

## 非原位拉曼光谱区分富锂层状氧化物的集成结构： 一种预测 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 活化程度的有效方法

陈丹丹<sup>1</sup> 李广社<sup>1</sup> 范建明<sup>2</sup> 李保云<sup>1</sup> 张 丹<sup>1</sup> 冯 涛<sup>1</sup> 李国华<sup>2</sup> 李莉萍<sup>\*,1</sup>

(<sup>1</sup> 吉林大学, 无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130012)

(<sup>2</sup> 中国科学院福建物质结构研究所, 结构化学国家重点实验室, 福州 350002)

**摘要:** 采用 5 种方法, 即溶胶-凝胶法、高温固相法、共沉淀法、水热法和溶剂热法合成了富锂材料  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 。拉曼光谱研究发现共沉淀法制备的样品是固溶体结构, 而其他 4 个样品是以不同尺度共生形成的复合物结构。电化学性能测试结果表明这 5 个富锂材料性能存在明显差异, 尤其是在首次充电过程中 5 个样品位于 4.5 V 以上由  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  组分活化所贡献的容量明显不同, 共沉淀法制备的具有固溶体结构的样品中由  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  组分活化贡献的容量最多。由此我们建立起电化学性能与两相集成方式的联系, 不同的集成方式使得  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  组分活化所贡献的容量不同, 进而影响了最终的电化学性能。

**关键词:** 锂离子电池; 富锂正极材料; 拉曼光谱; 活化程度

中图分类号: O646 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2018)04-0703-09

DOI: 10.11862/CJIC.2018.093

## Differentiating the Integrated Structure from Lithium Rich Layer Oxide by *ex situ* Raman Spectroscopy: an Effective Method to Predict the Activation of $\text{Li}_2\text{MnO}_3$

CHEN Dan-Dan<sup>1</sup> LI Guang-She<sup>1</sup> FAN Jian-Ming<sup>2</sup> LI Bao-Yun<sup>1</sup>

ZHANG Dan<sup>1</sup> FENG Tao<sup>1</sup> LI Guo-Hua<sup>2</sup> LI Li-Ping<sup>1,\*</sup>

(<sup>1</sup>State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

(<sup>2</sup>State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the  
Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China)

**Abstract:** The  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$  cathode was prepared by five synthesis routes: sol-gel, high temperature solid, coprecipitation, hydrothermal and solvothermal method. The analysis of Raman spectrum shows that the coprecipitation sample is solid solution structure, while the other four samples are composite structures formed at different scales. The results of electrochemical tests for as-prepared samples show obviously different performance, especially the capacity from the activation of  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  during the first charging process (>4.5 V). The coprecipitation sample with solid solution structure shows the highest capacity from the activation of  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . Therefore, we can establish the connection between electrochemical performance and two-phase integration modes. Different integration modes affect the activation capacity of  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , leading to different electrochemical properties.

**Keywords:** lithium ion battery; Li-rich cathode material; Raman spectroscopy; activation degree

收稿日期: 2017-11-14。收修改稿日期: 2018-01-25。

国家自然科学基金(No.21025104, 21271171, 91022018)资助项目。

\*通信联系人。E-mail: lipingli@jlu.edu.cn

## 0 引言

锂离子电池因具有高的能量密度、良好的循环性能、环境友好等优点而被广泛应用于便携电子设备和电动汽车领域<sup>[1-4]</sup>。而正极材料是限制锂离子电池容量和能量密度的瓶颈所在<sup>[5]</sup>。众多研究者致力于寻找高容量、高安全性和低成本的正极材料来替代目前主要的商业化  $\text{LiCoO}_2$  材料<sup>[6-11]</sup>。富锂层状氧化物在首次充电过程中电压达到 4.5 V 以上时,  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  组分发生电化学活化贡献容量, 从而使富锂材料显示出很高的容量( $>250 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ )<sup>[12-14]</sup>。同时, 富锂材料因富含低成本的锰元素、安全性高等特点, 被认为是最有前景的下一代锂离子电池正极材料<sup>[15-16]</sup>。然而, 一些内在因素制约着富锂材料的容量和循环性能, 进而制约着其商业化的发展。

一方面, 由于  $\text{Li}^+$  的半径与  $\text{Ni}^{2+}$  的半径相近, 材料中普遍存在  $\text{Li}/\text{Ni}$  混占现象<sup>[17]</sup>。Zhang 等<sup>[18]</sup>发现采用不同原料合成的同组分富锂材料中  $\text{Li}/\text{Ni}$  混占程度存在差异。Zheng 等<sup>[19]</sup>深入探究了  $\text{Li}/\text{Ni}$  混占对不同组分的层状材料热稳定性的影响。另一方面, 在首次充放电过程中,  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  组分在 4.5 V 以上的活化充分与否直接影响富锂材料平台区容量的贡献,  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  的活化情况与富锂材料的两相集成方式有关。上述 2 方面的问题通常来源于合成条件的影响, 不同的合成条件影响富锂材料的晶型、晶粒尺寸、相纯度、形貌、比表面积等方面, 使得富锂材料的电化学性能与其对应的合成方法密切相关<sup>[20-21]</sup>。

富锂材料的两相集成方式目前公认的结论有 2 个, 即分别用  $\text{Li}_{1+(x/(2+x))}\text{M}_{1-(x/(2+x))}\text{O}_2$  ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cr}$  等) 表示的固溶体结构和  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$  ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cr}$  等) 表示的复合物结构, 从结构角度分析, 固溶体结构的富锂材料源于  $\text{Li}^+$  在晶格中有序排列, 不同种类的过渡金属离子随机地出现在晶格中的过渡金属位上<sup>[22]</sup>。复合物结构的富锂材料首先由 Thackeray 等<sup>[23-25]</sup>提出, 并指出富锂材料由空间上有序分布的  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  域和无序分布的  $\text{LiMO}_2$  域组成。根据两组分域的大小我们将复合物分为纳米复合物和非纳米复合物。在富锂材料两相集成方式与性能的关系的探究中, Gu 等<sup>[26]</sup>发现复合结构的  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$  晶粒表面和晶界处富镍而内部富锰的现象, 即存在元素偏析现象。相比于在原子水平上均匀分布的固溶体结构的富锂材料, 复合物结构的富锂材料多了晶粒、晶界和元素偏析这些因素的

