

多孔微纳结构富锂正极材料 $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的 制备及其电化学性能

郑 卓¹ 吴振国² 向 伟³ 杨秀山^{*2}

(¹ 四川大学高分子研究所, 成都 610065)

(² 四川大学化学工程学院, 成都 610065)

(³ 成都理工大学材料与化学化工学院, 成都 610065)

摘要: 采用碳酸盐共沉淀与燃烧法相结合的方法制备得到了多孔微纳球形结构的富锂正极材料 $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 。借助 X 射线衍射(XRD)分析、X 射线光电子能谱(XPS)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、 N_2 吸附-脱附和恒电流充放电测试研究了其晶体结构、微观形貌和电化学性能。结果表明该方法制备出的材料是由一次颗粒径约 300 nm 的小颗粒组成的多孔微纳球形结构, 比表面积为 $13 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 具有完善的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构(空间群为 $R\bar{3}m$)。电化学性能测试结果证实该材料具有优异的高容量、高循环稳定性和高倍率性能。在 2.0~4.8 V, 电流密度为 0.1C、0.2C、0.5C、1C、3C、5C 和 10C 时的放电比容量分别为: 266、254、235、205、186、149 和 107 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; 在 0.5C 下循环 100 次后, 放电比容量仍为 217 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (容量保持率为 94%)。

关键词: 微纳结构; 碳酸盐共沉淀法; 富锂正极材料; 电化学性能; 锂离子电池

中图分类号: O646

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)03-0479-08

DOI: 10.11862/CJIC.2017.059

Preparation and Electrochemical Performance of Porous Micro-Nano Structure Layered Li-Rich $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ Cathode for Lithium-Ion Batteries

ZHENG Zhuo¹ WU Zhen-Guo² XIANG Wei³ YANG Xiu-Shan^{*2}

(¹Polymer Research Institute, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(²School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(³College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610065, China)

Abstract: A Li-rich $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ cathode material with porous micro-nano spherical structure is prepared using a combination of carbonate co-precipitation and combustion method. Powder X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), N_2 adsorption-desorption and galvanostatic charge-discharge tests are employed to analyze the crystal structure, micro morphology and electrochemical properties of the as-prepared material. Results indicate that this cathode has a porous micro-nano spherical structure, which is composed of primary particles with a small size about 300 nm. Moreover, this cathode has a well-ordered layered $\alpha\text{-NaFeO}_2$ structure (space group $R\bar{3}m$) and a high BET specific surface area of $13 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Electrochemical measurements confirm that this cathode has excellent high capacity, good cycling stability and outstanding rate performance. At 2.0~4.8 V, the discharge capacities of the material at 0.1C, 0.2C, 0.5C, 1C, 3C, 5C and 10C are 266, 254, 235, 205, 186, 149 and 107 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. After 100 cycles at 0.5C, the cathode also exhibits a discharge capacity of 217 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ with capacity retention of 94%.

Keywords: micro-nano structure; carbonate co-precipitation; Li-rich cathodes; electrochemical performance; Lithium-ion batteries

收稿日期: 2016-11-11。收修改稿日期: 2016-12-25。

国家自然科学基金(No.21506133)和四川省科技支撑计划(No.2014GZ0077)资助项目。

*通信联系人。E-mail: yangxs@scu.edu.cn

0 引言

锂离子电池作为最具前景的新能源材料被广泛应用于 3C 电子产品 (computer, communication, consumer electronics)、电动交通工具 (hybrid electric vehicles, electric vehicles) 和电网储能 (grid energy storage) 等各类电源领域^[1-3]。在实际应用中特别需要高能量高功率密度的锂离子电池,但由于高容量高倍率性能的正极材料缺乏,限制了锂离子电池的进一步发展。所以,制备电化学性能优异的锂离子电池正极材料至关重要。在目前的正极材料中,富锂锰基正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($0 < x < 1$, $\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}_{1-y}$, $0 < y < 1$) 吸引了人们普遍的关注,因为这类材料是以 Mn 作为主要活性物质,因此其成本相对较低,并且当工作电压超过 4.5 V 时,其放电比容量还能高达 $250 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上^[4-6],具有实际应用的潜力。但该类材料在使用时也存在一些问题亟需解决,比如首次库伦效率较低、晶体结构不稳定导致倍率循环性能不理想等^[7-9]。

