

2020-02-28

Structures and Electrochemical Properties of Sn-Cl Co-Doped Li_2MnO_3 as Positive Materials for Lithium Ion Batteries

Fei WANG

Huan-huan ZHAI

Du-dan WANG

Yu-peng LI

Kang-hua CHEN

1. Powder Metallurgy Research Institute, Central South University, Changsha 410083, China; 2. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China; kanghuachen@csu.edu.cn

Recommended Citation

Fei WANG, Huan-huan ZHAI, Du-dan WANG, Yu-peng LI, Kang-hua CHEN. Structures and Electrochemical Properties of Sn-Cl Co-Doped Li_2MnO_3 as Positive Materials for Lithium Ion Batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2020, 26(1): 148-155.

DOI: 10.13208/j.electrochem.190313

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol26/iss1/3>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.190313

Article ID:1006-3471(2020)01-0148-08

Cite this: *J. Electrochem.* 2020, 26(1): 148-155

Http://electrochem.xmu.edu.cn

Sn-Cl 共掺杂的锂离子正极材料 Li_2MnO_3 的结构及电化学性能研究

王非^{1,2}, 翟欢欢², 王牡丹², 李玉鹏^{1,2}, 陈康华^{1,2*}

(1. 中南大学粉末冶金研究院, 湖南长沙 410083; 2. 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南长沙 410083)

摘要: 以乙酸盐为原料, 柠檬酸为络合剂, 通过溶胶-凝胶的方法制备富锂阴极材料 Li_2MnO_3 , 选用草酸亚锡 (SnC_2O_4) 为锡源, 用 Sn^{4+} 代替 Mn^{4+} , 获得不同掺杂量的材料. 适当含量的 Sn^{4+} 掺杂可以提高材料的放电比容量, 在低电流下获得 $256.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高放电比容量, 但由于 Sn^{4+} 离子半径过大, 不能起到稳定结构的作用, 材料的倍率性能较差. 在此基础上, 选用氯化亚锡 (SnCl_2) 进行掺杂改性, 在材料中同时引入 Sn^{4+} 和 Cl^- 掺杂, 获得了层状结构更完整的粉末样品. 通过共掺杂改性的阴极材料可以在 $20 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度, 经过 80 圈的循环仍然保持 $153 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电比容量, 且此时还未出现衰减现象, 库仑效率保持在 96% 以上; 在 $400 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下提供的比容量可高达 $116 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 是未掺杂样品的 2 倍左右.

关键词: 锂离子电池; 正极材料; Li_2MnO_3 ; 草酸亚锡; 氯化亚锡; Sn-Cl 共掺杂

中图分类号: TM911; O646

文献标识码: A

锂离子电池 (lithium ion batteries, LIBs), 是一种依靠锂离子在正极和负极之间穿梭来工作的二次电池^[1], 已经广泛地被应用于各个领域 (如储能电站、便携式电子设备等)^[2-3]. 基于目前人们对电池的容量、电压、安全性和成本方面的要求, 研究开发高能量密度, 安全环保的锂离子电池具有十分重要的意义. 锰氧化物的锂嵌入化合物具有较低的成本、安全性高以及对环境友好的特点, 受到人们的广泛关注. 近年来, 富含 Li 的 Mn 层状化合物被认为是未来 LIBs 最有希望的阴极材料之一, 它们在 4.5 V 以上充电时具有高可逆容量 ($> 200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$). Li_2MnO_3 是富锂材料中锂锰比例最高的一种化合物, 其理论容量高达 $458 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 是最具有前景的阴极材料之一^[4-6]. 研究者发现, 在激活 Li_2MnO_3 相后可以获得较高的首圈放电比容量, 但其循环稳定性和倍率性能均较差. 研究者们通过制备超结构单层 Li_2MnO_3 ^[2] 和氧缺陷 Li_2MnO_3 ^[6], 采用 Al^{3+} 、 P^{5+} 、 Na^+ 和 F 等代替 Li^+ 、 Mn^{4+} 和 O^{2-} 的位置^[3,4,7-8] 以及对材料表面进行氧化石墨烯^[5] 等材料的包覆来提高材料的容量、稳定性. 通过对材料进行掺杂改性稳定材料结构, 从而改善电化学性

能是工艺简单且最常用的一种策略.