限制, 这对于材料的电化学性能来说是不利的。此外, McCalla 和 Li 等<sup>[27-28]</sup>通过结合电化学性能数据和 XRD 数据分析发现单相的固溶体结构的材料不具备纳米复合物材料对电化学性能带来的不利影响。Tang 等<sup>[29]</sup>通过结合扫描透射电子显微镜和电化学性能分析发现在复合物结构的富锂材料内存在  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  域富集现象, 使得材料在电化学循环过程中更不容易被活化而表现出差的电化学性能, 即当富锂材料以固溶体结构存在或  $\text{Li}_2\text{MO}_3$  分离域的尺寸越小, 在有限的充电过程中, 材料活化的越充分, 在 4.5 V 左右的电压平台越长, 贡献的容量越多。目前探究富锂材料两相集成方式所采用的方法通常是高端的电镜技术, 理论计算等难实现、难分析的技术表征手段 (如高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF/STEM&D-STEM)、魔角旋转核磁共振(MAS NMR)、X 射线吸收光谱(XAS)等) 和工艺复杂的电化学性能测试, 而采用简单易行的方法探究富锂材料的两相集成方式, 并将之与电化学性能相联系的研究十分缺乏。

基于此, 我们采用 5 种方法, 即溶胶-凝胶法、高温固相法、共沉淀法、水热法和溶剂热法合成了富锂锰基正极材料  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 。使用扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线粉末衍射(XRD)对 5 个样品的形貌和体相结构进行了表征。更重要的是, 我们采用非原位拉曼光谱对 5 个样品进行测试, 并与文献中的  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  和  $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$  的拉曼光谱对比来分析样品的局部结构, 通过着重分析 5 个样品在  $488 \text{ cm}^{-1}$  左右( $\nu_1$ )和  $600 \text{ cm}^{-1}$  左右( $\nu_2$ )的拉曼峰确定两相集成方式。结合电化学性能测试结果, 尤其是首次充电过程中由  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  活化贡献容量的多少来进一步探究材料的集成结构与电化学性能之间的联系。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与样品制备

本工作使用的试剂包括  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (纯度 95%)、 $\text{LiAc} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (纯度 99%)、 $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (纯度 98%)、 $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (纯度 99%)、一水合柠檬酸(纯度 99.5%)、 $\text{NaOH}$  (片状, 纯度 96%)、尿素(纯度 99%)。

采用 5 种合成方法, 即溶胶-凝胶法、高温固相法、共沉淀法、水热法和溶剂热法合成  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$  正极材料。

#### (1) 溶胶-凝胶法

所采取的溶胶-凝胶法属溶胶-凝胶机制中的

配合物型。 $\text{LiAc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  按照  $n_{\text{Li}}:n_{\text{Mn}}:n_{\text{Ni}}=6:3:1$  溶于 200 mL 去离子水中,柠檬酸作为配位剂,浓氨水调节溶液 pH 值在 7~8 之间得到金属离子配合物溶胶,置于 80 °C 的水浴中蒸干形成金属离子配合物凝胶。得到的凝胶于 180 °C 的烘箱中发泡一夜并充分研磨后置于马弗炉中 500 °C 保温 5 h,再于 900 °C 下反应 12 h。得到的样品记为 SG。

## (2) 高温固相法

以金属乙酸盐为原料,按照化学计量比投料并充分研磨混合均匀后置于马弗炉内 500 °C 热处理 6 h 后取出进行二次研磨,二次研磨后的粉体置于马弗炉内 900 °C 煅烧 12 h,得到的样品记为 HS。

## (3) 共沉淀法

以过渡金属硫酸盐为原料,先按化学计量比将过渡金属硫酸盐溶于去离子水中,配成体积为 100 mL 的溶液 A。再配制 20 mL  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaOH 溶液与 10 mL 浓氨水溶于 70 mL 去离子水中配成等体积的溶液 B。溶液 A 与溶液 B 在 Ar 气氛下,同时滴加进反应容器进行共沉淀反应,滴加速率为  $1 \text{ drop} \cdot \text{s}^{-1}$ 。滴加完毕后搅拌一夜令其沉淀完全,抽滤,用去离子水洗涤除去残留的  $\text{Na}^+$  等杂质元素后于 80 °C 烘箱中烘干得到前驱体,将其与锂源混合,研磨均匀于 900 °C 马弗炉中煅烧反应 12 h,得到的样品记为 CP。

## (4) 水热法

以过渡金属乙酸盐和尿素为原料,按照过渡金属与尿素的物质的量比为 1:2 投料于 100 mL 反应釜内,加入 60 mL 去离子水配成均一澄清的溶液,置于 180 °C 烘箱中反应 15 h 后,对产物抽滤,洗涤,烘干,得到前驱体。将前驱体与锂源混合,充分研磨后于马弗炉内 900 °C 煅烧 12 h,得到的样品记为 HT。

## (5) 溶剂热法

以过渡金属乙酸盐和尿素为原料,按照过渡金属与尿素的物质的量比为 1:1.2 投料于 100 mL 反应釜中,以 20 mL 无水乙醇与 40 mL 去离子水的混合溶液作为反应介质配成澄清均一的溶液,于 200 °C 烘箱中反应 36 h,对反应产物抽滤,洗涤,烘干,得到前驱体。将前驱体与锂源充分研磨混合均匀于 900 °C 马弗炉内反应 12 h,得到的样品记为 ST。