目前研究者们采用了很多方法来解决这些问题。例如,对富锂材料过渡金属层中的 Ni 或 Mn 元素进行掺杂改性来提高材料的热力学和晶体结构稳定性,一般的掺杂元素有 Cr^[10]、Mo^[11]、Al^[12]和 Ru^[13]等。表面包覆也被用于改善富锂材料的循环稳定性和倍率性能,如表面包覆金属氧化物(Al_2O_3)^[14]、金属磷酸盐(LiFePO_4)^[15]以及金属氟化物(AlF_3)^[16]。包覆层能够明显缓解电解液中的 HF 对主体材料的侵蚀,因此可以抑制电极材料被腐蚀和提高锂离子电池体系的稳定性。另外,降低一次颗粒尺寸到纳米级别也是一种简单有效的方法,可以提高材料的电化学性能,尤其是倍率性能^[17]。然而,纳米尺寸的材料热稳定性较差,并且与电解液的副反应严重,导致在长时间电化学循环过程中其使用寿命较短。因此,需要寻求较优的材料制备方式和材料微观几何形态来实现颗粒纳米化和规避其缺陷。微纳结构因其独特的几何结构利于快速和有效的质量以及电荷传递,在特殊形态材料的制备领域引起了较大的关注^[18]。在众多不同类型的微纳分级结构中,由一次纳米颗粒组装而成的多孔微球可同时提供较高的功率密度和能量密度,可以满足电极材料对结构的需求。

在我们的工作中,采用碳酸盐共沉淀和燃烧法相结合成功制备得到了多孔微纳结构的 $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ($[\text{Li}[\text{Li}_{0.231}\text{Mn}_{0.615}\text{Ni}_{0.154}]\text{O}_2]$) 富

锂层状正极材料。研究结果表明该材料层状结构完整,放电比容量高,具有优异的循环稳定性和高倍率性能,具有应用于高功率型锂离子电池的潜力。

1 实验部分

1.1 材料合成

将化学计量比的 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水中配成 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合溶液,以 Na_2CO_3 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分别为沉淀剂和配位剂,并分别配制成 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液。在高速搅拌下 ($1\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 将这 3 种溶液分别缓慢加入到反应釜中,反应温度控制在 $50\text{ }^\circ\text{C}$,反应 $\text{pH} = 8.0 \pm 0.2$ 。待沉淀完全之后,在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下陈化 12 h,然后抽滤洗涤除去多余的 Na^+ ,再在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h 得到前驱体粉末。然后将前驱体粉末加入到 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 和 CH_3COOLi (过量 6%) 的无水乙醇溶液中搅拌 2 h 混合均匀,再将该混合溶液点燃,燃烧充分后得到干粉体,再固相研磨均匀。最后在空气气氛下 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧 5 h,再在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 10 h 制得多孔微纳结构的 $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 正极材料 (命名为 P-LNMO)。

作为对比,本文还制备了无规则团聚的纳米尺寸 $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 样品 (命名为 B-LNMO)。将化学计量比的 CH_3COOLi 、 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水中配成 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合溶液,并与 NH_4HCO_3 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的混合溶液 ($2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 分别一起加入到反应釜中,反应搅拌速度为 $1\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,反应温度控制在 $50\text{ }^\circ\text{C}$,反应 $\text{pH} = 8.0 \pm 0.2$ 。待沉淀完全之后,在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下陈化 12 h,再在真空 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥一晚上,然后将干燥粉体在空气气氛下 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧 5 h,再在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 10 h 得到最终材料成品。

1.2 材料表征

X 射线衍射 (XRD) 用于分析样品的晶体结构,仪器为菲利普公司的 PW1730 多晶转靶 X 射线仪 (工作条件:管压 40 kV,管流 30 mA, $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.154\,18 \text{ nm}$),扫描角度范围为 $10^\circ \sim 70^\circ$,扫描速度为 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。样品的形貌和颗粒尺寸采用日本日立 (Hitachi) S-4800 型电场发射式扫描电子显微镜 (SEM) 进行表征和分析 (工作电压 30 kV)。样品的微观结构使用日本电子 JEM-2100 高分辨透射电镜 (TEM) 进行表征和分析 (工作电压 200 kV)。X 射线光电子能谱 (XPS, ESCALAB 250Xi, $\text{Al K}\alpha$, $h\nu = 1\,486.68 \text{ eV}$) 用于分析

Ni、Mn 元素的价态情况,测得的元素结合能用 $\text{C1s}=284.60\text{ eV}$ 进行校正。采用 Quadrasorb SI 型比表面分析仪(美国康塔公司)进行材料的 N_2 吸附-脱附实验。

