第 28 卷第 3 期 中国有色金属学报 2018 年 3 月
Volume 28 Number 3 The Chinese Journal of Nonferrous Metals March 2018
DOI：10.19476/j.ysxb.1004.0609.2018.03.15

锂离子电池正极材料 $LiMnBO_3/C$ 的合成及其电化学性能

陈 伟[1]，张 华[3]，张晓萍[2]，刘洁群[2]，刘士军[1]，钟胜奎[2]

(1. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083；
2. 苏州大学 钢铁学院, 苏州 215021；
3. 上海杉杉科技有限公司, 上海 201209)

摘 要：以 $LiOH·H_2O$、$Mn(CH_3COO)_2·4H_2O$ 和 H_3BO_3 为原料，聚乙二醇 6000(PEG-6000)为碳源，采用喷雾干燥法合成 $LiMnBO_3$ 和 $LiMnBO_3/C$ 正极材料。XRD 测试表明，两种样品均为单一的六方晶体结构 $LiMnBO_3$(h-$LiMnBO_3$)；电化学测试表明，在电压范围 1.0~4.8 V 内，$LiMnBO_3$ 在 0.5*C* 倍率下的首次放电比容量为 63.28 mA·h/g，而 $LiMnBO_3/C$ 的首次放电比容量高达 135.21 mA·h/g；循环 50 次后，两者比容量分别为 31.15 mA·h/g 和 109.69 mA·h/g。碳源的加入有效地提升了 $LiMnBO_3$ 的电化学性能。

关键词：正极材料；硼酸锰锂；喷雾干燥；碳包覆
文章编号：1004-0609(2018)-03-0565-07 **中图分类号**：TM912 **文献标志码**：A

自 2001 年 LEGAGNYER 等[1]首次报道 $LiMBO_3$(M=Mn、Fe、Co)以来，锂过渡金属硼酸盐材料 $LiMBO_3$ 受到了广泛地关注[2−4]。由于 B 原子具有高度的亲氧性，可与 O 原子进行 3 次或 4 次配位形成 BO_3 和 BO_4，三角形的 BO_3 与四面体的 BO_4 能以多种方式形成岛状、链状、环状、层状和三维网状等多种结构类型的硼氧聚阴离子基团，这种结构的多样性使得硼酸盐材料具有多样化的性能，如非线性光学、铁电、压电和半导体行为等特性。锂过渡金属硼酸盐 $LiMBO_3$ 通过三角双金字塔的 MO_5 与 BO_3 平面构成三维$(MBO_3)_n^{n-}$框架，使得锂离子能够从材料中反复脱嵌[5−6]。此外，虽然硼元素的电负性小于磷元素的电负性而导致聚阴离子的诱导效应减小，使得硼酸盐材料的嵌脱锂电位比相应的磷酸盐低 0.4 V，但与 PO_4^{3-}相比，BO_3^{3-}具有更小的相对分子质量(58.8 g/mol，远小于 95 g/mol)，因此，硼酸盐理论能量密度比相应的磷酸盐材料的理论能量密度仍高出 10%[7−9]。

在 $LiMBO_3$ 中，由于 $LiMnBO_3$ 具有较高的充放电电压平台，因此受到了更多的关注，$LiMnBO_3$ 具有两种晶体结构，单斜结构的 $LiMnBO_3$(m-$LiMnBO_3$)和六方晶体结构的 $LiMnBO_3$(h-$LiMnBO_3$)，两种结构的 $LiMnBO_3$ 具有相同的理论比容量(220 mA·h/g)，单斜晶体结构的 $LiMnBO_3$ 充放电电压平台为 3.7 V，六方晶体结构的为 4.1 V[10−14]。然而，$LiMnBO_3$ 正极材料也存在着一些缺点，对水和氧气非常敏感，常温下接触少量潮湿的空气会导致 Mn^{2+}的部分氧化以及晶体结构里锂的缺失，导致电化学性能下降，与 $LiMnPO_4$ 相似，也具有电子电导率和离子电导率低的问题[15]。据此，研究者提出了诸多措施解决上述问题，其中碳包覆是一种有效的方法[16−18]。LI 等[19]以 $LiOH·H_2O$、$MnCO_3$ 和 H_3BO_3 为原料、抗坏血酸为碳源、在 500 和 750 ℃分别合成出 m-$LiMnBO_3/C$ 和 h-$LiMnBO_3/C$)，在 0.05*C* 倍率下，m-$LiMnBO_3/C$ 和 h-$LiMnBO_3/C$ 的首次放电比容量分别为 107 和 90.7 mA·h/g，循环 40 次后，容量保有率仍然达到 80.4%和 86.5%，显示出较好的循环性能[19]。LEE 等[20]以 Li_2CO_3、$MnCO_3$ 和 H_3BO_3 为原料、乙炔黑和蔗糖为碳源分别制备出了 $LiMnBO_3$ 和 $LiMnBO_3/C$，在 0.05*C* 倍率下 $LiMnBO_3$ 的首次放电比容量只有 40 mA·h/g，而以乙炔黑和蔗糖为碳源制备出的 $LiMnBO_3/C$ 首次放电比容量分别为 169 和 135 mA·h/g，包覆碳的 $LiMnBO_3$ 电化学性能得到了明显改善，这是由于碳源的加入在烧结过程中可