本文通过溶胶-凝胶法^[9] 合成基础的 Li_2MnO_3 (LMO) 和草酸亚锡、氯化亚锡掺杂改性的 Li_2MnO_3 (S-LMO、SC-LMO) 这三类阴极材料. 首先, 锡为第四主族元素, 相对于过渡金属其价态较为稳定, 在充放电过程中不会被氧化, 故适量的锡掺杂可以稳定结构; 其次相比于 Mn^{4+} (0.60 \AA), Sn^{4+} (0.71 \AA) 有较大的离子半径, 可以提供更广阔的 Li^+ 通道^[9-11], 提高材料的容量. 对掺杂不同锡含量的 S-LMO 样品进行性能分析, 实验结果表明, 通过草酸亚锡掺杂改性后, 在低电流下测试, 材料的比容量提高, 首圈放电比容量可达 $256.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 但由于 Sn^{4+} 离子半径过大, 不能起到稳定结构的作用, S-LMO 在 $400 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的大电流密度下测试, 比容量几乎为零. 单独 Sn 掺杂在提高材料循环稳定性上没有起到太大的意义. 有研究表明 Cl^- 、 Br^- 替代氧化物阴极材料中的 O^{2-} 可以一定程度上提高材料整体的稳定性^[13,15], 故在此基础上, 通过氯化亚锡的掺杂改性获得 Sn^{4+} 、 Cl^- 共掺杂的 SC-LMO 阴极材料, Cl^- 的引入稳定了材料结构, 在 $20 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下经过 80 圈的长循环, 依旧可以保持大约 160

收稿日期: 2019-03-13, 修订日期: 2019-06-28 * 通讯作者, Tel: (86-731)88836209, E-mail: kanghuachen@csu.edu.cn

国家重点研发计划 (No. 2016YFB0300801) 和国家自然科学基金重大科研仪器设备研制专项 (No. 51327902) 资助

$\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的稳定容量;在 $400\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的大电流密度下测试,可获得 $115\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高比容量,远远高于 S-LMO($4.3\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)和 LMO 阴极材料($57.8\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)。

1 实验

1.1 试剂与仪器

二水合醋酸锂 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Li}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, aladdin, AR, 99%), 四水合乙酸锰 ($\text{MnC}_4\text{H}_6\text{O}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, aladdin, AR, 99%), 草酸亚锡 (SnC_2O_4 , aladdin, 98%) 氯化亚锡 (SnCl_2 , aladdin, AR, 99%), 柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, aladdin, AR, 99.5%), 乙炔黑(太原市迎泽区力之源电池销售部, 电池级), 1-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP, $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$, 沪试, AR)。

采用 D/max 2550 型号的 X 射线衍射仪对粉末样品进行结构分析;使用 Nova Nano SEM230 型号的扫描电镜对粉末样品进行形貌及成分分析;室温下在电化学工作站(CHI660E)上进行循环伏安和阻抗曲线测量;在电池测量系统(LAND-CT2001A)上测试恒电流和倍率充放电,电压范围均为 $2\sim 4.8\text{ V}$ 。

1.2 材料制备

以柠檬酸为螯合剂,采用溶胶-凝胶法制备锂离子阴极材料 LMO、S-LMO 和 SC-LMO,按照金属离子摩尔比为 $n(\text{Li}):n(\text{Mn}):n(\text{Sn})=2:1-x:x$ ($x=0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$) 的比例,称取相应质量的 $\text{LiCH}_3\text{COO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 SnC_2O_4 (或 SnCl_2),溶解在蒸馏水中,得到 $2.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 金属离子溶液的混合物。然后,在恒定磁力搅拌下将柠檬酸水溶液($2.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)加入上述水溶液中。将溶液在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下剧烈搅拌、蒸发,得到粘性凝胶,将所

得凝胶在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 12 小时。最后,将收集的前体在空气气氛下在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 6 小时以获得目标材料,将不同锡含量掺杂的样品记录为 S-LMO- x ($x=2.5\%, 5.0\%, 7.5\%, 10.0\%$)。

1.3 极片制备及电池组装

首先,称量质量比为 7:2:1 的活性物质,乙炔黑及粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF),将 PVDF 溶于一定量的 NMP 中,把研磨均匀的活性物质和乙炔黑混合物放入 PVDF 溶液中,搅拌形成均匀浆料。然后将浆料涂覆在铝(Al)箔上,并在真空烘箱中 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥过夜。最后,将电极冲压成直径为 10 mm 的圆片,电极中每平方厘米的活性物质含量约为 1.6 mg 。