1.3 材料的电化学性能测试

首先按照质量比为 80:13:7 将活性物质、乙炔黑、粘结剂(PVDF)混合均匀,再加入适量的 *N*-甲基吡咯烷酮调配成浆。用涂膜器将这些湿浆料均匀地涂覆在集流体铝箔上,在真空下 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h,再用切片机将干燥好的铝箔切成直径为 14 mm 的圆片,并在 20 MPa 下压实,每个极片上的活性物质质量为 $3\sim 4\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。最后在充满氩气的手套箱中将正极片、锂片(负极)、隔膜(Celgard 2400)和电解液($1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 LiPF_6 溶液,溶剂为碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC), $V_{\text{EC}}/V_{\text{DMC}}=1:1$)组装成 CR2032 扣式电池。在室温下进行充放电性能测试,充放电电压为 $2.0\sim 4.8\text{ V}$, $1\text{C}=200\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 。采用德国 Zennium IM6 电化学工作站对电池的电化学阻抗谱(EIS)进行测试,测试频率范围在 $100\text{ kHz}\sim 10\text{ mHz}$,扰动电压为 5 mV ,得到的数据用 Zview 2 软件进行电化学元件模型数值拟合分析。

2 结果与讨论

采用 X 射线衍射(XRD)对材料的晶体结构进行分析,如图 1 所示。2 个样品的主要衍射峰均可以指认为空间群为 $R\bar{3}m$ 的六方 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状结构 LiMO_2 ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Mn}$) 相的特征峰^[19]。在 $20^\circ\sim 25^\circ(2\theta\text{ 值})$ 之间还可观察到一些较弱的衍射峰,这些衍射峰为单斜的 Li_2MnO_3 相(空间群 $C2/m$),是由于 Li 原子在过

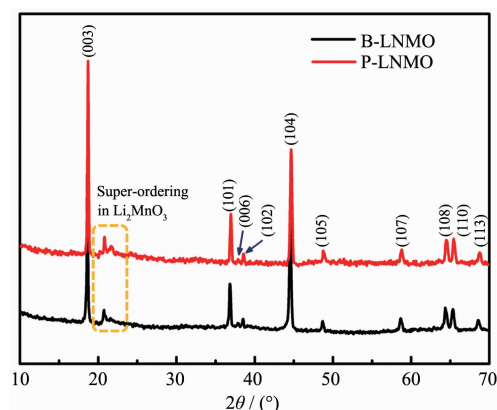


图 1 样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the samples

渡金属层中的超晶格排列所导致^[19]。表 1 为采用 jade 6.0 软件对 2 个样品的 XRD 图进行精修后的晶胞参数值。2 个样品的晶胞参数 a 值基本不变,但 P-LNMO 样品的晶胞参数 c 值要大于 B-LNMO 样品。在层状结构中,晶胞参数 c 垂直于 Li 层,所以它的增加预示着 Li 层间距的增大,可以提供更大的 Li^+ 扩散系数^[20]。B-LNMO 和 P-LNMO 样品的 c/a 值分别为 4.982 5 和 4.996 8,这两个值都高于理想六方 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构的 c/a 值($\sqrt{24}$)^[21],因此 P-LNMO 样品相对于 B-LNMO 样品具有更好的层状结构。 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 值用于评判 Li^+ 和 Ni^{2+} 阳离子混排程度,此值越大,则阳离子混排越少^[22]。其中 P-LNMO 样品的 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 值为 1.701 7,比 B-LNMO 样品的 1.562 1 要大,说明 P-LNMO 样品的阳离子混排程度较低。XRD 分析结果表明,采用本文的合成路线成功制得了具有优异层状结构和较低 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 阳离子混排的富锂材料。

表 1 样品精修后的晶胞参数

Table 1 Refined unit cell parameters of the samples

Sample / nm	a / nm	c / nm	c/a	$I_{(003)}/I_{(104)}$
B-LNMO	0.285 6	1.423 0	4.982 5	1.562 1
P-LNMO	0.285 3	1.425 6	4.996 8	1.701 7

为了进一步确定材料中过渡金属原子的价态,采用 X 射线光电子能谱(XPS)对材料中 Ni、Mn 元素的氧化态进行测试,结果如图 2 所示。图 2(a)为 $\text{Ni}2p$ 的 XPS 图,图中可观察到 4 个峰,其中在结合能为 872.1 和 854.5 eV 的 2 个主峰分别对应 $\text{Ni}2p_{1/2}$ 和 $\text{Ni}2p_{3/2}$ 峰,它们相应的卫星峰的结合能分别为 879.2 和 861.1 eV,在很多关于 Ni^{2+} 的氧化物材料报道中都可观察到这个现象,表明两材料中的 Ni 原子都