基金项目：国家自然科学基金资助项目(51574168，51574170，51404156)；江苏省自然科学基金资助项目(BK20141231)；苏州市科技计划项目(SYG201512)
收稿日期：2017-01-03；**修订日期**：2017-05-23
通信作者：刘士军，教授，博士；电话：0731-88877364，E-mail：shijunliu@csu.edu.cn

以有效抑制颗粒的长大，而且分解的残留的碳包覆在材料表面，提高了材料的导电性，从而改善其电化学性能，并且包覆在材料表面的碳层可以有效地隔绝潮湿空气对材料的腐蚀[20]。

本文作者采用聚乙二醇 6000(PEG-6000)为碳源合成出了 $LiMnBO_3$/C，聚乙二醇作为一种表面活性剂，在形成溶胶的过程中可以大大降低胶粒的表面张力，使得胶粒的粒径变小，在高温烧结的过程中包覆在前躯体表面的 PEG 裂解成网状结构的碳，抑制了晶体的长大，使得材料的粒径小而且分布均匀，很好地改善了材料的团聚性，包覆在颗粒表面的碳层可以有效地隔绝潮湿空气对 $LiMnBO_3$ 的腐蚀并且大大提高了材料的电子电导率，提高了材料的电化学性能[21−24]。

1 实验

1.1 样品的合成

按摩尔比(1:1:1)称量 $LiOH·H_2O$(分析纯，纯度 95%)、$Mn(CH_3COO)_2·4H_2O$(分析纯，纯度 99%)和 H_3BO_3(分析纯，纯度 99.5%)溶解在去离子水中，搅拌混合均匀形成溶液。采用喷雾干燥法，进风温度为 200 ℃，出风温度为 100 ℃，用上述溶液制备前驱体，并将前驱体在 120 ℃温度下真空干燥 12 h，然后将前驱体置于管式炉中在氩气保护气氛下 350 ℃预烧 3 h，接着在 800 ℃下煅烧 10 h，自然冷却得到样品，记为样品 $LiMnBO_3$[25−26]。

按摩尔比(1:1:1)称量 $LiOH·H_2O$(分析纯，纯度 95%)、$Mn(CH_3COO)_2·4H_2O$(分析纯，纯度 99%)和 H_3BO_3(分析纯，纯度 99.5%)溶解在去离子水中，搅拌混合均匀形成溶液。称取适量的聚乙二醇-6000 (PEG-6000)溶解在去离子水中，PEG-6000 与 $Mn(CH_3COO)_2·4H_2O$ 的质量比为 1:1，然后将上述溶液混合搅拌直至形成溶胶。采用喷雾干燥法，进风温度为 200 ℃，出风温度为 100 ℃，用上述溶胶制备前驱体，并将前驱体在 120 ℃温度下真空干燥 12 h，然后将前驱体置于管式炉中在氩气保护气氛下 350 ℃预烧 3 h，然后在 800 ℃下煅烧 10 h，自然冷却得到样品，记为样品 $LiMnBO_3$/C。

1.2 样品的表征

采用日本 Rigaku 公司生产的 Ultima VI 型 X 射线衍射仪分析样品的物相结构，以 Cu $K_{\alpha 1}$ 为射线源，扫描范围为 10°~90°。采用日本电子株式会社公司的 JSM−6380 LV 型扫描电子显微镜和美国 FEI 公司的 TecnaiG220 型透射电镜观察样品的表面形貌。拉曼测试采用英国 Renishaw 公司的 inVa 型拉曼光谱仪。

1.3 电化学测试

将 800 ℃合成的材料作为正极活性物质，按活性物质、乙炔黑、PVDF 质量比 80:10:10 均匀混合后调浆涂在铝铂上，放于真空干燥箱中干燥 24 h 后压片，压片后切成 1 cm×1 cm 大小的极片，继续放于真空干燥箱内干燥 12 h；采用锂片作为负极，1 mol/L $LiFP_6$/EC+DMC(体积比 1:1)为电解液，在高纯氩手套箱里组装成实验电池。电池的电化学性能采用新威测试仪测试，充放电电压设定在 1.0~4.8 V。本实验中采用 CHI660D 型电化学工作站测试不同样品的交流阻抗谱，电位振幅为 5 mV，频率范围为 0.01 Hz~100 kHz。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

图 1 所示为 $LiMnBO_3$ 和 $LiMnBO_3$/C 样品的 XRD 谱。从图 1 中可以看出，样品具有尖锐的衍射峰，表明样品的结晶度较好，并且样品的特征衍射峰的位置与六方晶体结构 $LiMnBO_3$ 的 PDF 卡片相一致，在 X 射线衍射谱上没有观察碳的特征衍射峰，证明 PEG-6000 分解得到的碳为无定形并且对材料的结构没有影响。为了进一步确定样品的结构信息，本实验中采用 Rietveld 方法(Fullprof 软件)对样品的 XRD 数据进行了精修。如图 2 所示，衍射峰的位置和强度与计算所得的匹配性较好，精修结果具有相对较高的可靠性因子，$LiMnBO_3$ 和 $LiMnBO_3$/C 样品的可靠性因子(R_w)分别为 9.05%和 9.20%，两种样品的晶胞参数如

