

锂离子电池富锂材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 的制备及掺杂改性

朱伟雄, 李新海, 王志兴, 郭华军

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 以乙酸盐为原料, 采用喷雾干燥法制备层状 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构的富锂正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 及掺杂 Cr 的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ 。采用 X 射线衍射、扫描电镜、半电池充放电和电化学阻抗谱等方法研究材料的物相、结构、形貌及电化学性能。结果表明: Cr 掺杂使材料的颗粒变粗, 但不改变材料的结构, 而使材料的层状特征更为明显; Cr 掺杂后材料的电化学性能得到明显改善, 电荷转移阻抗 R_{ct} 从 275.0 Ω 降低到 105.0 Ω , 循环稳定性和倍率性能均有所改善, $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ 材料 1C 倍率下的放电比容量为 140.0 mA·h/g, 循环 50 次后放电比容量为 133.7 mA·h/g, 远高于未掺杂 Cr 材料的比容量, 未掺杂 Cr 材料在 1C 倍率下放电比容量为 107.1 mA·h/g, 循环 50 次后放电比容量为 102.1 mA·h/g。

关键词: 富锂正极材料; $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$; 喷雾干燥; Cr 掺杂; 锂离子电池

中图分类号: TM912

文献标志码: A

Synthesis and modification of Li-rich cathode $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ for Li-ion batteries

ZHU Wei-xiong, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Layered Li-rich cathode $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ and $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ materials with $\alpha\text{-NaFeO}_2$ structure were prepared by spray-drying method using aqueous solutions of corresponding metal acetates as the reactants. The composition, crystalline structure, morphology and electrochemical properties of the as-prepared materials were characterized by XRD, SEM and half cell charge-discharge testing and AC impedance. The results show that Cr-doping increases the particle size, Cr-doping does not change the material structure but leads to a better defined, layered structure. The Cr-doped material $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ shows better electrochemical performance, it has lower impedance value (105.0 Ω) compared with that of the undoped material (275.0 Ω), better cycle performance and superior rate capability. It delivers the first discharge specific capacity of 140.0 mA·h/g at 1C and the capacity retention of this sample after 50 cycles at 1C rate is 133.7 mA·h/g, while the undoped sample delivers the first discharge specific capacity of 107.1 mA·h/g at 1C and remains 102.1 mA·h/g at 1C rate after 50 cycles.

Key words: Li-rich cathode; $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$; spray-drying; Cr-doping; Li-ion battery

锂离子二次电池以其高能量密度、低自放电率和高电压, 被广泛用于现代通讯、空间技术、信息技术、国防等高科技领域, 被誉为高效的绿色能源^[1]。目前, 与锂离子电池负极的发展相对比, 正极材料的发展稍显缓慢, 近年来高容量和循环稳定的富锂正极材料引

起广泛关注。由于 Li_2MO_3 和 LiMO_2 两种类型的化合物结构相近, KIM 等^[2]提出在嵌入型正极材料 LiMO_2 ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) 中引入非电化学活性的 Li_2MO_3 (如 Li_2MnO_3 、 Li_2TiO_3 或 Li_2ZrO_3) 来稳定其结构, 以制备层状锰基富锂材料。与目前商业化的正极材料

LiCoO₂ 相比, 该材料因比容量高、价格低廉、环境友好、安全性能好等优点, 备受关注并得到广泛的研究^[3-7]。LU 等^[3]和 KANG 等^[4-5]以 Li[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O₂ 和 Li[Mn_{0.5}Ni_{0.5}]O₂ 相为基体制备的固溶体 Li[Li_(1/3-2x/3)Mn_(2/3-x/3)Ni_x]O₂ (0 ≤ x ≤ 0.5) 在 2.0~4.8 V 充放电电压范围内比容量达到 250 mA·h/g。富锂材料 Li[Li_{1/3-2x/3}Mn_{2/3-x/3}M_x]O₂ 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、在高的截止电压下结构不稳定、热稳定性差、倍率性能差等^[8-9]。该材料在高倍率下电化学性能严重恶化, 当电流密度从 20 mA/g 增加到 300 mA/g 时, LiNi_{0.2}Li_{0.2}Mn_{0.6}O₂ 的放电比容量从 260 mA·h/g 衰减到 160 mA·h/g^[9]。研究者们主要通过颗粒纳米化^[10-11]、表面包覆^[12-13]、与其他材料复合^[14]以及掺杂金属阳离子^[15-16]等途径来提高 Li[Li_(1/3-2x/3)Mn_(2/3-x/3)M_x]O₂ 的倍率性能。