## 1.2 样品表征

X 射线衍射(XRD)测试采用日本 Rigaku 公司

MiniFlex600 型 X 射线衍射仪,  $\text{Cu K}\alpha$  射线( $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ ),管电流 15 mA,管电压 40 kV,扫描范围  $10^\circ \sim 80^\circ$ ,扫描速度  $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ ,步长  $0.02^\circ$ ,光谱纯 KCl 作为内标进行衍射峰位的校正;样品形貌观察采用日本 JEOL 公司的 JSM-6700 型场发射扫描电子显微镜(SEM),加速电压为 10 kV,分辨率为  $1 \mu\text{m}$ ;采用法国 Jobin Yvon 公司的 JY-HR800 型激光拉曼光谱仪对样品进行拉曼光谱测试,激发波长为 532 nm,测试的波数范围为  $200 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ ;采用法国 Jobin Yvon 公司的 Ultima 2 型电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)对样品中的元素组成进行分析。

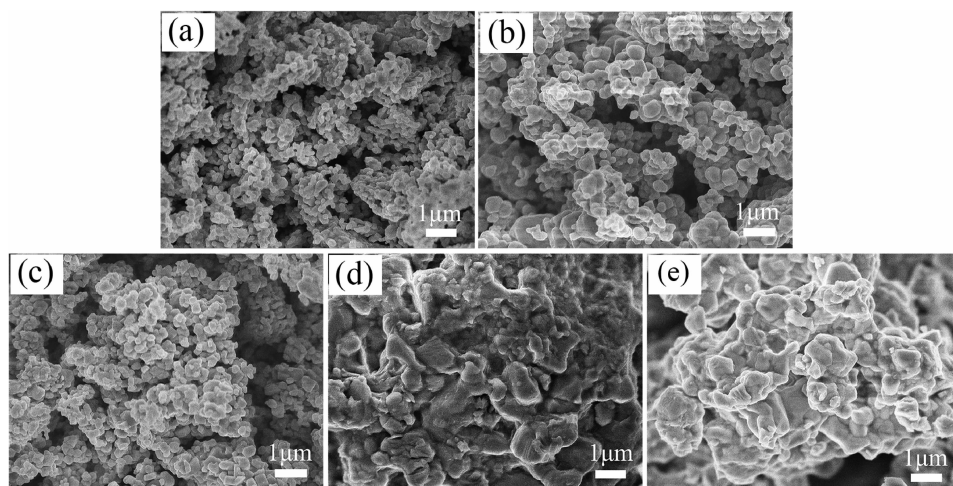
## 1.3 电池组装与性能测试

将合成的电极材料、导电碳黑和 PVDF 以质量比 8:1:1 与一定量 N-甲基吡咯烷酮溶剂混合制成浆料均匀地涂在铝箔上,于 100 °C 真空烘箱烘干 12 h,活性物质质量为 2~2.5 mg。以金属锂片为对电极,  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6/(\text{碳酸乙烯酯}+\text{碳酸二甲酯}+\text{碳酸甲乙酯})(\text{LiPF}_6/(\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC}))(V_{\text{EC}}:V_{\text{DMC}}:V_{\text{EMC}}=1:1:1)$  为电解液,聚丙烯材料为隔膜,在充满氩气的手套箱内组装成 2025 型扣式电池。在深圳新威尔电子有限公司 Neware 测试系统上进行电化学性能测试,充放电测试的电压区间为 2.0~4.8 V。

## 2 结果与讨论

图 1 为 5 个样品的扫描电镜(SEM)图,可以看出 5 个样品形貌类似,都是不规则的颗粒,存在部分团聚现象,样品 HT 和 ST 较其他 3 个样品团聚的更严重一些。样品 SG、HS 和 CP 尺寸较小,约为 100~400 nm,样品 HT 和 ST 的颗粒粒径分布散乱,在 100 nm 到  $1 \mu\text{m}$  之间都有所分布。因 5 个样品形貌相近,均为无规则颗粒,因此形貌不是影响电化学性能的主要因素。

图 2 为 5 个富锂材料的 X 射线衍射(XRD)图,可以明显地看出 5 种方法所合成的样品均具有典型的六方晶系(空间群为  $R\bar{3}m$ )层状结构<sup>[30]</sup>。在  $38^\circ$  和  $65^\circ$  左右分别对应(006)和(012)、(018)和(110)两对清晰可见的劈裂峰,是层状材料的特征衍射峰<sup>[4]</sup>。在  $20^\circ \sim 25^\circ$  之间存在一些微弱的衍射峰与单斜晶系  $C2/m$  空间群的超晶格结构密切相关,这是由过渡金属层中独特的  $\text{LiMn}_6$  有序结构贡献的<sup>[31]</sup>。从图 2 中给出的  $20^\circ \sim 25^\circ$  的 XRD 放大图我们可以看出,归属于  $C2/m$  空间群的 3 个晶面(020)、(110)和( $\bar{1}10$ )的