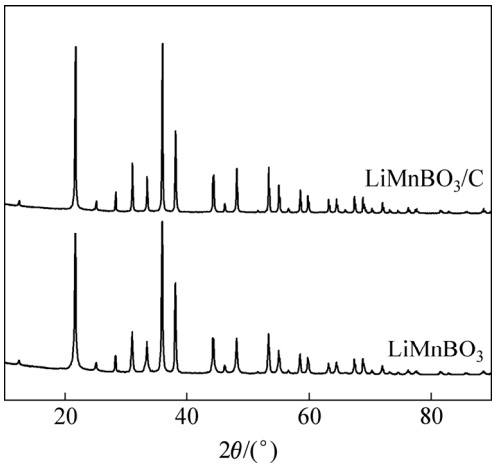

图 1 $LiMnBO_3$ 和 $LiMnBO_3$/C 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of $LiMnBO_3$ and $LiMnBO_3$/C

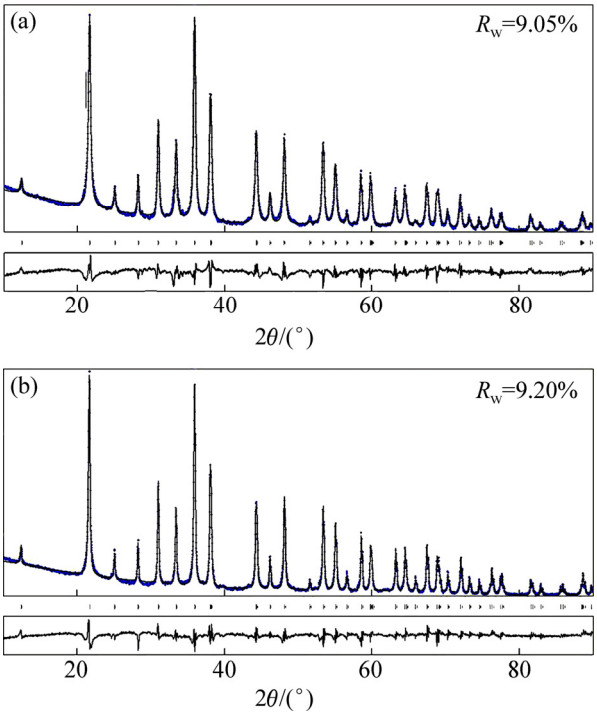

图 2　$LiMnBO_3$ 和 $LiMnBO_3$/C 的 Rietveld 精修 XRD 谱

Fig. 2　Rietveld refinement XRD data of $LiMnBO_3$ (a) and $LiMnBO_3$/C (b)

表 1。碳−硫测试表明 $LiMnBO_3$ 的碳含量为 0.2%(质量分数)，$LiMnBO_3$/C 的碳含量为 5.4%。

2.2　形貌分析

图 3 所示为 $LiMnBO_3$ 和 $LiMnBO_3$/C 样品在不同放大倍率下的 SEM 像。从图 3(a)和(b)可知，$LiMnBO_3$ 样品为球形颗粒，粒径分布为 0.5~4 μm，颗粒表面比较光滑。从图 3(c)和(d)中观察到 $LiMnBO_3$/C 样品的球形颗粒表面为多孔状，这是由于 PEG-6000 在高温烧结的过程裂解生成的碳包覆在一次颗粒的表面，并且在烧结的过程中生成的碳可以阻止一次颗粒的长大且小的球形颗粒填充在大颗粒的空隙中，有效提高了材料的振实密度，$LiMnBO_3$ 和 $LiMnBO_3$/C 样品的振实密度分别为 1.08 和 1.13 g/cm^3。PEG 分解所得的碳均匀覆盖在 $LiMnBO_3$ 的表面，形成了三维导电网络，这不仅有效提高了材料的电子电导率，并能显著降低材料电化学反应过程中的极化。

图 4 所示为 $LiMnBO_3$/C 样品的 TEM 像。从图 4 可知，晶粒通过碳纳米网相连，从图 4(a)可以看出，颗粒表面有晶格条纹的晶体区与非晶区界限明显，颗粒表面包覆约 3.8 nm 的碳层，该碳层不仅可以改善材料颗粒的电子输运能力，提高电子电导率，减弱电池的极化现象，增强材料的电化学性能，还可以调控颗粒生长，得到合适的晶粒尺寸。从图 4(b)可知，测试部分的层间距为 0.19 nm，与(310)面得 d 值吻合。这个结果进一步证实了 $LiMnBO_3$/C 复合材料的形成。

表 1　样品结构精修结果

Table 1　Results of structural analysis obtained from X-ray Rietveld refinement

Sample	a/Å	c/Å	V/Å^3	α/(°)	γ/(°)
$LiMnBO_3$	8.1779	3.1527	182.59	90	120
$LiMnBO_3$/C	8.1723	3.1485	182.10	90	120