本文作者以乙酸盐为原料, 采用喷雾干燥法制备 Li[Li_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}]O₂ 材料, 由于 Cr³⁺ 的半径较小, 利用 Cr 替代部分 Ni 和 Mn, 以减小晶胞半径、稳定材料的结构, 并采用 X 射线衍射、扫描电镜、半电池充放电和电化学阻抗谱等方法考察掺杂对材料形貌、结构和性能的影响。

1 实验

1.1 材料的制备

按 Li[Li_{0.2}Ni_{0.2-x/2}Mn_{0.6-x/2}Cr_x]O₂ (x=0, 0.1) 化学计量比将 Ni(CH₃COO)₂·4H₂O、Mn(CH₃COO)₂·4H₂O、CH₃COOLi·2H₂O 和 (CH₃COO)₃Cr 溶于一定量的水中, 搅拌形成 C_{TM}=0.2 mol/L 的均匀透明的溶液。将该溶液进行喷雾干燥, 保持进风温度 200 °C, 出风温度 100 °C, 得到均一的粉末, 置于 400 °C 马弗炉中预焙烧 6 h, 所得前驱体研磨后置入程序控温管式炉, 于氧气气氛加热至 900 °C, 保温 12 h 后自然冷却得到目标产物 Li[Li_{0.2}Ni_{0.2-x/2}Mn_{0.6-x/2}Cr_x]O₂。

1.2 材料的表征

采用 SDTQ600TG-DTA 设备对喷雾干燥得到的前驱体粉末进行热重(TG) 和差热分析(DTA), 温度范围为室温至 1 000 °C, 升温速率为 10 °C/min。利用扫描电镜(SEM, JEOL, JSM-5600LV)对样品的表面形貌进行分析; 采用日本 Rint-2000 型 X 射线衍射仪分析样品的物相组成(Cu K_α 辐射, 扫描速率 5 (°)/min,

管电压 40 kV, 管电流 250 mA, 扫描范围 2θ=10°~75°)。

1.3 电池的组装与测试

将合成的正极材料 Li[Li_{0.2}Ni_{0.2-x/2}Mn_{0.6-x/2}Cr_x]O₂ (x=0, 0.1)、乙炔黑和聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比 8:1:1 混合, 加入溶剂 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)调制成浆, 均匀刮涂于铝箔上, 置于 120 °C 烘箱中干燥后, 制成 φ=14 mm 的正极片, 将正极片与负极片(Li, d=14 mm)、电解液(1 mol/L 的 LiPF₆/DMC+EMC+EC(体积比为 1:1:1))和隔膜(Celgard2400)在保护的手套箱内装配成 2025 型扣式电池, 电池静置几小时后用深圳新威 BTS-5 V/1 mA 电池测试仪进行恒电流充放电测试, 充放电电压范围为 2.3~4.6 V; 采用上海辰华 CHI660A 电化学工作站进行交流阻抗测试, 测试频率为 10⁻² Hz~10⁵ Hz, 振幅为 5 mV。

2 结果与讨论

2.1 热分析

喷雾干燥法制备的前驱体的 TG-DTA 曲线如图 1 所示。两个样品的 DTA 曲线上, 在 50~230 °C 间有几个吸热的小峰, 此段对应吸附水和结晶水的失去过程, 在 230~500 °C 间有一个尖锐的放热峰, 对应于柠檬取的锂盐、过渡金属盐及乙酸根的分解及生成 Li[Li_{0.2}Ni_{0.2-x/2}Mn_{0.6-x/2}Cr_x]O₂ 的固相反应, 500 °C 以后 TG 曲线变化平缓, 期间没有质量损失, 这对应材料的晶化过程。对比两条 TG-DTA 曲线可知, Li[Li_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}]O₂ 前驱体在温度高于 474.43 °C 之后基本没有热流和质量变化, 开始材料的晶化过程, 而 Li[Li_{0.2}Ni_{0.15}Cr_{0.1}Mn_{0.55}]O₂ 前驱体在温度高于 450.94 °C 以后开始材料的晶化过程。