(a) SG; (b) HS; (c) CP; (d) HT; (e) ST

图 1 样品的 SEM 图

Fig.1 SEM images of as-prepared samples

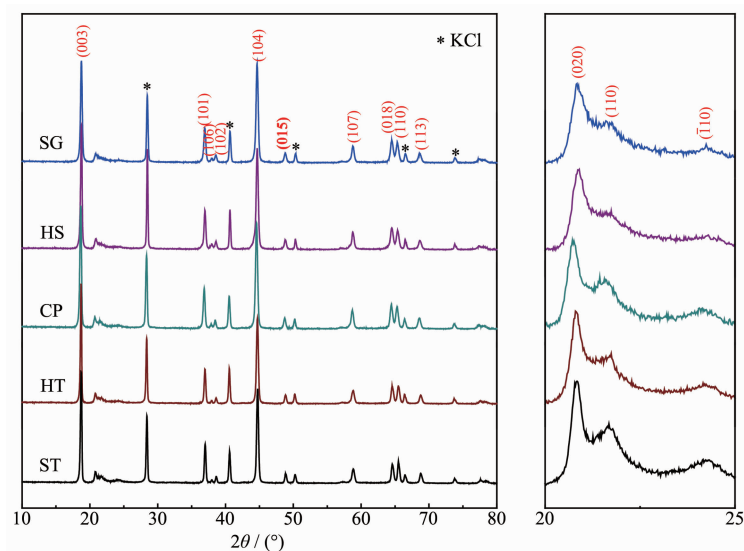


图 2 样品的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of as-prepared samples

衍射峰强度随着合成方法的不同而不同。表 1 给出了 XRD 精修拟合的结构参数,  $c/a$  值可以代表三方畸变的程度, 当  $c/a$  大于 4.899 时证明材料中的阳离子高度有序<sup>[20]</sup>, 5 个样品的  $c/a$  值相近, 具有相近的阳离子有序结构。Li/Ni disordering 代表 Li/Ni 混占程度, 5 个样品的 Li/Ni 混占程度相近。同时, 5 个样品的 XRD 拟合误差  $R_w$ 、 $R_p$  和  $\chi^2$  相近, 故 5 个富锂样品的体相结构基本相同, 不存在明显差别。

样品整体的晶体结构信息可通过多种衍射方法来获得, 但是针对关系到富锂材料电化学性能的过渡金属离子周围的局部结构采用拉曼光谱来分析更加地简单高效<sup>[32-34]</sup>。图 3(a)是样品的拉曼光谱

图, 图 3 (b) 是从文献中引用的  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  及  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  的拉曼光谱图<sup>[35-36]</sup>, 对比二者旨在找到 5 个同组分的富锂样品在局部结构上的区别。 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  具有  $A_g$  (621、574、442、252  $\text{cm}^{-1}$ ) 和  $B_g$  (502、422、377、330  $\text{cm}^{-1}$ ) 8 个拉曼振动模式<sup>[35]</sup>。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  具有 2 个拉曼振动模式, 分别为 600  $\text{cm}^{-1}$  的  $A_{1g}$  振动模和 500  $\text{cm}^{-1}$  左右以宽峰形式存在的  $E_g$  振动模<sup>[36-38]</sup>。由于富锂材料在结构上存在争议, 在分析 5 个样品的拉曼光谱时做出如下假设, 即富锂材料的拉曼光谱是由各组分的局部组分相叠加的结果。 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  和  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  的拉曼光谱发生叠加作用的区域在 450~700  $\text{cm}^{-1}$  之间。小于 450  $\text{cm}^{-1}$  部分的拉曼振动

表 1 样品精修后的结构参数

Table 1 Structural parameters for all samples refined by GSAS software

| Sample | $c/a$    | Li/Ni disordering | $R_{\text{wp}}$ | $R_p$ | $\chi^2$ |
|--------|----------|-------------------|-----------------|-------|----------|
| SG     | 4.983(6) | 6.40%             | 6.93%           | 5.04% | 3.88     |
| HS     | 4.988(0) | 5.97%             | 6.83%           | 5.02% | 4.24     |
| CP     | 4.984(6) | 7.38%             | 7.18%           | 5.38% | 4.18     |
| HT     | 4.991(0) | 5.29%             | 7.50%           | 5.17% | 4.66     |
| ST     | 4.990(1) | 6.00%             | 8.63%           | 6.07% | 6.58     |

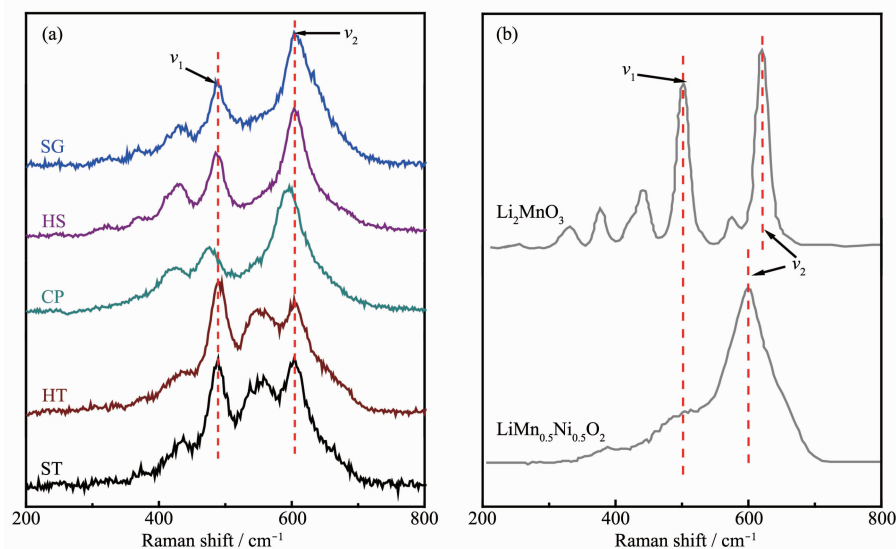


图 3 (a) 5 个样品的拉曼光谱图; (b)  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  和  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  的拉曼光谱<sup>[35-36]</sup>

Fig.3 Raman spectra of as-prepared samples (a),  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  and  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  (b)