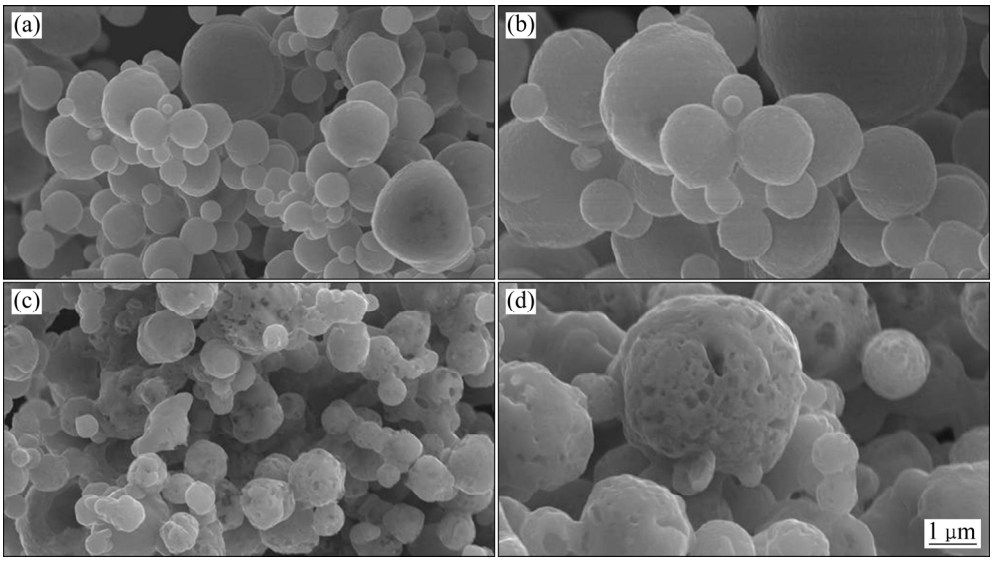

图 3　$LiMnBO_3$ 和 $LiMnBO_3$/C 的 SEM 像

Fig. 3　SEM images of $LiMnBO_3$ ((a), (b)) and $LiMnBO_3$/C ((c), (d))

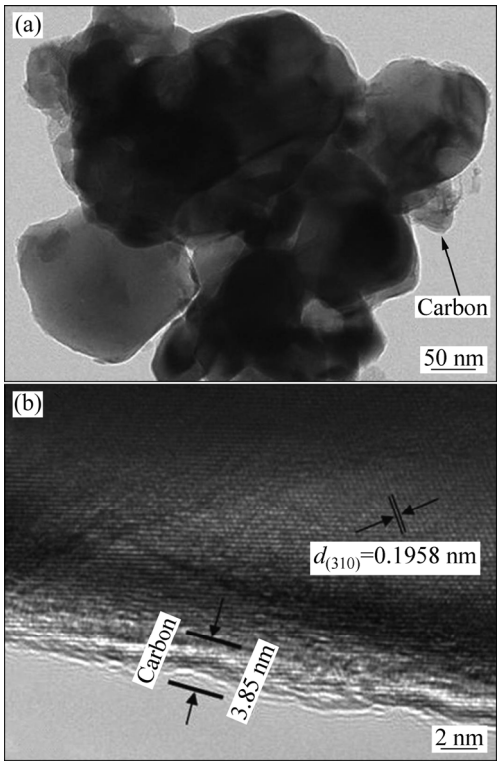

图 4 LiMnBO$_3$/C 的 TEM 像

Fig. 4 TEM image (a) and HRTEM image (b) of LiMnBO$_3$/C

为了证实合成的材料实现了原位包覆，本实验中对 LiMnBO$_3$/C 样品进行了拉曼测试，结果如图 5 所示。从图 5 可以观察到，在 1355 cm^{-1}(D-band)和 1600 cm^{-1}(G-band)处有 2 个强峰。有机物在高温条件下分解而成的无定形碳有 sp^3 和 sp^2 杂化的原子键构成的，sp^3 代表了无序的非晶相，sp^2 代表了有序的石墨相，非晶相的电导性远低于石墨相的。这个实验的结果证实了本实验中合成的产物中确实含有石墨相的碳，石墨化碳的包覆有利于提高材料的导电性，从而提高了电池的性能。