2.2 X 射线衍射分析

图 2 所示为富锂材料 Li[Li_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}]O₂ 和 Li[Li_{0.2}Ni_{0.15}Cr_{0.1}Mn_{0.55}]O₂ 的 XRD 谱。从图 2 可以看出, 除在 20°~25°间出现小峰外, 两个样品的其他峰都是以 α-NaFeO₂(R-3m) 结构为基础, LU 等^[3]认为 20°~25°附近的峰是由过渡金属层 Li、Mn 的超晶格有序排列引起, 是层状 Li₂MnO₃ 的特征峰。掺 Cr 后样品未出现杂相, 表明 Cr 已全部进入材料的晶格, 形成了良好的固溶体, 但其衍射峰的峰位整体向小角度偏移。I₀₀₃/I₁₀₄(R) 通常用来表征层状结构的阳离子混排情况, 当该值大于 1.311 时, 表明不存在阳离子混排^[17], 该比值越大, 正极材料的层状结构越理想, 根据 XRD

谱计算 I_{003}/I_{104} , 掺 Cr 样品的 I_{003}/I_{104} 值(1.544)比富锂材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ (1.410)大, 表明掺 Cr 以后材料的层状结构更为理想。

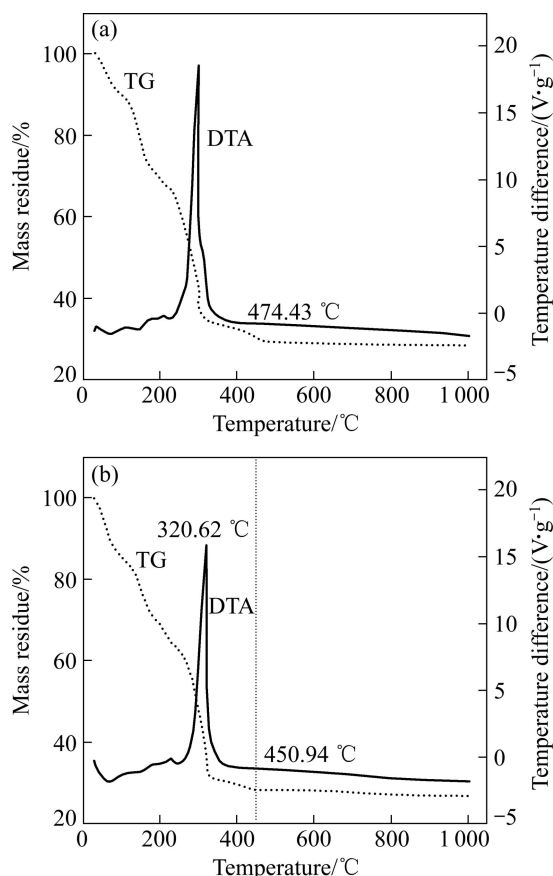


图 1 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 和 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ 的前驱体的 TG/DTA 曲线

Fig. 1 TG/DTA curves of precursor of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ (a) and $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ (b)

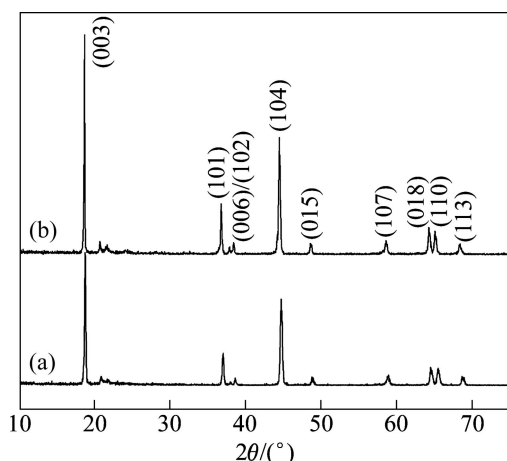


图 2 样品 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 和 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ 的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ (a) and $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ (b) samples

富锂材料的晶格常数如表 1 所列。从表 1 可得出, 掺杂后样品的晶格常数 a 和 c 小于纯相的晶格常数, 这可能是 Cr^{3+} 的半径(0.62 Å)比 Ni^{2+} 半径(0.69 Å)和 Mn^{4+} 半径(0.67 Å)均小, Cr 替代 Ni、Mn 引起晶胞体积的收缩, 从而在脱嵌锂过程中增强了结构的稳定性。此外, c/a 的值通常用来衡量层状材料的六方晶系特征, 当 c/a 的值大于 4.9 时^[17], 表明材料有良好的层状特征。从表 1 可以看出, 掺杂样品 c/a 值增大, 表明掺 Cr 后材料的层状结构更为理想, 与 I_{003}/I_{104} 的分析结果一致。