全部来自  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  组分,这也是富锂材料相比于  $\text{LiMO}_2(\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni})$  的特征峰。样品 SG、HS、HT 和 ST 小于  $450 \text{ cm}^{-1}$  的几个峰很明显,由此说明材料中存在类似于  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  的局部对称性。然而样品 CP 除了  $425 \text{ cm}^{-1}$  存在一个比较弱的峰之外,其他的峰并不明显,证明样品 CP 中并不存在明显的  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  域。根据峰位置分析 5 个样品在  $488 \text{ cm}^{-1}$  左右( $\nu_1$ )和  $600 \text{ cm}^{-1}$  左右( $\nu_2$ )的拉曼峰由  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  和  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  共同贡献。 $\nu_1$  峰是由  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  的  $B_g(502 \text{ cm}^{-1})$  和  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  的  $E_g(503 \text{ cm}^{-1})$  共同贡献。 $\nu_2$  峰是由  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  的  $A_g(621 \text{ cm}^{-1})$  和  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  的  $A_{1g}(600 \text{ cm}^{-1})$  共同贡献。表 2 给出了 5 个样品 2 个拉曼峰  $\nu_1$  和  $\nu_2$  的具体参数。

五个样品的  $\nu_1$  峰相较于  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  的  $B_g(502 \text{ cm}^{-1})$  和  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  的  $E_g(503 \text{ cm}^{-1})$  均向低波数方向移动,这是因为  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  的  $B_g(502 \text{ cm}^{-1})$  和  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  的  $E_g(503 \text{ cm}^{-1})$  相重合,由于二者峰形差别较大使得  $\nu_1$  峰位发生明显的移动,但我们发现样品 CP 移动的幅度要比其他 4 个样品大一些。样品 SG、

HS、HT 和 ST 的  $\nu_2$  峰相较于  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  的  $A_{1g}$  振动模式轻微地向高波数方向移动,即向着  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  的  $A_g$  振动模方向移动,这是材料中存在的  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  域造成的,是两者相互叠加的结果,而两组分叠加并不能解释样品 CP 的  $\nu_1$  峰向低波数方向移动这种情况。最值得注意的是在  $550\sim 575 \text{ cm}^{-1}$  处的拉曼振动,此处的振动峰来源于  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  的  $A_g(574 \text{ cm}^{-1})$ 。可以明显地看到在样品 SG、HS、CP 中此处的拉曼峰强度较弱,峰形不明显,与  $\nu_2$  峰以类似于肩峰的形式存在。而样品 HT 和 ST 在此处的拉曼振动峰比较尖锐,具有明显的峰形,与  $\nu_2$  峰以类似于劈裂峰的形式存在。我们可以看到  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  的  $A_g(574 \text{ cm}^{-1})$  就很明显和尖锐,由此可以说明,样品 HT 和 ST 中存在较大的  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  域。比较 5 个样品  $\nu_2$  和  $\nu_1$  的峰强度  $I_{\nu_2}/I_{\nu_1}$ , 样品 SG 和 HS 的  $I_{\nu_2}/I_{\nu_1}$  相近,且均与  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  接近,样品 HT 和 ST 的  $I_{\nu_2}/I_{\nu_1}$  相近,并靠近  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  的  $I_{\nu_2}/I_{\nu_1}$ 。而样品 CP 与其他样品显著不同,其  $I_{\nu_2}/I_{\nu_1}$  要比  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  和  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  的都要

表 2 样品的特征拉曼振动峰相关数据  
Table 2 Raman band data for all samples

| Sample                                       | $\nu_1$                        |               | $\nu_2$                        |               | $I_2/I_1$ |
|----------------------------------------------|--------------------------------|---------------|--------------------------------|---------------|-----------|
|                                              | Raman shift / $\text{cm}^{-1}$ | $I_{\nu_1}^a$ | Raman shift / $\text{cm}^{-1}$ | $I_{\nu_2}^a$ |           |
| SG                                           | 488                            | 953           | 604                            | 1 361         | 1.43      |
| HS                                           | 487                            | 1 982         | 603                            | 2 815         | 1.42      |
| CP                                           | 476                            | 1 341         | 595                            | 2 210         | 1.65      |
| HT                                           | 491                            | 1 445         | 603                            | 1 290         | 0.89      |
| ST                                           | 488                            | 768           | 604                            | 770           | 1.00      |
| $\text{Li}_2\text{MnO}_3$                    | 502                            | 4 479         | 621                            | 5 292         | 1.18      |
| $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ | 503                            | 6 770         | 600                            | 9 580         | 1.42      |

<sup>a</sup> $I$  is the intensity of peak.

大很多。综上所述,采用由  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  和  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  共同贡献的假设并不能得到很好的解释样品 CP 的拉曼谱图,所以样品 CP 很有可能是以固溶体结构存在的;样品 HT 和 ST 的拉曼振动峰高度表现出了  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  的振动特征,二者可能是以复合物结构存在;样品 SG 和 HS 的拉曼光谱介于上述 2 种类型之间,即以  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  和  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  共生的纳米复合结构存在。

通过结合前人的工作探究和本文中我们通过拉曼光谱分析得到的 5 个富锂样品的两相集成方式信息,我们预测具有固溶体结构的样品 CP 电化学性能可能最优,其次是具有纳米复合物结构的样品 SG 和 HS,而具有非纳米复合物结构的样品 HT 和 ST 的电化学性能有可能最差。

采用 ICP-AES 对样品的 Li、Mn、Ni 元素组成进行分析,在相同金属投料比的条件下,采用不同方法合成的样品中,金属元素组成相近。5 个样品均于室温条件下 2.0~4.8 V(vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) 的电压范围内进行