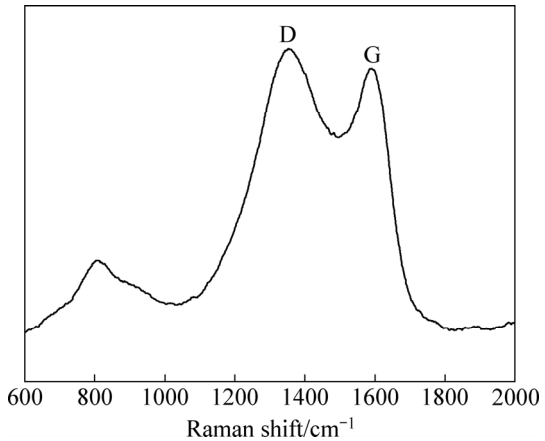

图 5 LiMnBO$_3$/C 样品的拉曼光谱

Fig. 5 Raman spectrum of LiMnBO$_3$/C

2.3 LiMnBO$_3$/C 的电化学性能

图 6 所示为样品在电压范围 1.0~4.8 V 内不同倍率下的首次充放电曲线。由图 6(a)可知，LiMnBO$_3$ 样品在 0.025*C*、0.05*C*、0.1*C*、0.2*C*、0.5*C* 和 1*C* 倍率下首次放电的比容量分别为 168.78、116.95、98.55、84.95、63.27 和 26.45 mA·h/g，而 LiMnBO$_3$/C 样品在相同倍率下的首次放电比容量分别高达 200.41、172.02、163.24、154.21、135.21 和 112.03 mA·h/g(见图 6(b))。图 7 所示为样品的循环性能图，LiMnBO$_3$ 在 0.025*C*、0.05*C*、0.1*C*、0.2*C*、0.5*C* 和 1*C* 倍率下循环 50 次后放电比容量分别为 109.54、81.34、77.07、52.91、31.25 和 22.72 mA·h/g(见图 7(a))。LiMnBO$_3$/C 样品显示了较好的循环性能，在 0.025*C*、0.05*C*、0.1*C*、0.2*C*、0.5*C* 和 1*C* 倍率下循环 50 次后放电比容量仍然有 160.88、144.32、130.21、118.78、109.69 和 92.70 mA·h/g(见图

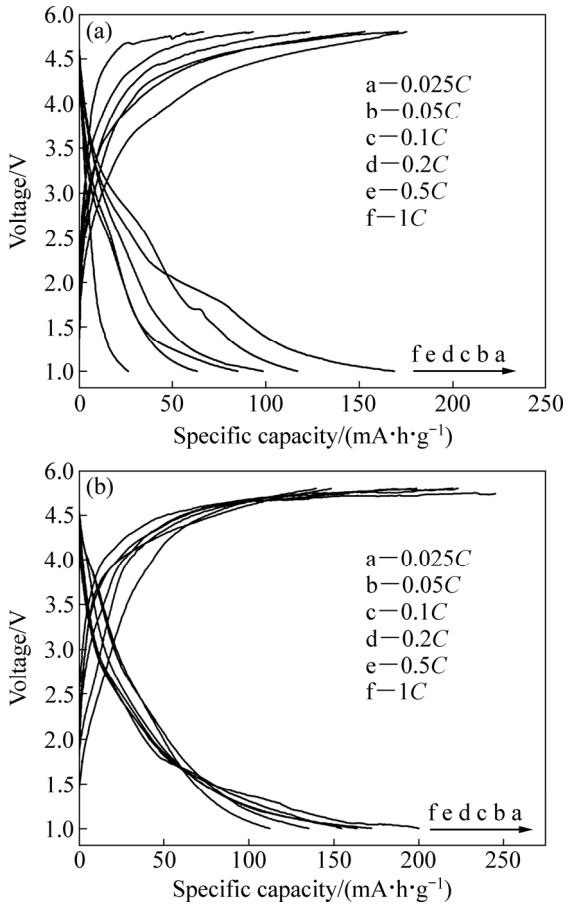

图 6 在不同倍率下 LiMnBO$_3$ 和 LiMnBO$_3$/C 的首次充放电曲线

Fig. 6 Initial charge-discharge curves of LiMnBO$_3$(a) and LiMnBO$_3$/C(b) at different rates

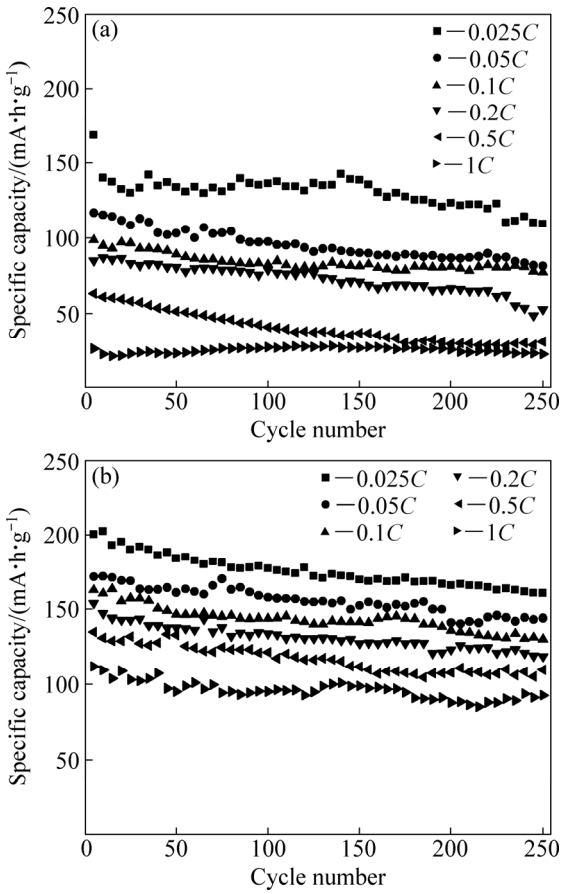

图 7　在不同倍率下 $LiMnBO_3$ 和 $LiMnBO_3$/C 的循环性能图

Fig. 7　Cycle performance of $LiMnBO_3$(a) and $LiMnBO_3$/C(b) at different rates

7(b))。良好的循环性能表明 PEG-6000 经后续高温煅烧处理后均匀包覆在 $LiMnBO_3$ 颗粒表面，不但可以改善电子在材料颗粒之间的运输能力，减弱电化学极化，同时，有效缩短了锂离子在其内部扩散传输距离，增加了活性物质利用率。并且原位包覆的碳隔绝了潮湿空气对材料的腐蚀并且在在循环过程中电解液进入多孔疏松的碳层，降低了材料在充放电过程中的体积变化率，提高了材料的稳定性。因此，碳包覆有利于提高材料的电化学性能。