表 1 样品 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 和 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ 的晶胞常数

Table 1 Calculated lattice parameter of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ and $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ samples

Sample	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	c/a
$\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$	2.865 2	14.238 1	4.969
$\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$	2.848 9	14.213 8	4.989

2.3 合成样品颗粒形貌分析

图 3(a)和 3(b)所示分别为纯相 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 的 SEM 像, 图 3(c)和 3(d)所示分别为掺 Cr 的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ 的 SEM 像。从图中可看出, 采用喷雾干燥法制备的材料颗粒都比较均匀细小, 纯相及 Cr 掺杂的样品都同时存在细小的一次颗粒和由一次颗粒团聚而成的二次颗粒。纯相样品的一次颗粒尺寸都在 0.5 μm 以下, 掺 Cr 后样品颗粒变大, 团聚情况得到明显改善。其一次颗粒尺寸为 0.5~1.0 μm, 且掺 Cr 后的样品呈八面体状, 这是由于掺 Cr 使得晶体的表面能变化引起的, 有研究表明, 掺 Cr 能使晶体的表面能增大, 从而使得材料颗粒增大^[18]。

2.4 电化学性能分析

图 4(a)、(b)、(c)所示为富锂材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 和掺 Cr 的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ 样品在首次循环后的交流阻抗图谱及其等效电路模拟曲线。从图 4 可见, 模拟结果与测试结果基本吻合, 说明等效电路是合理的。等效电路中, 用 R_e 描述电解液电阻, 在阻抗谱中表现为极高频率下 z' 轴的截距; 用 R_{ct} 和 CPE1 并联描述 Li^+ 在活性物质表面和界面膜之间的电荷迁移电阻和双电层容, 其中, 常相位元件 CPE1 为拟合数据引入的实验参数^[19], Li^+ 在电极材料中由扩散所引起的 Warburg 阻抗用 Z_w 描述, 阻抗谱中表现为低频区的直线。

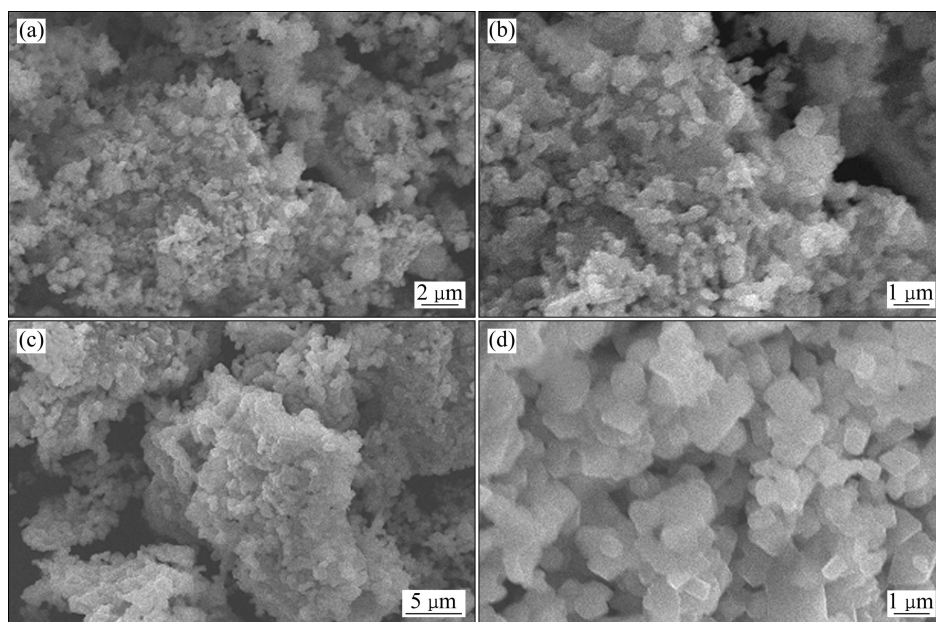


图 3 样品 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 和 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ 的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ ((a), (b)) and $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ ((c), (d)) samples