恒电流充放电的电化学性能测试。图 4(a)为 5 个样品在  $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  下的首次充放电曲线。样品 SG、HS 和 CP 具有相似的首次充放电曲线,即在首次充电过程中存在明显的 2 个阶段,第一个阶段是位于 3.8~4.5 V 的斜坡区域,这是由  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  中  $\text{Li}^+$  脱出伴随着  $\text{Ni}^{2+}$  被氧化成  $\text{Ni}^{4+}$  所贡献的。第 2 个阶段为位于 4.5 V 左右的电压平台,这部分容量来源于  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  活化,脱出  $\text{Li}_2\text{O}$  而形成类  $\text{MnO}_2$  相<sup>[18]</sup>。样品 HT 和 ST 的首次充放电曲线明显不同于样品 SG、HS 和 CP,其由  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  活化贡献的容量平台很短,几乎看不到。表 3 给出了 5 个样品各个阶段理论充电比容量和在  $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  下实际充电比容量及二者之间的差值。对比 5 个样品的斜坡区域,发现样品 HT 和 ST 的  $\Delta C_{\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2}$  最大,其后依次是样品 CP、HS 和 SG。而样品 SG 和 HS 的在这一阶段的实际充电比容量要高于理论充电比容量,这种情况的出现源于多种因素的叠加,如组分的细微差异、测试系统误差,活性物质测量带来的误差都会造成实际值

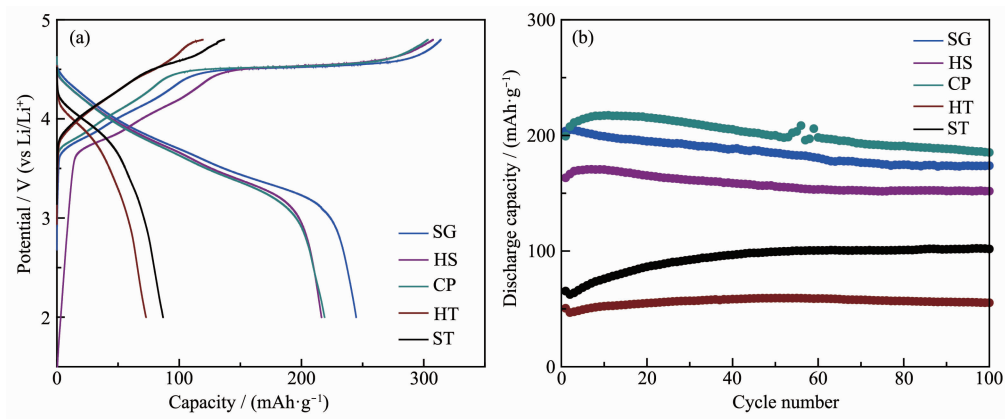


图 4 样品(a)在  $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  下的首次充放电曲线和(b)在  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  下的循环性能曲线

Fig.4 (a) First charge-discharge curves at a current density of  $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  and (b) cycling performances at a current density of  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  of as-prepared samples

表 3 样品中 2 个组分通过计算得到的理论放电比容量  $C_t$  和电化学性能测试得到的实际放电比容量  $C_p$  及其二者的差值  $\Delta C$

Table 3 A comparison of theoretical first charge capacities ( $C_t$ ) by each component, practical charge capacities ( $C_p$ ) obtained by electrochemical tests and deviation of theoretical capacities and practical capacities ( $\Delta C$ )

| Sample | $C_{(\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2)_t} /$<br>( $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ) | $C_{(\text{Li}_2\text{MnO}_3)_t} /$<br>( $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ) | $C_{(\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2)_p}$<br>( $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ) | $C_{(\text{Li}_2\text{MnO}_3)_p} /$<br>( $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ) | $\Delta C_{\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2} /$<br>( $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ) | $\Delta C_{\text{Li}_2\text{MnO}_3} /$<br>( $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ) |
|--------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| SG     |                                                                                                |                                                                             | 146.32                                                                                       | 167.63                                                                      | -6.35                                                                                             | 61.84                                                                          |
| HS     |                                                                                                |                                                                             | 151.37                                                                                       | 156.33                                                                      | -11.4                                                                                             | 73.14                                                                          |
| CP     | 139.97                                                                                         | 229.47                                                                      | 121.80                                                                                       | 181.59                                                                      | 18.17                                                                                             | 47.88                                                                          |
| HT     |                                                                                                |                                                                             | 79.78                                                                                        | 39.51                                                                       | 60.19                                                                                             | 169.28                                                                         |
| ST     |                                                                                                |                                                                             | 78.43                                                                                        | 58.36                                                                       | 61.54                                                                                             | 167.93                                                                         |

高于理论值,因此这一部分容量的损失我们不能够用准确的某一个因素去判断,需要综合多种因素进行考量。我们认为理论比容量与实际比容量的差值在 $\pm 10 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右都是正常。本文中我们主要探究两相集成方式对  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  活化情况的影响,关于第一阶段的影响因素不再进行深入探讨。根据表 3,在首次充电过程中,样品 CP、SG、HS、ST 和 HT 的  $\Delta C_{\text{Li}_2\text{MnO}_3}$  分别为 47.88、61.84、73.14、167.93 和 169.28  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。样品 CP 由  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  活化贡献的实际充电比容量最接近理论充电比容量,  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  更容易被活化。相应地,样品 ST 和 HT 中的  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  很难被活化,表现出很低的实际充电比容量。样品 SG 和 HS 的容量介于上述三者之间。图 4(b)给出了 5 个样品于  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  下的循环性能图。经历 100 次循环后,样品 SG、HS、CP、HT 和 ST 的放电比容量由首次的放电比容量 203.8、163.4、199.2、50.6 和 65.3

$\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  变为 173.7、151.8、185.3、55.3 和 101.8  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 容量保持率分别为 85.3%、93.3%、93.0%、107.8%和 156.9%。由此可见,样品 HT 和 ST 中的  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  在首次循环过程中没有得到充分活化,在后续循环过程中缓慢活化,使得放电比容量在后续的循环中逐步上升,再次证明了在样品 HT 和 ST 中的  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  组分在首次充电过程中难以活化这个事实。