为 +2 价^[23-24]。图 2(b)为 $\text{Mn}2p$ 的 XPS 图,图中可观察到 2 个峰,其中结合能在 654.1 eV 处对应 $\text{Mn}2p_{1/2}$ 峰,642.5 eV 对应 $\text{Mn}2p_{3/2}$ 峰,与文献报道的 Mn^{4+} 氧化物材料相一致^[23-24],表明两材料中的 Mn 原子都为 +4 价。

图 3 为样品的 SEM 图,由图 3(a)、(b)可发现 B-LNMO 样品是由平均一次颗粒径在 500 nm 左右的小颗粒无规则团聚而成,而 P-LNMO 样品是由平均

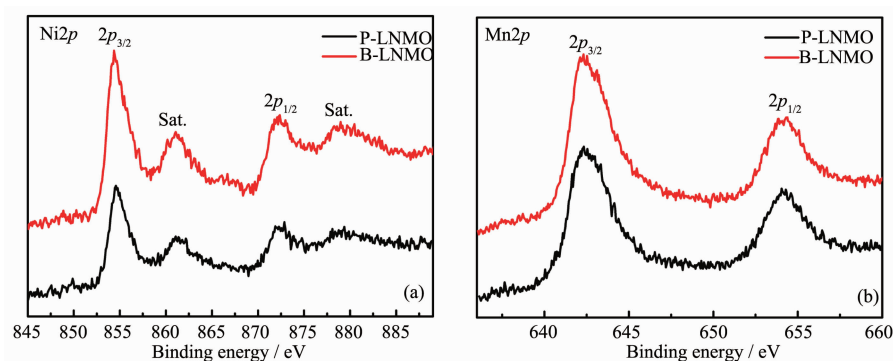


图 2 样品的 Ni2p 和 Mn2p 的 XPS 图
Fig.2 XPS spectra of Ni2p and Mn2p for the samples

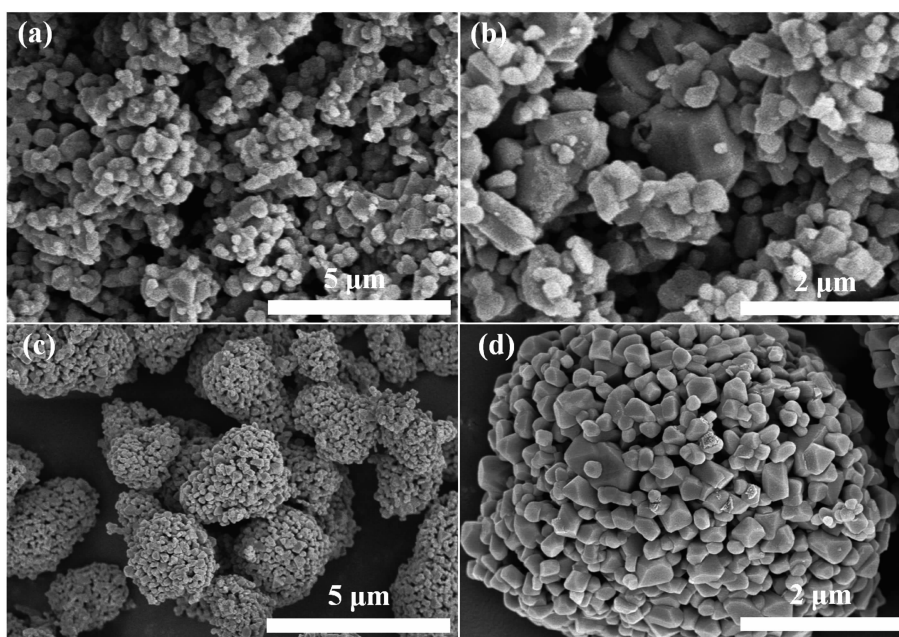


图 3 样品的 SEM 图: (a)(b) B-LNMO; (c)(d) P-LNMO
Fig.3 SEM images of the samples: (a) (b) B-LNMO; (c) (d) P-LNMO

