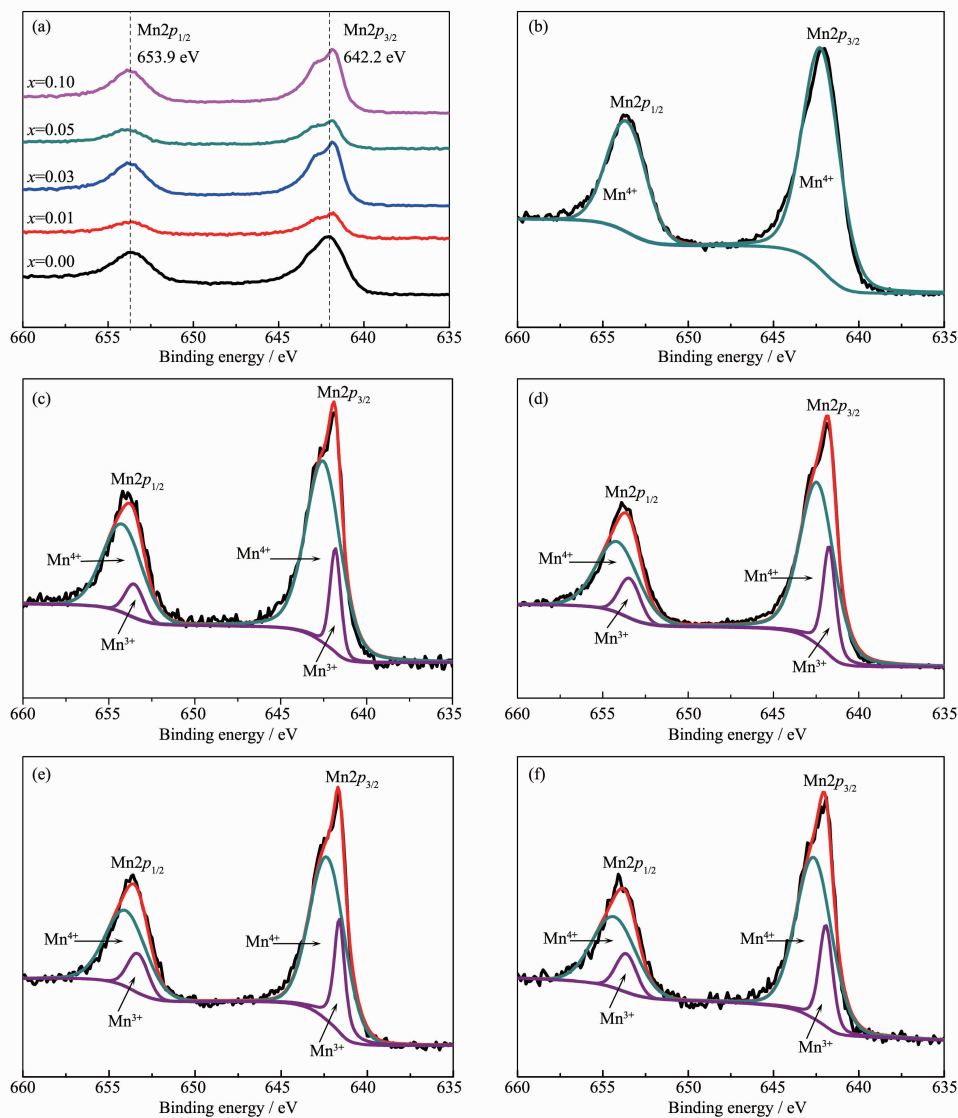


图 2 $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.97}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_3$ 的 EDS 图

Fig.2 EDS spectrum of $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.97}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_3$