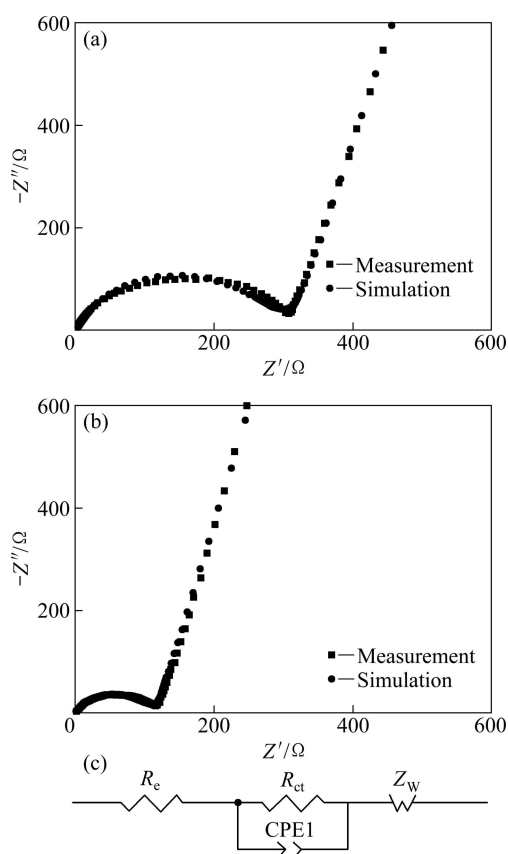


图 4 样品 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 和 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ 的交流阻抗谱、等效电路模拟曲线及交流阻抗等效拟合电路

Fig. 4 EIS and equivalent circuit fitting results of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ (a), and $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ (b) and selected equivalent circuit (c) used to fit EIS

由拟合结果可得, Cr^{3+} 的掺入使电荷转移阻抗 R_{ct} 大大减小, 从 275.0Ω 降低到 105.0Ω , 这说明 Cr^{3+} 掺杂能大幅度提高材料电极表面的电荷传递速率, 从而改善材料的倍率性能; 此外, Cr^{3+} 的掺入也使得低频区直线的斜率增大, 即 Warburg 阻抗减小, 从而有利于 Li^+ 在电极材料中的扩散^[20]。

图 5 所示为富锂材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 和掺 Cr 的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ 样品在 $0.1C$ 倍率下的首次和第 5 次充放电曲线。从图 5 可以得出, 掺 Cr 后材料的充电平台降低, 放电平台提高, 电化学极化减小; 同时充放电容量增大。两者首次充电时在 4.5 V 处都出现一个平台, 该平台对应首次充电过程中 Li_2O 从材料结构不可逆脱出^[1], 从而使得材料的不可逆容量都较大。未掺杂样品 $0.1C$ 倍率下首次充电比容量为 $161.6 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 放电比容量为 $116.9 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 5 次循环后基本稳定, 放电比容量为 $133 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。掺 Cr 样品的电化学性能更优, 在 $0.1C$ 倍率下首次充电比容量达 $290.5 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 放电比容量达 $201.7 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 5 次循环后放电比容量为 $219.2 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。

图 6 所示为富锂材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 和掺 Cr 的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ 样品在不同倍率下的充放电循环曲线。从图 6 易得出掺 Cr 后材料的循环稳定性比原样品好, 其原因可能是 Cr^{3+} 半径比 Ni^{2+} 、 Mn^{4+} 的半径更小, 掺入后替代 Ni、Mn 引起了晶胞体积的收缩, 从而在脱嵌锂过程中增强了结构的稳定。掺 Cr 后材料倍率性能也优于原样品的, 这与图 4 的分析结

果一致, 未掺杂材料在 0.5C 和 1C 倍率下的放电比容量分别为 125.1 和 107.1 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 在 1C 倍率下循环 50 次循环后放电比容量为 102.1 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 掺 Cr 后材料在 0.5C、1C 倍率下比容量分别为 168.3 和 140.0 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 在 1C 下循环 50 次后容量为 133.7 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 。