图 8 所示为 $LiMnBO_3$ 和 $LiMnBO_3$/C 样品的交流阻抗谱。两条谱线均由一个高频区的半圆和低频区得一条斜线组成，高频区的半圆对应于电荷传输阻抗，低频区的直线代表 Li^+ 在电极材料中扩散所引起的 Warburg 阻抗。为了得出更加准确的阻抗参数，用图 8 的模拟电路对阻抗曲线进行了模拟，电路中 R_s 代表了电解液电阻；R_{ct} 代表了锂离子在电极/电解液界面的电荷转移电阻，CPE 表示双电层容；Z_w 代表 Warburg 阻抗，模拟得到的阻抗参数 R_s 和 R_{ct} 以及计算得到的双电层电容(C_{d1})及交换电流密度(J_o)见表 2。

$$J_o = \frac{RT}{nFR_{ct}} \tag{1}$$

$$C_{d1} = \frac{1}{2\pi f R_{ct}} \tag{2}$$

式中：R 为摩尔气体常数；T 为绝对温度；n 为转移电子数；F 为法拉第常数；R_{ct} 为电荷转移电阻；f 为频率。

由表 2 可知，$LiMnBO_3$/C 样品的 R_{ct}(160.92 Ω)小于 $LiMnBO_3$ 样品的 R_{ct}(293.50 Ω)，说明碳包覆能提高电解质与氧化物电极界面的电荷传递速率，也使低频区直线的斜率增大，即 Z_w 减小有利于 Li^+在电极材料中的扩散；双电层电容表示在充放电过程中的电压差，$LiMnBO_3$/C 样品的 $C_{d1}(2.60\times10^{-6})$小于 $LiMnBO_3$ 样品的 $C_{dl}(4.44\times10^{-6})$，说明在充放电过程中电压曲线会更光滑；交换电流密度(J_o)表示平衡电位下电极氧化或还原反应的速率，$LiMnBO_3$/C 样品的 $J_o(15.96\times10^{-5}$ mA/cm^2)大于 $LiMnBO_3$ 样品的 $J_o(8.75\times10^{-5}$ mA/cm^2)，说明碳包覆能提高 $LiMnBO_3$ 电极反应的可逆性，使得电极反应更加容易进行。

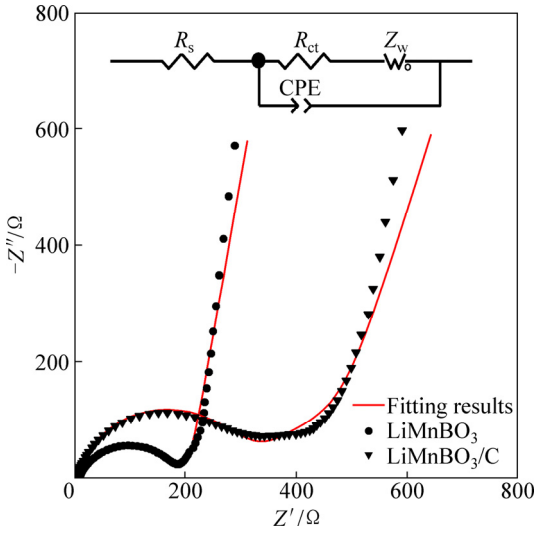

图 8　$LiMnBO_3$ 和 $LiMnBO_3$/C 的交流阻抗谱图

Fig. 8　AC impedance spectra of $LiMnBO_3$ and $LiMnBO_3$/C

表 2　等效电路拟合计算结果

Table 2　Parameters obtained from equivalent circuit fitting of experimental data

Sample	R_s/Ω	R_{ct}/Ω	$C_{d1}/10^{-6}$	J_o/(10^{-5}mA·cm^{-2})
$LiMnBO_3$	5.04	293.50	4.44	8.75
$LiMnBO_3$/C	9.81	160.92	2.60	15.96

3 结论

1) 通过喷雾干燥法成功制备出了 $LiMnBO_3$ 和 $LiMnBO_3$/C 样品，在 0.025*C* 倍率下 $LiMnBO_3$ 与 $LiMnBO_3$/C 样品首次放电比容量分别为 168.78 和 200.41 mA·h/g，PEG-6000 作为碳源制备出的 $LiMnBO_3$/C 样品电化学性能得到了明显的改善，并且 $LiMnBO_3$/C 样品在 0.025*C*、0.2*C* 和 1*C* 倍率下循环 50 次后容量仍然为 160.88、118.78 和 92.7 mA·h/g，显示出较好的循环性能。

2) PEG-6000 不仅可作为碳源，而且在烧结过程中限制了颗粒的长大，分解的碳均匀地包覆在颗粒表面，形成了导电良好的碳网，提高了材料的电子电导率和离子电导率，从而提高了样品的电化学性能。

REFERENCES

[1] LEGAGNYER V, AN Y, MOSBAH A, PORTAL R, SALLEAllE A L L, VERBAERE A, GUYOMARD D, PIFFARD Y. $LiMBO_3$ (M=Mn, Fe, Co): Synthesis, crystal structure and lithium deinsertion/insertion properties[J]. Solid State Ionics, 2001, 139: 37−46.