一次颗粒径在 300 nm 左右的小颗粒组成的多孔微纳球形结构(图 3(c)(d)), 每个二次球形颗粒平均尺寸在 4 μm 左右。一些研究报道表明这种多孔微纳球形结构有利于材料电化学性能的提升, 因为这类微结构不仅可以为 Li⁺的扩散提供较短的扩散路径和较大的电解液-电极接触面积利于 Li⁺通过材料表面, 而且可以缓解 Li⁺在长期脱/嵌过程中产生的机械应力, 有利于晶体结构的完整、稳定^[25-26]。这种多孔微纳球形结构材料的形成机制是: 首先氨水(NH₃·H₂O)作为配位剂与过渡金属离子(Ni²⁺、Mn²⁺)配位形成配离子([M(NH₃)_n]²⁺, M=Ni、Mn), 然后与沉淀剂(Na₂CO₃)反应生成纳米级的 MCO₃(M=Ni、Mn)沉淀小颗粒, 为了降低反应体系的总能量, 这些纳米小颗粒会自发的

团聚, 同时配以高速搅拌(1 000 r·min⁻¹)的剪切力作用就会形成微球形结构, 以降低表面能。最后再通过高温热处理使反应物中的 CO₃²⁻和 CH₃COO⁻等以 CO₂ 和 H₂O 气体的形式分解, 并在材料中留下很多微气孔, 形成多孔的微球形结构。

图 4 为样品的选区电子衍射(SAED)图和 N₂ 吸附-脱附等温曲线。在图 4(a)和(c)中都能观察到 2 种不同的衍射晶斑, 为典型的富锂材料六方衍射图。由实线(亮斑点)连接而成的六边形是空间群为 $R\bar{3}m$ 的 α -NaFeO₂ 层状结构 LiMO₂(M=Ni, Mn)相, 虚线(暗斑点)连接而成的六边形为 Li₂MnO₃ 相(空间群 $C2/m$)的超晶格斑点, 在很多关于富锂材料的报道中都可以观察到这种现象^[7,27]。SAED 图也表明合成的材料都

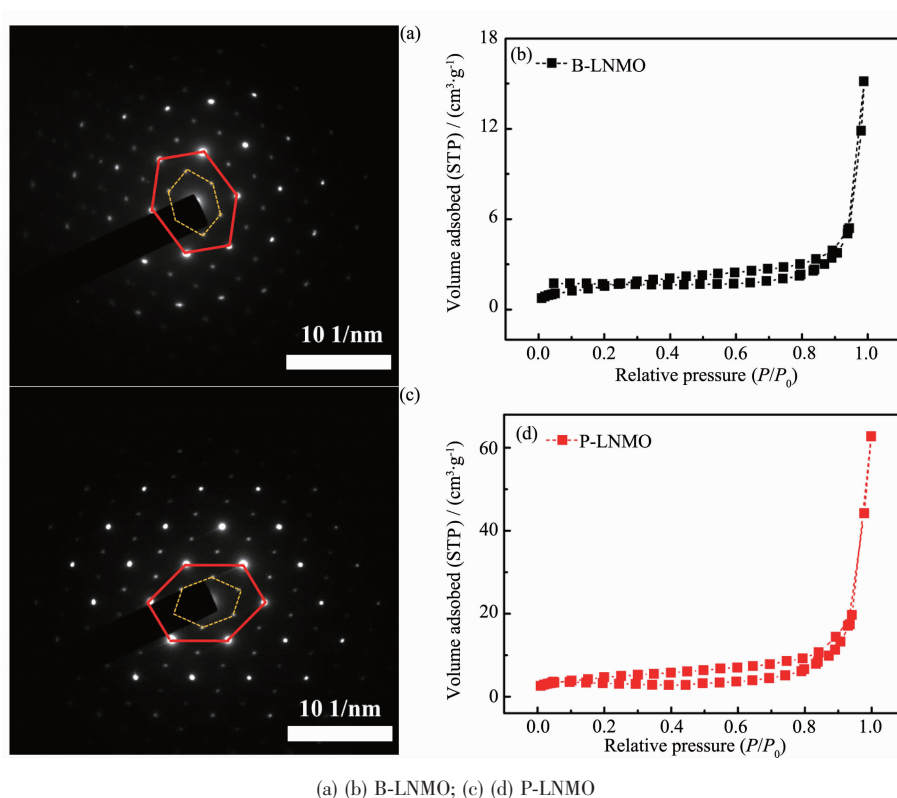


图 4 样品的 SAED 图(a, c)及 N_2 吸附-脱附等温曲线(b, d)
Fig.4 SAED images(a, c) and N_2 adsorption-desorption isotherm of the samples(b, d)

为单晶结构。图 4(b)和(d)分别为这两种材料的 N_2 吸附-脱附等温曲线, 可发现均显示为典型的不可逆 IV 型吸附和 H3 滞后环^[28-29]。B-LNMO 和 P-LNMO 样品的比表面积分别为: 4 和 $13 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。这种二次颗粒微纳多孔球结构有助于电解液在材料一次颗粒间的渗透, 而较大的比表面积也可以提供更大的材料与电解液接触面积, 缩短离子/电子传输路径, 减少反应阻力, 反应活性高, 从而提高材料的电化学性能。