在氩气填充的手套箱中组装并密封测试电池,实验采用 CR-2032 型号的纽扣电池壳, Li 箔直接用作对电极,隔膜选用聚丙烯微孔膜(Celgard 2400)。电解质选用新宙邦公司生产的富锂锰基正极材料用高压电解液,在纽扣电池中加入的电解质总量约为 30 mL 。

2 结果与讨论

2.1 SnC_2O_4 对 Li_2MnO_3 性能的影响

如图 1(A)所示是四种样品在 $20\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流下进行 50 次循环的放电比容量图,锡的掺杂可以适当的提高材料的放电比容量,其中 S-LMO-2.5% 的首次放电比容量可达到 $256.3\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, Sn^{4+} 在充放电过程中不会被氧化,适量的锡掺杂可以稳定结构。再者,由于 Sn^{4+} 的离子半径大于 Mn^{4+} ,可以提供较大的 Li^+ 扩散通道,亦与一些报道中提到的适量的锡掺杂可以提高氧化物的容量结果一致^[9-11]。

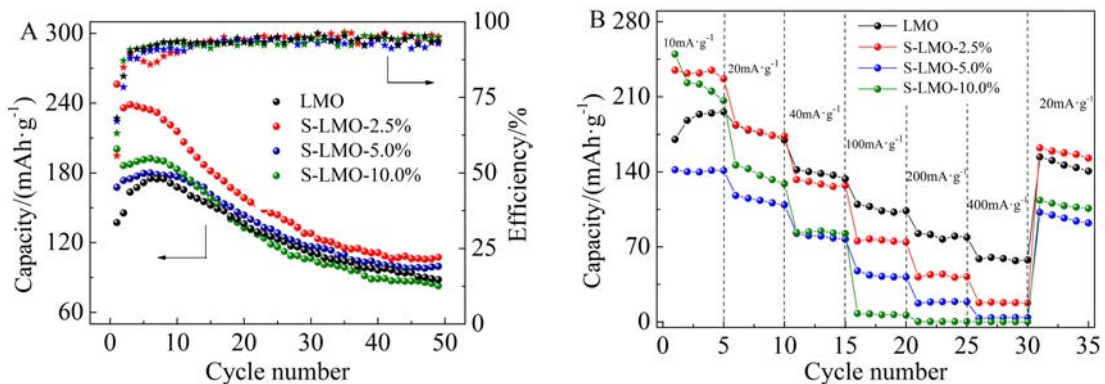


图 1 (A) LMO 和 S-LMO- x ($x=2.5\%, 5.0\%, 10.0\%$) 电极的循环性能, 电流密度 $20\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$; (B) LMO 和 S-LMO- x ($x=2.5\%, 5.0\%, 10.0\%$) 电极在不同电流密度下的倍率性能。

Fig. 1 (A) Cycling performance curves at $20\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ and (B) rate performance curves at various current densities for LMO and S-LMO- x ($x=2.5\%, 5.0\%, 10.0\%$) electrodes.

但由于活化过程会伴随 Li^+ 的不可逆损失,材料的循环稳定性较差. 在低电流密度下测试,锡掺杂提高了放电比容量. 在此基础上,作者测试了样品的倍率性能,放电比容量如图 1(B)所示. 在低倍率下,掺杂样品还保持着较高的比容量,随着电流密度的增大放电比容量迅速减小,在 $400 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下,几种样品的放电比容量几乎为零. 导致这种情况的原因有两种:一,高含量(5%,10%)的 Sn^{4+} 掺杂出现了第二相,破坏材料的晶体结构;二,掺杂较低的 Sn^{4+} (2.5%)时,材料前期循环过程中(低倍率时)脱锂严重(比容量较高),后期整体的结构遭到破坏.

为进一步研究锡掺杂对材料结构的影响规律,补充 S-LMO-7.5%样品,并对获得的样品粉末进行 X 射线衍射(XRD)检测,结果如图 2 所示. 首先,由图 2(A)可以看出随着锡含量的增加,材料的结晶性变差;将 XRD 图谱中的 $24^\circ \sim 36^\circ$ 的峰放大,可以看出从锡含量为 5%开始已经出现杂质峰,分析发现所出现的杂质峰对应 SnO_2 相,故随锡含量增加,材料的电化学性能变差可能是由材料中产生杂质相引起的. 当锡添加量为 2.5%时,未发现新相产生,并且 Sn^{4+} 大的离子半径可以提供较大的 Li 离子扩散通道,有效地提高了材料性能^[11-12]. 从本实验的结果可以看出,锡掺杂量为 2.5%时容量提升最大,故选择 SnCl_2 的添加量为 2.5%,进一步研究 Sn-Cl 共掺杂对 Li_2MnO_3 结构与性能的影响.