图 3 示出 $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 样品的 XRD 图。由于样品合成温度较低,所有样品 XRD 衍射峰都较宽,但基本与单斜层状结构 Li_2MnO_3 (PDF No.84-1634,空间群为 $C2/m$) 的标准图吻合。随着 Ti 掺杂量增加,(001)衍射峰向低角度偏移,表明(001)面的面间距变宽,由于 Li_2MnO_3 中 Li^+ 主要沿着(001)面传输^[10],因而(001)面变宽有利于锂离子在材料体相中的传输。当 Ti 掺杂量较大($x \geq 0.05$)时,样品的 XRD 图中出现了 Li_2TiO_3 的杂峰,且随掺杂量的增加而增强。EDS 和 XRD 分析结果表明,适量的 Ti 离子掺杂能够进入到 Li_2MnO_3 层状结构中,影响材料的晶体结构。

图 4 显示了 $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 样品的 $\text{Mn}2p$ 轨道处的 XPS 图。未掺杂的 Li_2MnO_3 样品中 $\text{Mn}2p_{1/2}$ 和

图 3 (a) $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 的 XRD 图; (b) (001) 峰放大图Fig.3 (a) X-ray diffraction patterns of $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, $x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.10$; (b) enlarged drawing of peak (001)图 4 (a) 样品 $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.10$) 的 $\text{Mn}2p$ 谱; 样品 $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 的 $\text{Mn}2p$ 谱中 Mn^{3+} 与 Mn^{4+} 分峰对比; (b) $x=0.00$, (c) $x=0.01$, (d) $x=0.03$, (e) $x=0.05$, (f) $x=0.10$ Fig.4 (a) XPS spectra of $\text{Mn}2p$ in $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.10$); the ratio of Mn^{3+} and Mn^{4+} in $\text{Mn}2p$ spectra of samples $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$: (b) $x=0.00$, (c) $x=0.01$, (d) $x=0.03$, (e) $x=0.05$, (f) $x=0.10$

$\text{Mn}2p_{3/2}$ 峰对应的结合能分别是 653.9 和 642.2 eV, 这证明原粉中的 Mn 全部是 Mn^{4+} 离子^[11]。Ti 掺杂后的样品 $\text{Mn}2p_{3/2}$ 峰向低结合能偏移, 在 641.4 eV 出现明显的尖峰, 这表明 Ti 掺杂使样品中出现了 Mn^{3+} 离子, 随掺杂量增大, 样品中 Mn^{3+} 含量分别为 14.9%, 20.2%, 20.4% 和 21.1%。掺杂样品中 Mn^{3+} 离子的出现可能是由于钛掺杂引入了氧缺陷, 导致部分 Mn^{4+} 离子转变为 Mn^{3+} 离子。由于不同价态的锰离子 (Mn^{4+} 和 Mn^{3+}) 占据晶格中的氧八面体位置可促进极子的迁移^[12-13], 同时 Mn^{3+} 可提高材料电子电导率还可作为电化学反应的活化中心促进 Li_2MnO_3 的整体活化^[14-15], 因而 Ti 掺杂产生的 Mn^{3+} 有利于改善 Li_2MnO_3 的电导率和倍率性能。

图 5 为 $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 的首圈充放电曲线, 恒流充放电电流密度为 $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 。所有样品都在 4.5 V 左右出现明显的充电平台, 该平台对应于 Li_2O 从 Li_2MnO_3 晶格结构中脱出^[16-19], 该电化学过程即为 Li_2MnO_3 的活化过程^[11]。对于未掺杂的 Li_2MnO_3 , 首圈充放电比容量分别为 183 和 $166 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, Ti 掺杂后, 材料的活化平台变长, 随掺杂量增加, 首圈充电比容量分别增至 204、210、230 和 $219 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 相应的放电比容量也显著增大至 166、209、211 和 $201 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。其中掺杂量大于 1% 的样品, 由于材料中 Mn^{3+} 含量较高, 在 2.8 V 处出现一个较为明显的尖晶石相锰酸锂的放电平台。当掺杂量较大时, 样品中产生了 Li_2TiO_3 杂质, 而 Li_2TiO_3 在 2.0~4.6 V 的电压窗口内为非活性物质^[20], 导致 $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_3$ 样品的首圈放电比容量下降。