图 5(a)为样品在 2.0~4.8 V 下的倍率循环性能图。由图可发现 P-LNMO 样品的倍率循环性能和放电比容量都比 B-LNMO 样品要好, 在 0.1C~10C 时, 其放电比容量分别为: 266、254、235、205、186、149 和 $107 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 相比于 B-LNMO 样品的放电比容量(260、237、202、181、149、111 和 $70 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)有较大的提升。为了更加直观比较两材料的倍率性能, 图 5(b)给出了样品在不同倍率下的容量保持率, 可发现 P-LNMO 样品的容量保持率一直相对较高。P-LNMO 样品倍率性能显著提升的原因可主要归结于其优异的微观几何形态。在多孔微纳球结构中, 一次纳米小颗粒可增大电解液/电极之间的接触面积, 反应活性高, 且离子/电子传输路径短; 二次颗粒微纳

多孔结构有助于电解液在材料一次颗粒间的渗透, 纳米孔也可作为纳米反应器, 可有效缓解大倍率快速充放电过程中由于晶格体积变化所产生的机械应力, 起到稳定晶体结构的作用。图 5(c)和(d)分别为这两种材料在不同倍率下的充放电曲线图, 可发现随着倍率的增加, 放电曲线逐渐变短、电压平台降低。相比于 B-LNMO 样品, P-LNMO 样品的放电电压平台衰减较小, 说明该电极材料的极化现象相对来说不严重, 其原因可归结于 P-LNMO 材料具有更加完善的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构, 更低的 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 阳离子混排和较大的 Li 层间距(XRD 分析, 图 1), 可以承受更大的电流密度而不破坏层状主体结构的完整性, 不易发生不可逆相转变(层状相 $\rightarrow$ 尖晶石相)^[7-8], 引起电压平台的衰减。综合上述比较分析, 可证实微纳结构材料的独特几何结构可使材料的晶体结构更加稳定, 显著提升材料的电化学性能。

图 6(a)、(b)为材料在 2.0~4.8 V, 0.5C 下的循环性能测试。在循环 100 次后, P-LNMO 样品的放电比容量为 $217 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率为 94%, 表现出优异的循环稳定性。而 B-LNMO 样品在首次的放电比容量为 $203 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 100 次后仅为 $167 \text{ mAh} \cdot$

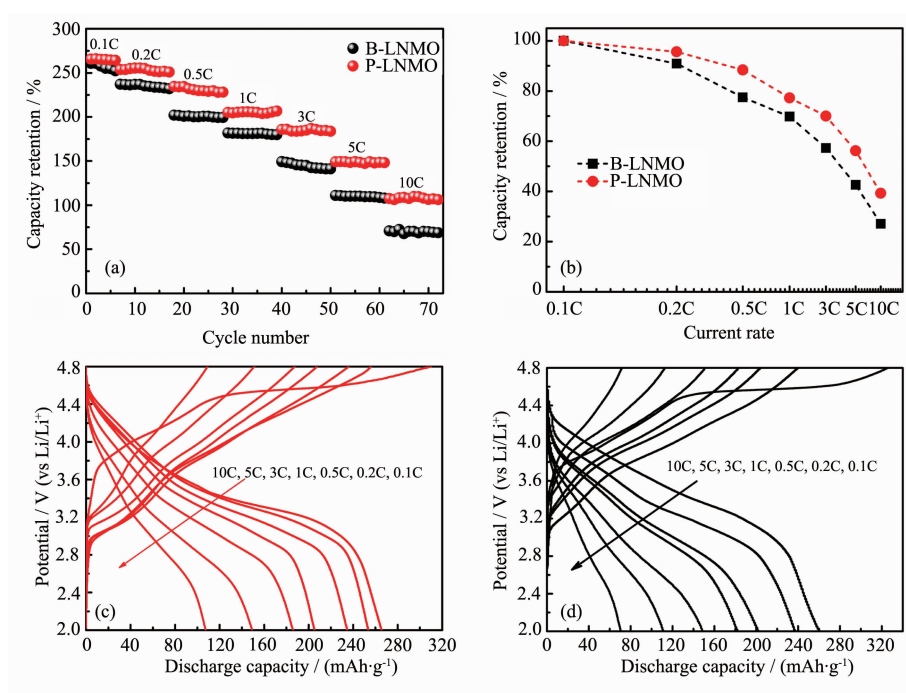
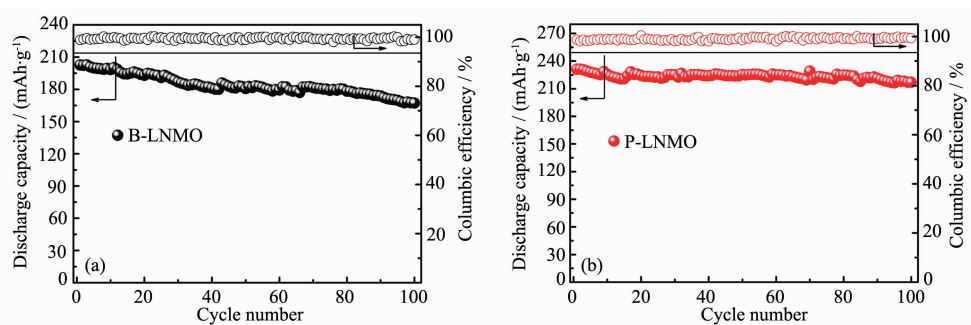