[2] TAO L, NEILSON J R, MELOT B C, MCQUEEN T M, MASQUELIER C, ROUSSE G. Magnetic structures of $LiMBO_3$ (M=Mn, Fe, Co) lithiated transition metal borates[J]. Inorganic Chemistry, 2013, 52(20): 11966−11974.

[3] LIN Zhi-ping, ZHAO Yu-jun, ZHAO Yan-ming. First-principles study of the structural, magnetic, and electronic properties of $LiMBO_3$ (M=Mn, Fe, Co)[J]. Physics Letters A, 2012, 376(3): 179−184.

[4] 唐安平, 钟倩雯, 胡拥军, 刘立华, 徐国荣. 锂离子电池正极材料 $LiMBO_3$ 研究进展[J]. 电源技术, 2015, 39(7): 1533−1579.
TANG An-ping, ZHONG Qian-wen, HU Yong-jun, LIU Li-hua, XU Guo-rong. Research progress in $LiMBO_3$ (M=Mn, Fe, Co) cathode materials for Li ion batteries[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2015, 39(7): 1533−1579.

[5] 张艳慧, 粟 智, 阿孜古丽·木尔赛力木, 翁之望. 锂离子电池正极材料 $LiMnBO_3$ 的研究现状[J]. 化工新型材料, 2012, 40(7): 7−9.
ZHANG Yan-hui, SU Zhi, ARZURUL M, WENG Zhi-wang. Research progress of $LiMBO_3$ as anode material for lithium ion battery[J]. New Chemical Materials, 2012, 40(7): 7−9.

[6] MUSLIM A, MA Ting, SU Zhi, NIJAT I. Structural feature and electrochemical performance of h-$LiMnBO_3$ and its carbon coated material prepared by microwave synthesis[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43(9): 2095−2099.

[7] TANG An-ping, HE Dong-hua, HE Ze-qiang, XU Guo-rong, SONG Hai-shen, PENG Rong-hua. Electrochemical performance of $LiMnBO_3$/C composite synthesized by a combination of impregnation and precipitation followed by annealing[J]. Journal of Power Sources, 2015, 275(275): 888−892.

[8] MA Rui, SHAO Lian-yi, WU Kai-qiang, LAO Meng-meng, SHUI Miao, CHEN Cheng, WANG Dong-jie, LONG Neng-bing, REN Yuan-long, SHU Jie. Electrochemical behaviors of hexagonal $LiMnBO_3$ as lithium storage host material for lithium-ion batteries[J]. Ceramics International, 2013, 39(8): 9309−9317.

[9] KIM J C, MOORE C J, KANG B, HAUTIER G, JAIN A, CEDER G. Synthesis and electrochemical properties of monoclinic $LiMnBO_3$ as a Li intercalation material[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2011, 158(3): A309−A315.

[10] ZHAO Li-wei, LI R K. Study on a multifunctional crystal $LiMnBO_3$[J]. Materials Research Bulletin, 2013, 48(2): 277−280.

[11] CHEN Ling, ZHAO Yan-ming, AN Xiao-ning, LIU Jian-min, DONG You-zhong, CHEN Ying-hua, KUANG Quan. Structure and electrochemical properties of $LiMnBO_3$ as a new cathode material for lithium-ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 494(1/2): 415−419.

[12] LEE K J, KANG L S, UHM S H, YOON J S, KIM D W, HONG H S. Synthesis and characterization of $LiMnBO_3$ cathode material for lithium ion batteries[J]. Current Applied Physics, 2013, 13(7): 1440−1443.

[13] LEE Y S, LEE H K. Structure and electrochemical behavior of $LiMnBO_3$ synthesized at various temperatures[J]. Electronic Materials Letters, 2014, 10(1): 253−258.

[14] 李 琳, 郑 浩, 程劲松, 冯传启, 王石泉. $LiMnBO_3$/C 正极材料的合成及电化学性能的研究[J]. 电源技术, 2015, 39(2): 249−334.
LI Lin, ZHENG Hao, CHENG Jin-song, FENG Chuan-qi, WANG Shi-quan. Synthesis and electrochemical performance of cathode material $LiMnBO_3$/C[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2015, 39(2): 249−334.

[15] ZHONG Sheng-kui, WANG You, LIU Jie-qun, WANG Jian. Synthesis of $LiMnPO_4$/C composite material for lithium ion batteries by sol-gel method[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(10): 2535−2540.

[16] AFYON S, KUNDU D, KRUMEICH F, NESPER R. Nano $LiMnBO_3$ — A high-capacity cathode material for Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2013, 224(4): 145−151.