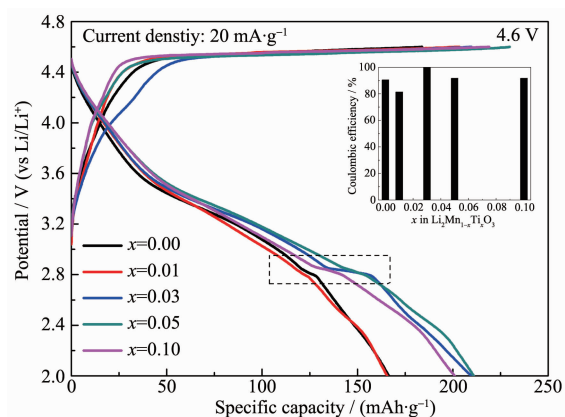


图 5 $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 的首圈充放电曲线, 插图是对应的首圈库伦效率

Fig.5 Initial charge/discharge curves of $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x = 0.00, 0.01, 0.03, 0.05$ and 0.10), the inset shows the coulombic efficiency

图 6 对比了 $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 样品在 $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的充放电电流密度下的循环性能。未掺杂的 Li_2MnO_3 的首圈放电比容量为 $166 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 经过 40 圈循环后, 比容量衰减到了 $152 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量的衰减主要是由于首次脱锂过程中产生 O_2 使晶胞体积收缩同时在充放电过程中会发生晶格结构重排^[21-24]。掺杂改性的样品 $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.97}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_3$ 循环 40 圈后容量为 $197 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率达 94%, 而 $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ 样品虽然拥有更大的首圈放电容量, 但循环 40 周后容量迅速衰减到了 $156 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 保持率仅为 74%, $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.90}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_3$ 样品的容量保持率则更低 (66%), 这可能是由于生成了过多的 Li_2TiO_3 杂质使循环稳定性变差。

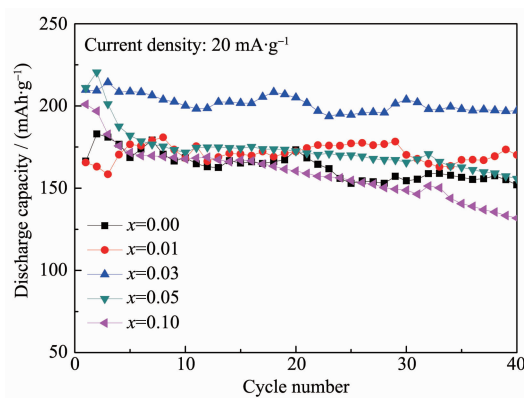
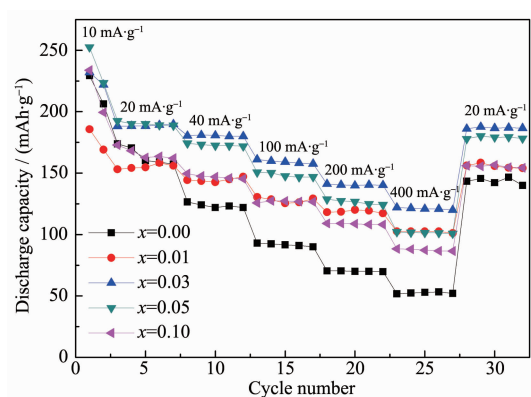


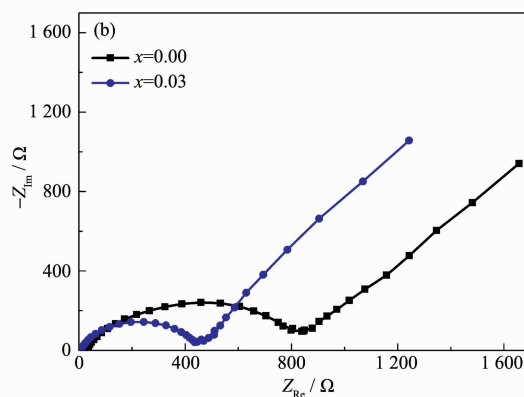
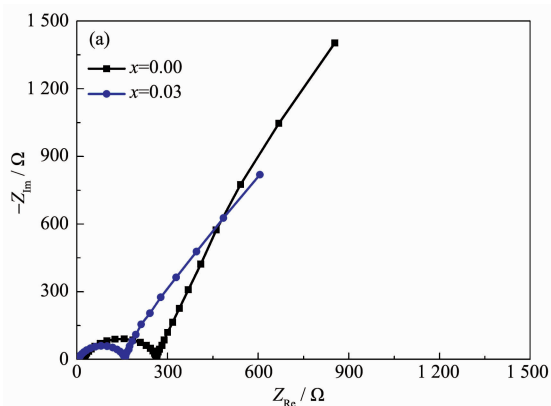
图 6 $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 在 $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的循环性能曲线