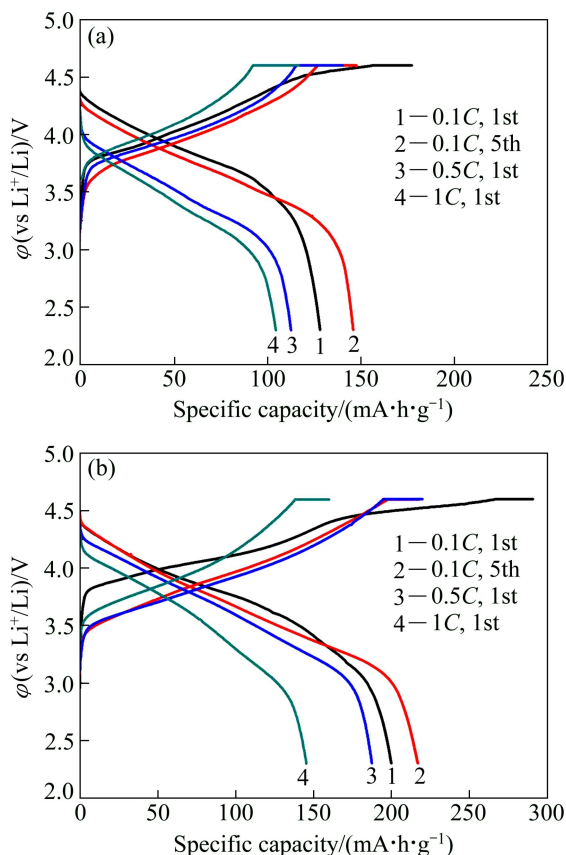


图 5 样品 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 和 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ 的充放电曲线

Fig. 5 Charge and discharge curves of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ (a) and $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ (b) samples

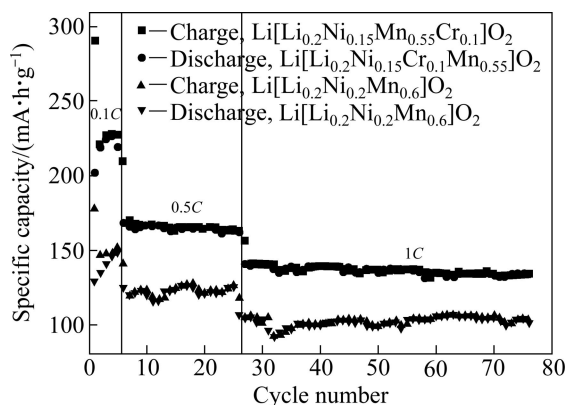


图 6 样品 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 和 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ 的充放电曲线

Fig. 6 Cycle performances of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ and $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ samples

3 结论

1) 采用喷雾干燥法合成 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 和掺 Cr 的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ 样品的前驱体, 经焙烧后得到亚微米级的产物, 掺杂 Cr 后能使材料颗粒变大。

2) 掺杂 Cr 虽然没有改变材料的结构, 但使材料的层状特征更为明显, 同时材料的晶胞参数变小, 进而改善了材料的循环稳定性。

3) 掺杂 Cr 提高了材料的充放电比容量, 1C 倍率首次放电比容量从 107.1 增加到 140.0 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 使材料的电荷转移阻抗 R_{ct} 从 275.0 Ω 降低到 105.0 Ω , 大幅提高了材料的电荷传递速率, 从而改善了材料的倍率性能。

REFERENCES

- [1] 钟辉, 许惠. 锂离子电池正极材料 $\text{LiCo}_{0.3}\text{Ni}_{0.7-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ 的合成及其电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(2): 157-161.
ZHONG Hei, XU Hui. Preparation and electrochemical properties of $\text{LiCo}_{0.3}\text{Ni}_{0.7-x}\text{Sr}_x\text{O}_2$ cathode materials for lithium ion batteries[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(2): 157-161.
- [2] KIM J S, JOHNSON C S, VAUGHNEY J T, THACKERAY M. Electrochemical and structural properties of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3\cdot(1-x)\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ electrodes for lithium batteries ($M=\text{Ti}, \text{Mn}, \text{Zr}; 0\leq x\leq 0.3$)[J]. Chemistry of Materials, 2004, 16(10): 1996-2006.
- [3] LU Z, BEAULIEU L Y, DONABERGER R A, THOMAS C L, DAHN J R. Synthesis, structure, and electrochemical behavior of $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$ [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2002, 149(6): 778-791.
- [4] KANG S H, SUN Y K, AMINE K. Electrochemical and Ex situ X-ray study of $\text{Li}(\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6})\text{O}_2$ cathode material for Li secondary batteries[J]. Electrochemical Solid-State Letters, 2003, 6(9): 183-186.
- [5] KANG S H, AMINE K. Synthesis and electrochemical properties of layer-structured $0.5\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{O}_2-0.5\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ solid mixture[J]. Journal of Power Sources, 2003, 124(2): 533-537.
- [6] BARKHOUSE A R, DAHN J R. A novel fabrication technique for producing dense $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$, $0\leq x\leq 1/2$ [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(4): 746-751.
- [7] JIANG J, EBERMAN K W, KRAUSE L J, DAHN J R. Structure, electrochemical properties, and thermal