图 5 (a)样品在 2.0~4.8 V 的倍率循环性能图;(b)不同倍率下的容量保持率;不同倍率下的充放电曲线图;
(c)P-LNMO,(d) B-LNMO

Fig.5 (a) Rate capability of the samples between 2.0 and 4.8 V; (b) Capacity retention at different rates;
Charge/discharge curves at different rates: (c) P-LNMO, (d) B-LNMO



(a) P-LNMO; (b) B-LNMO

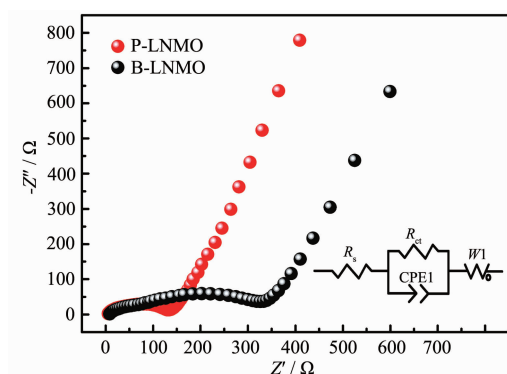
图 6 样品在 2.0~4.8 V,0.5C 时的循环稳定性

Fig.6 Cycling performance of the samples between 2.0 and 4.8 V at 0.5C

g^{-1} (容量保持率为 83%)。P-LNMO 材料优异的循环稳定性可归因于其二次微纳多孔球形结构,因为在反复的充放电过程中,微纳结构可以更有效地缓冲体积变化产生的机械应力,保持纳米晶体结构单元稳定,保证电极中连续的离子和电子传输通道。另外,2 个样品的每次电化学循环库伦效率都是接近 100%,说明两电极材料的可逆性较好。

采用电化学阻抗图谱(EIS)来研究 2 个样品电化

学性能差异的原因,所有测试的电池都经过了图 6 的循环性能测试。Nyquist 曲线和经 Zview 软件拟合的等效电路图(内嵌图)如图 7 所示。由图可发现,样品的阻抗谱都由高频区的一个半圆和低频区的一条斜线组成。在高频区阻抗谱与 Z' 轴的截距表示电池的固有阻抗(R_s)。半圆代表电极材料和电解液之间的界面阻抗(R_{ct}),反映 Li^+ 界面反应的难易程度,越小则反应越易进行。斜线为 Warburg 阻抗(W_t),表示 Li^+ 在



Inset: equivalent circuit

图 7 样品的 EIS 图谱

Fig.7 EIS plots of the P-LNMO and B-LNMO electrodes

固相材料中的扩散阻力^[30-31]。通过对比 2 个样品高频区半圆的直径可发现 P-LNMO 样品的 R_{ct} 值比 B-LNMO 样品要小,表明 Li^+ 在界面的动力学扩散速率较大,从而倍率性能优异,这与 P-LNMO 样品的多孔微纳结构密切相关,因为样品的一次纳米颗粒粒径小,可缩短离子/电子传输路径,提高反应速率;且二次颗粒微纳多孔球结构可提供更大的电解液-电极材料接触面积,有助于电解液在材料一次颗粒间的渗透,提供更多 Li^+ 活性位点,反应活性高。