Fig.6 Cycle performance of $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, current density is $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$

图 7 显示了 $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 样品在不同电流密度下的放电比容量, 研究了 Ti 掺杂对 Li_2MnO_3 倍率性能的影响。相比于未改性的 Li_2MnO_3 , 掺杂后的样品都展现出了更好的倍率性能, 主要的原因有: Ti 离子掺杂 Li_2MnO_3 , 使得晶格中部分 Mn-O 键 (键能: $402 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 被 Ti-O 键 (键能: $662 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[25] 取代, 有效地提高了层状材料的结构稳定性; 另外, Ti 掺杂剂的引入在一定程度上抑制了 Li_2MnO_3 颗粒二次的团聚, 增加活性物质颗粒和电解液接触面积, 减小锂离子和电子的输运路径, 有利于载流子的传输; 同时由于 Ti 离子掺杂使得 Li_2MnO_3 材料中产生部分 Mn^{3+} , 一定程度上提高了材料的电子电导率。随着掺杂量增加, 倍率性能与循环稳定性都是先上升 ($x \leq 0.03$) 后下降, $x = 0.03$ 的样品性能最佳。尤其是当充放电电流密度达到 $400 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.97}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_3$ 的放电比容量 ($120 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 远高于 Li_2MnO_3 。

图 7 $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 样品的倍率性能曲线Fig. 7 Rate performance of $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$

($52 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), 并且当电流密度从 $400 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 回到 $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.97}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_3$ 的容量相对于第 7 圈 (电流密度也是 $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$) 只衰减了 1.9%, 而 Li_2MnO_3 则衰减了 8.8%。由此可知, 适当的 Ti 掺杂不仅显著的改善了 Li_2MnO_3 的倍率性能, 同时也提高了材料在大电流下充放电下的稳定性。

图 8 Li_2MnO_3 和 $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.97}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_3$ 在 (a) 3.1 V 和 (b) 4.5 V 处的 EIS 图Fig. 8 Electrochemical impedance spectra (EIS) of Li_2MnO_3 and $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.97}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_3$ at (a) 3.1 V and (b) 4.5 V

3 结 论

本文通过固相烧结法制备了不同 Ti 掺杂量的 $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x=0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.10$) 样品, 相比于 Li_2MnO_3 , 掺杂后的样品展现出了优异的电化学性能。其中, $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.97}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_3$ 在 $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 首圈放电比容量为 $209 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 40 圈后容量保持率为 94%, 电流密度增大到 $400 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 放电比容量仍有 $120 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。电化学性能的改善主要是由于 Ti 离子取代部分 Mn 离子可减小颗粒尺寸并拓宽锂离子传输通道, 降低界面的电荷转移电阻, 同时引入了部分 Mn^{3+} , 提高了材料的电子电导率。因此, 适量的 Ti 掺杂可显著提升 Li_2MnO_3