图 5 为不同电流密度下 5 个样品的首次充放电曲线。样品 HT 和 ST 在不同电流密度下的首次充电曲线在 4.5 V 左右的平台区域仍旧不明显。同时,从图 5 中可以看出样品 SG、HS 和 CP 具有更好的倍率性能,尤其是样品 CP。在 20、100、200 和 400  $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下,样品 CP 首次放电比容量分别为 218.0、199.2、193.7 和 178.7  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。证明了  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  组分活化为材料贡献了高的充电比容量,

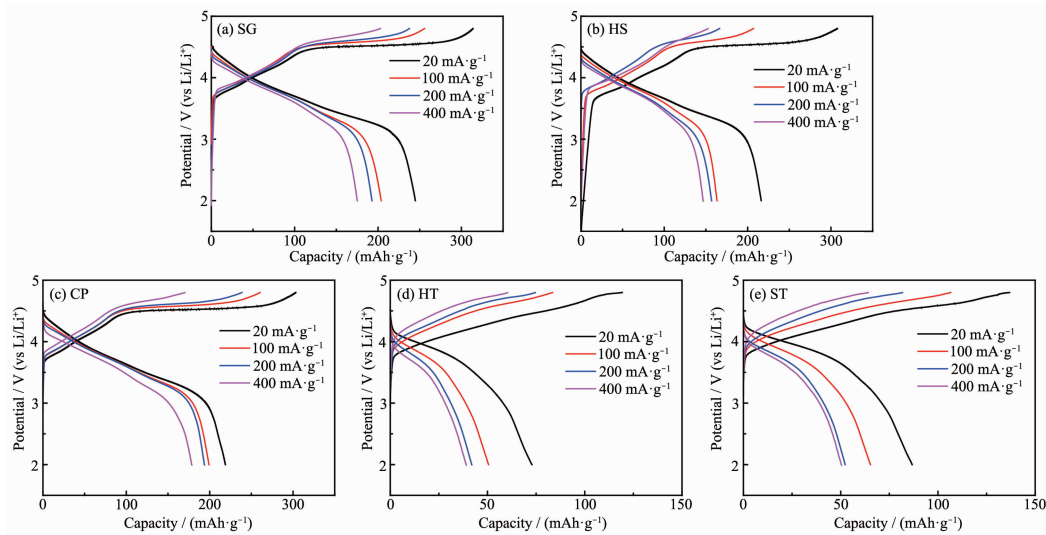


图 5 五个样品在不同电流密度下的首次充放电曲线

Fig.5 First charge-discharge curves at different current density

使其在放电过程中也呈现出高的比容量。

图 6 为 5 个样品在 100、200 和 400  $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$  下的循环性能图。可以看到,在 200  $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$  下,样品 SG、HS、CP、HT 和 ST 经历 100 次循环后放电比容量分别为 154.2、138.7、164.1、45.6 和 61.5  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,容量保持率分别为 80.0%、88.4%、84.7%、108.6%和 117.6%。在 400  $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$  下,样品 SG、HS、CP、HT 和

ST 经历 100 次循环后放电比容量分别为 144.5、124.2、169.7、43.6 和 59.7  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,容量衰减率分别为 17.5%、15.3%、5.00%、-11.4%和 -18.3%。结合对图 4(b)和图 5 的分析,我们发现样品 HT 和 ST 的循环性能的反常现象在其他电流密度下仍旧存在,再次说明了样品 HT 和 ST 中的  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  在电化学循环过程中难以被活化。