- stability studies of cathode materials in the $x\text{Li}[\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}]\text{O}_2\cdot y\text{LiCoO}_2\cdot z\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ pseudoternary system ($x+y+z=1$)[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152(9): 1879–1889.
- [8] ARMSTRONG A R, HOLZAPFEL M, NOVAK P, JOHNSON C S, KANG S H, THACKERAY M M, BRUCE P G. Demonstrating oxygen loss and associated structural reorganization in the lithium battery cathode $\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(26): 8694–8698.
- [9] HONG Y S, PARK Y J, RYU K S. Synthesis and electrochemical properties of nanocrystalline $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1-2x)/3}\text{Mn}_{(2-x)/3}]\text{O}_2$ prepared by a simple combustion method[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2004, 14(9): 1424–1429.
- [10] RYU J H, PARK B G, KIM S B, PARK Y J. Effects of surface area on electrochemical performance of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ cathode material[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2009, 39(2): 1059–1066.
- [11] KIM Y J, HONG Y S, KIM M G, CHO J. $\text{Li}_{0.95}[\text{Li}_{0.21}\text{Co}_{0.28}\text{Mn}_{0.51}]\text{O}_2$ nanoparticles for lithium battery cathode material made by cationic exchange from K-birnessite[J]. *Electrochemistry Communication*, 2007, 9: 1041–1046.
- [12] MYUNG S T, KOMABA S, YASHIRO H, BANG H J, SUN Y K, KUMAGAI N. Functionality of oxide coating for $\text{Li}[\text{Li}_{0.05}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.4}]\text{O}_2$ as positive electrode materials for lithium-ion secondary batteries[J]. *Phys Chem C*, 2007, 111(10): 4061–4067.
- [13] KANG Y J, KIM J H, LEE S W, SUN Y K. The effect of $\text{Al}(\text{OH})_3$ coating on the $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ cathode material for lithium secondary battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50(24): 4784–4791.
- [14] GAO J, KIM J, MANTHIRAM A. High capacity $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ composite cathodes with low irreversible capacity loss for lithium ion batteries[J]. *Electrochemistry Communication*, 2009, 11(1): 84–86.
- [15] KIM J H, PARK C W, SUN Y K. Synthesis and electrochemical behavior of $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.35-x/2}\text{Co}_x\text{Mn}_{0.55-x/2}]\text{O}_2$ cathode materials[J]. *Solid State Ionics*, 2003, 164(1): 43–49.
- [16] PARK S H, SUN Y K. Synthesis and electrochemical properties of layered $\text{Li}[\text{Li}_{0.25}\text{Ni}_{(0.275-x/2)}\text{Al}_x\text{Mn}_{(0.575-x/2)}]\text{O}_2$ materials prepared by sol-gel method[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 119/121: 161–165.
- [17] LI D, SASAKI Y, KOBAYAKAWA K C, SATO Y C. Morphological, structural, and electrochemical characteristics of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{M}_{0.1}\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Li, Mg, Co, Al}$)[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 157(1): 488–493.
- [18] KIM G T, KIM J U, SIM Y J, KIM K W. Electrochemical properties of $\text{LiCr}_x\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ prepared by co-precipitation method for lithium secondary batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 158(2): 1414–1418.
- [19] CHANG Y C, SOHN H J. Electrochemical impedance analysis for lithium ion intercalation into graphitized carbon[J]. *Journal of Electrochemical Society*, 2000, 147(1): 50–58.
- [20] 伍 凌, 王志兴, 李新海, 李灵均, 郑俊超, 郭华军, 刘久清. 前驱体掺杂—常温球磨还原制备 Ti^{4+} 掺杂 LiFePO_4 [J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2009, 40(2): 288–293.
- WU Ling, WANG Zhi-xing, LI Xin-hai, LI Ling-jun, ZHENG Jun-chao, GUO Hua-jun, LIU Jiu-qing. Preparation of Ti^{4+} -doped LiFePO_4 by precursor-doping and room temperature reduction Via ball-milling[J]. *Journal of Central South University: Science and Technology*, 2009, 40(2): 288–293.

(编辑 龙怀中)