为了更好地研究 Ti 离子掺杂对 Li_2MnO_3 电化学性能的影响, 我们分别测试了 Li_2MnO_3 和 $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.97}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_3$ 在开路电压 3.0 V 和首次充电到 4.5 V 处的交流阻抗谱图 (EIS), 如图 8 所示。2 种材料的 EIS 图都是由高频区域的半圆和低频区域的斜线组成, 其中高频区域的半圆对应于电极和电解液界面的电荷转移电阻 (R_{ct}) 以及相应的双电层电容^[26-27]。从图 (a) 可以看出, 处于开路电压时, $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.97}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_3$ 的电荷转移电阻 ($R_{ct}=158.7 \Omega$) 小于 Li_2MnO_3 的电荷转移电阻 ($R_{ct}=264.3 \Omega$)。首次充电到 4.5 V 时, 由于该电压处的锂离子扩散较困难, 被认为是 Li_2MnO_3 电化学性能活化的瓶颈^[11], 两种材料的电荷转移电阻都大幅增加, 但 Ti 掺杂后, Li_2MnO_3 的电荷转移电阻从 837.3Ω 下降到了 445.0Ω 。这表明, Ti 掺杂可显著改善 Li_2MnO_3 的界面特性, 减小界面间的电荷转移电阻, 促进锂离子的传输, 有利于提高材料的倍率性能。

的循环稳定性和倍率性能。

参考文献:

- [1] Armand M, Tarascon J M. *Nature*, **2008**, *451*(7179):652-657
- [2] Robertson A D, Bruce P G. *Chem. Mater.*, **2003**, *15*(10):1984-1992
- [3] Ammundsen B, Paulsen J. *Adv. Mater.*, **2001**, *13*(12/13):943-955
- [4] Mori D, Sakaebe H, Shikano M, et al. *J. Power Sources*, **2011**, *196*(16):6934-6938
- [5] Kim S, Noh J K, Yu S, et al. *J. Electroceram.*, **2013**, *30*(3):159-165

- [6] Kang K W, Kim W T, Jeong Y U. *J. Ceram. Process. Res.*, **2013**,**14**(4):468-471
- [7] Wu X M, Li H, Fei H L, et al. *New J. Chem.*, **2014**,**38**(2): 584-587
- [8] Xiong L L, Xiao X, Xu Y L, et al. *J. Solid State Electrochem.*, **2016**,**20**(7):1889-1894
- [9] WANG Chao(王超), LIU Xing-Quan(刘兴泉), LIU Hong-Ji (刘宏基), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**,**28**(9):1835-1842
- [10] Xiao R J, Li H, Chen L Q. *Chem. Mater.*, **2012**,**24**(21):4242-4251
- [11] Dong X, Xu Y L, Yan S, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**,**3**(2):670-679
- [12] Bordeneuve H, Guillemet F S, Rousset A, et al. *J. Solid State Chem.*, **2009**,**182**(2):396-401
- [13] Abouimrane A, Compton O C, Deng H, et al. *Electrochem. Solid State Lett.*, **2011**,**14**(9):A126-A129
- [14] Lim J M, Kim D, Lim Y G, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, **3**(13):7066-7076
- [15] Zhang X, Luo D, Li G, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**,**1**(34): 9721-9729
- [16] Yu D Y W, Yanagida K, Kato Y, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2009**,**156**(6):A417-A424
- [17] Kan Y C, Hu Y, Croy J, et al. *J. Power Sources*, **2014**,**266**: 341-346
- [18] Jacob C, Jian J, Su Q, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**,**7**(4):2433-2438
- [19] Johnson C S, Li N, Lefief C, et al. *Chem. Mater.*, **2008**,**20**(19):6095-6106
- [20] Shigemura H, Tabuchi M, Sakaebe H, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2003**,**150**(5):A638-A644
- [21] Kang S H, Johnson C S, Vaughey J T, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2006**,**153**(6):A1186-A1192
- [22] XIONG Li-Long(熊礼龙), XU You-Long(徐友龙), TAO Tao (陶韬). *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **2013**,**29**(04): 763-769
- [23] Tabuchi M, Nabeshima Y, Takeuchi T, et al. *J. Power Sources*, **2011**,**196**(7):3611-3622
- [24] Lu Z H, Dahn J R. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**,**149**(11): A1454-A1459
- [25] Xiong L L, Xu Y L, Zhang C, et al. *J. Solid State Electrochem.*, **2011**,**15**(6):1263-1269
- [26] Xiong L L, Xu Y L, Xiao X, et al. *Electron. Mater. Lett.*, **2015**,**11**(1):138-142
- [27] Rana J, Stan M, Kloepsch R, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2014**,**4**(5):1-12