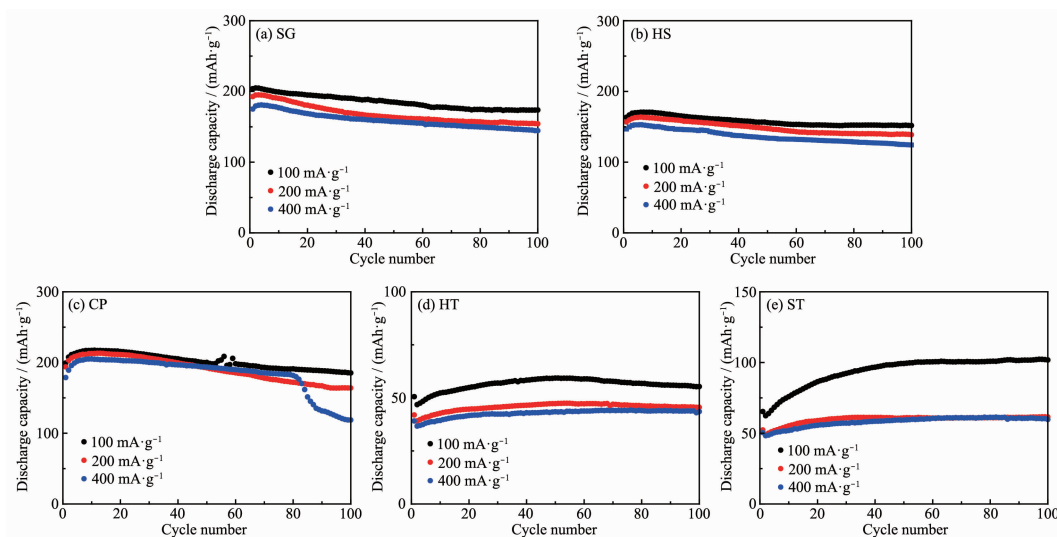


图 6 五个样品在不同电流密度下的循环性能曲线

Fig.6 Cycling performances of as-prepared samples at different current density

### 3 结 论

本文通过 5 种方法,即溶胶-凝胶法、高温固相法、共沉淀法、水热法和溶剂热法合成了  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$  正极材料。SEM 和 XRD 分析表明 5 个富锂样品形貌相近,体相结构相同。拉曼光谱测试分析发现 5 个样品的两相集成方式不同,样品 CP 倾向于以固溶体结构存在,样品 SG 和 HS 以纳米复合物形式存在,样品 HT 和 ST 以非纳米复合物形式存在。结合前人工作我们对 5 个样品的电化学性能进行了预测,即在首次充电过程中样品 CP 中的  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  可以充分活化使其具有较高的容量,较好的电化学性能,其次是样品 SG 和 HS,最差的是样品 HT 和 ST。通过电化学性能测试发现样品 CP 的  $\Delta C_{\text{Li}_2\text{MnO}_3}$  为 47.88  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,由  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  活化贡献的实际充电比容量最接近理论充电比容量, $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  更容易被活化。样品 ST 和 HT 的  $\Delta C_{\text{Li}_2\text{MnO}_3}$  分别为 167.93 和 169.28  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,其中的  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  很难被活化,表现出很低实际充电比容量。这与我们预测的电化学性能结果相吻合,由此我们认为可以通

过非原位拉曼光谱测试来区分富锂材料的集成结构进而预测富锂材料的电化学性能。

### 参考文献:

- [1] Choi N S, Chen Z, Freunberger S A, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**,**51**(40):9994-10024
- [2] Santhanam R, Rambabu B. *J. Power Sources*, **2010**,**195**(17): 5442-5451
- [3] Dunn B, Kamath H, Tarascon J M. *Science*, **2011**,**334**(6058): 928-935
- [4] Zhang X H, Luo D, Li G S, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**,**1**(34):9721-9729
- [5] Goodenough J B, Kim Y. *Chem. Mater.*, **2010**,**22**(3):587-603
- [6] Yu H, Ishikawa R, So Y G, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**,**52**(23):5969-5973
- [7] Zhao X, Reddy M V, Liu H, et al. *RSC Adv.*, **2014**,**4**(47): 24538-24543
- [8] Yu H, Kim H, Wang Y, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**,**14**(18):6584-6595
- [9] WANG Hai-Yan(王海燕), TANG Ai-Dong(唐爱东), HUANG

- Ke-Long(黄可龙), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2008**,**24**(4):593-599
- [10]Wei W F, Chen L B, Pan A Q, et al. *Nano Energy*, **2016**,**30**: 580-662
- [11]WEI Xuan-Ni(韦旋妮), LAI Qiong-Jie(赖琼钰), GAO Yuan (高媛), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2005**, **21**(7):999-1003
- [12]Ohzuku T, Nagayama M, Tsuji K, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**,**21**(27):10179-10188
- [13]Thackeray M M, Kang S H, Johnson C S, et al. *J. Mater. Chem.*, **2007**,**17**(30):3112-3125
- [14]Song B, Lai M O, Liu Z, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**,**1** (34):9954-9965
- [15]Lee S, Kim E Y, Lee H, et al. *J. Power Sources*, **2014**,**269**: 418-423
- [16]JIANG Yao-Xue(姜摇雪), SHI Nan-Nan(史楠楠), ZHANG Yao-Ying(张摇莹), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2015**,**36**(4):739-744
- [17]Dixit H, Zhou W, Idrobo J, et al. *ACS Nano*, **2014**,**8**(12): 12710-12716
- [18]Zhang X H, Yu C, Huang X D, et al. *Electrochim. Acta*, **2012**,**81**(30):233-238
- [19]Zheng J X, Liu T C, Hu Z X, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**,**138**(40):13326-13334
- [20]Ben-Kamel K, Amdouni N, Mauger A, et al. *J. Alloys Compd.*, **2012**,**528**(5):91-98
- [21]ZHENG Zhuo(郑卓), HUA Wei-Bo(滑伟博), WU Zhen-Guo (吴振国), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(2):307-314
- [22]Lu Z H, Chen Z H, Dahn J R, et al. *Chem. Mater.*, **2013**,**15** (16):3214-3220
- [23]Johnson C S, Kim J S, Lefief C, et al. *Electrochem. Commun.*, **2004**,**6**(10):1085-1091
- [24]Thackeray M M, Johnson C S, Vaughey J T, et al. *J. Mater. Chem.*, **2005**,**15**(23):2257-2267
- [25]Thackeray M M, Kang S H, Johnson C S, et al. *J. Mater. Chem.*, **2007**,**17**(30):3112-3125
- [26]Gu M, Genc A, Belharouak I, et al. *Chem. Mater.*, **2013**,**25** (11):2319-2326
- [27]McCalla E, Li J, Rowe A W, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2014**,**161**(4):A606-A613
- [28]Li J, Camardese J, Glazier S, et al. *Chem. Mater.*, **2014**,**26** (24):7059-7066
- [29]Tang D C, Liu D T, Liu Y Y, et al. *Prog. Nat. Sci.*, **2014**,**24** (4):388-396
- [30]Fan J M, Li G S, Li G H, et al. *Electrochim. Acta*, **2017**, **245**(10):118-127
- [31]Jarvis K A, Deng Z Q, Allard L F, et al. *Chem. Mater.*, **2011**,**23**(16):3614-3621
- [32]Inaba M, Iriyama Y, Ogumi Z, et al. *J. Raman Spectrosc.*, **1997**,**28**(8):613-617
- [33]Ammundsen B, Burns G R, Islam M S, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1999**,**103**(25):5175-5180
- [34]Hwang S J, Park H S, Choy J H, et al. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2001**,**4**(12):A213-A216
- [35]Ruther R E, Dixit H, Pezeshki A M, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2015**,**119**(32):18022-18029
- [36]Karan N K, Saavedra-Arias J J, Pradhan D K, et al. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2008**,**11**(8):A135-A139
- [37]Jeong S K, Song C H, Nahm K S, et al. *Electrochim. Acta*, **2006**,**52**(3):885-891
- [38]Julien C. *Solid State Ionics*, **2000**,**136-137**(2):887-896