3 结 论

采用碳酸盐共沉淀法和燃烧法相结合,制备了平均颗粒尺寸大约 $4\text{ }\mu\text{m}$, 比表面积 $13\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的均匀多孔微纳球形结构 $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 富锂正极材料,并对其颗粒形貌、晶体结构和电化学性能进行了系统研究。结果表明,这种独特的几何形态能够稳定材料的晶体结构,显著提升电化学性能。在 $2.0 \sim 4.8\text{ V}$, 10C 时的放电比容量还能达到 $107\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; 在 0.5C 下循环 100 次后,放电比容量仍为 $217\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (容量保持率为 94%)。此外,电化学阻抗谱(EIS)的结果也表明该材料在长循环之后还能保持较小的界面电荷转移阻抗(R_{ct})。该方法工艺简单、效率高,在高倍率下具有较好的电化学性能,且该多孔微球也适用于电极材料对结构的需求。因此,该合成路线可以为制备电化学性能优异的富锂材料提供一种较新的思路。

参考文献:

[1] Manthiram A, Murugan A V, Sarkar A, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2008**,**1**(6):621-638

[2] Goodenough J B, Kim Y. *Chem. Mater.*, **2010**,**22** (3):587-603
 [3] Yu H C, Ling C, Bhattacharya J, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2014**,**7**(5):1760-1768
 [4] Xu G, Li J, Xue Q, et al. *J. Power Sources*, **2014**,**248**:894-899
 [5] Fu F, Deng Y P, Shen C H, et al. *Electrochem. Commun.*, **2014**,**44**:54-58
 [6] Lin J, Mu D, Jin Y, et al. *J. Power Sources*, **2013**,**230**(10):76-80
 [7] Mohanty D, Kalnaus S, Meisner R A, et al. *J. Power Sources*, **2013**,**229**(9):239-248
 [8] Xu B, Fell C R, Chi M, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2011**,**4** (6):2223-2233
 [9] Deng H, Belharouak I, Sun Y K, et al. *J. Mater. Chem.*, **2009**, **19**(26):4510-4516
 [10] GAO Yuan (高媛), LAI Qiong-Yu (赖琼钰), WEI Ni-Ni (韦妮妮), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2005**,**21**(5):778-782
 [11] Park J H, Lim J, Yoon J, et al. *Dalton Trans.*, **2012**,**41**(10):3053-3059
 [12] Dianat A, Seriani N, Bobeth M, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**,**1**(32):9273-9280
 [13] Song B, Lai M O, Lu L. *Electrochim. Acta*, **2012**,**80**:187-195
 [14] Jung Y S, Cavanagh A S, Yan Y, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2011**,**158**(12):A1298-A1302
 [15] Gallagher K G, Kang S H, Park S U, et al. *J. Power Sources*, **2011**,**196**(22):9702-9707
 [16] WANG Xu-Yang (王旭阳), YE Xue-Hai (叶学海), ZHI Xiao-Ke (郅晓科), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2013**,**29**(4):774-778
 [17] YIN Yan-Ping (尹艳萍), LU Hua-Quan (卢华权), WANG Zhong (王忠), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2015**,**31**(10):1966-1970
 [18] Bai J, Li X, Liu G, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2014**,**24**(20):3012-3020
 [19] Thackeray M M, Kang S H, Johnson C S, et al. *J. Mater. Chem.*, **2007**,**17**(30):3112-3125
 [20] Kang K, Meng Y S, Bre' ger J, et al. *Science*, **2006**,**311** (5763):977-980
 [21] Huang Z D, Liu X M, Oh S W, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**, **21**(29):10777-10784
 [22] Zhang X Y, Jiang W J, Mauger A, et al. *J. Power Sources*, **2010**,**195**:1292-1301
 [23] Fu Q, Du F, Bian X, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014**,**2**(20):7555-7562
 [24] Noh H J, Chen Z, Yoon C S, et al. *Chem. Mater.*, **2013**,**25**

- (10):2109-2115
- [25]Li J, Xiong S, Li X, et al. *Nanoscale*, **2013**,**5**(5):2045-2054
- [26]Li J, Xiong S, Liu Y, et al. *Nano Energy*, **2013**,**2**(6):1249-1260
- [27]Shen C H, Wang Q, Fu F, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**,**6**(8):5516-5524
- [28]Wang F X, Xiao S Y, Chang Z. *Chem. Commun.*, **2013**,**49**(80):9209-9211
- [29]Zhang X J, Shi W H, Zhu J X, et al. *Nano Res.*, **2010**,**3**(9):643-652
- [30]Li Q, Li G, Fu C, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**,**6**(13):10330-10341
- [31]Wang S, Wu Y, Li Y, et al. *Electrochim. Acta*, **2014**,**133**(7):100-106