[17] KARTHIKEYAN K, LEE Y S. Microwave synthesis of high rate nanostructured $LiMnBO_3$ with excellent cyclic behavior for lithium ion batteries[J]. RSC Advances, 2014, 60(4): 31851−31854.

[18] 唐安平, 刘立华, 徐国荣, 申 洁, 令玉林. 锂离子电池硼酸盐电极材料的研究进展[J]. 应用化学, 2012, 29(11): 1221−1230.
TANG An-ping, LIU Li-hua, XU Guo-rong, SHEN Jie, LING

Yu-ling. Progress in borate electrode materials for lithium ion batteries[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2012, 29(11): 1221−1230.

[19] LI Shou-li, XU Li-qiang, LI Guang-da, WANG Meng, ZHAI Yan-jun. In-situ controllable synthesis and performance investigation of carbon-coated monoclinic and hexagonal $LiMnBO_3$ composites as cathode materials in lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2013, 236(25): 54−60.

[20] LEE Y S, LEE H K. Improved lithium storage capacities of $LiMnBO_3$/C via simple high-energy milling[J]. Materials Letters, 2014, 132(10): 401−404.

[21] STAFEEVAZ V S, DROZHZHIN O A, PANIN R V, FILIMONOV D S, FABRICHNYI P B, YASHINA L V, KHASANOVA N R, ANTIPOV E V. The effect of $LiFeBO_3$/C composite synthetic conditions on the quality of the cathodic material for lithium-ion batteries[J]. Russian Journal of Electrochemistry, 2015, 51(7): 619−626.

[22] WANG Ren-heng, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun, HUANG Bin. PEG-combined liquid phase synthesis and electrochemical properties of carbon-coated $Li_3V_2(PO_4)_3$[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(4): 1241−1247.

[23] ZHONG Sheng-kui, CHEN Wei, WU Ling, LIU Jie-qun. A PEG-assisted rheological phase reaction synthesis of $5LiFePO_4{\cdot}Li_3V_2(PO_4)_3$/C as cathode material for lithium ion cells[J]. Ionics, 2012, 18(5): 523−527.

[24] 曹　亮, 王安安, 艾立华, 贾　明, 刘业翔. 石墨烯在锂离子电池材料性能优化中的应用[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(4): 807−820.
CAO Liang, WANG An-an, AI Li-hua, JIA Ming, LIU Ye-xiang. Application of grapheme in performance optimization of lithium ion battery materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(4): 807−820.

[25] 冯福山, 方海升, 杨　斌, 马文会, 戴永年. 升温速率对高电压正极材料 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 晶粒形貌及电化学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(2): 347−353.
FENG Fu-shan, FANG Hai-sheng, YANG Bin, MA Wen-hui, DAI Yong-nan. Effect of heating rate on crystal morphology and electrochemical performance of high voltage cathode material $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(2): 347−353.

[26] 乂丽玲, 王先友, 白艳松, 王　钢, 刘梅红. 煅烧温度对溶胶−凝胶法制备的 Li_2FeSiO_4/C 正极材料性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(2): 289−294.
YI Li-ling, WANG Xian-you, BAI Yan-Song, WANG Gang, LIU Mei-hong. Influences of sintering temperature on performances of Li_2FeSiO_4/C cathode material synthesized by sol-gel method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(2): 289−294.

Synthesis and electrochemical properties of $LiMnBO_3$/C as cathode material for Li-ion batteries

CHEN Wei[1], ZHANG Hua[3], ZHANG Xiao-ping[2], LIU Jie-qun[2], LIU Shi-jun[1], ZHONG Sheng-kui[2]

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. School of Iron and Steel, Soochow University, Suzhou 215021, China;
3. Shanghai Shanshan Technology Co., Ltd., Shanghai 201209, China)

Abstract: $LiMnBO_3$ and its carbon coated material $LiMnBO_3$/C were synthesized via spray-drying method using $LiOH{\cdot}H_2O$, $Mn(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$ and H_3BO_3, as starting materials and polyethylene glycol 6000 (PEG-6000) as carbon resource. XRD results indicate that the samples have hexagonal crystal structure (h-$LiMnBO_3$). The electrochemical tests show that the $LiMnBO_3$/C particles delivers a high first discharge capacity of 135.21 mA·h/g at 0.5*C* rate within 1.0−4.80 V and retaining a discharge capacity of 109.69 mA·h/g after 50 cycles, while the $LiMnBO_3$ composite displays a first discharge capacity of 63.28 mA·h/g and a capacity remaining of 31.15 mA·h/g after 50 cycles. The carbon-coated $LiMnBO_3$ could effectively improve the electrochemical performance.

Key words: cathode material; $LiMnBO_3$; spray-drying; carbon-coated

Foundation item: Projects(51574168, 51574170, 51404156) supported by the National Natural Science Foundation, China; Project(BK20141231) supported by the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China; Project(SYG201512) supported by the Science and Technology Plan Projects of Suzhou, China

Received date: 2017-01-03; **Accepted date:** 2017-05-23

Corresponding author: LIU Shi-jun; Tel: +86-731-88877364; E-mail: shijunliu@csu.edu.cn

(编辑　龙怀中)