2.2 SnCl_2 对 Li_2MnO_3 性能的影响

对 SC-LMO 粉末样品进行面扫分析,结果如

图 3(A)、(B)、(C)和(D)所示,可以看出通过 SnCl_2 掺杂,在材料中均匀引入了锡离子和氯离子. 图 3(E)是 SC-LMO 粉末样品的 EDS 图谱,不但含有锰、氧等基础元素,锡、氯元素也掺入其中. 其中,金属离子的比例为 $n(\text{Mn}):n(\text{Sn}) = 0.978:0.022$,与制备时的添加量相近. 样品中 Cl^- 的含量比添加量有所减少,与锡离子的原子比变为 1:1,大约减少了一半,原因是 SnCl_2 溶于水会生成部分 HCl 造成 Cl^- 的损失. 其中, Sn^{4+} 的单一作用在上文中已经进行分析,而 Cl^- 在合成中会代替一部分 O^{2-} , Cl^- 比 O^{2-} 多了一个电子,所以在结构中会有一部分 Mn^{4+} 变成 Mn^{3+} ,提高材料的比容量^[13-14]. 并且已有研究人员通过第一性原理计算得到结论, Cl^- 的引入有利于提高材料的导电性,改善材料性能^[15].

图 4(A)是 LMO、S-LMO-2.5%和 SC-LMO 粉末样品的 X 射线衍射图谱,由于掺杂量低,SC-LMO 样品的 XRD 图谱中没有检测到杂质峰,初步表明 SnCl_2 掺杂并未影响原有物相结构,掺杂原子成功进入 Li_2MnO_3 相的结构中. 由图 4(B)、(C)的 XRD 局部图谱可以看出,通过 SnCl_2 掺杂,引入 Cl^- 后, 20° 和 30° 之间的超晶格峰 (020)、(110)和 (-111)出现^[16],表明过渡金属(TM)层中的 Li/Mn 有序程度增高;并且两种样品在 60° 和 65° 之间的衍射峰分裂明显,很好地展现出 Li_2MnO_3 层状结构. 结果表明, Cl^- 进入了晶格中,并且对材料结构的影响很大.

图 5(A)、(B)显示了在 $0.05 \text{ mV} \cdot \text{S}^{-1}$ 的扫描速率下测试 LMO 和 SC-LMO 样品电池的循环伏安曲线(CV),测试电压范围为 $2 \sim 4.8 \text{ V}$. 由图可以看出

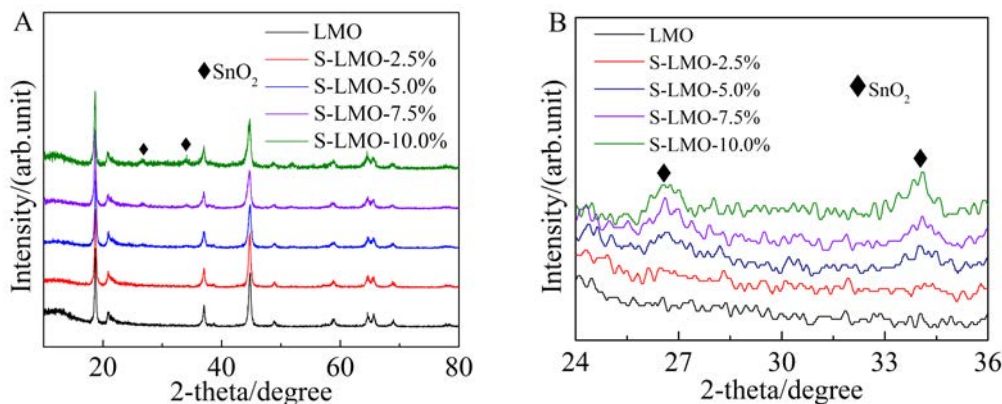


图 2 (A) LMO 和 S-LMO- x ($x = 2.5\%$, 5.0% , 7.5% , 10.0%) 样品的 XRD 图谱; (B) $24^\circ \sim 36^\circ$ 图谱.

Fig. 2 (A) XRD patterns of LMO and S-LMO- x ($x = 2.5\%$, 5.0% , 7.5% , 10.0%) samples and (B) the XRD data in (A) enlarged at $2\theta = 24^\circ \sim 36^\circ$.

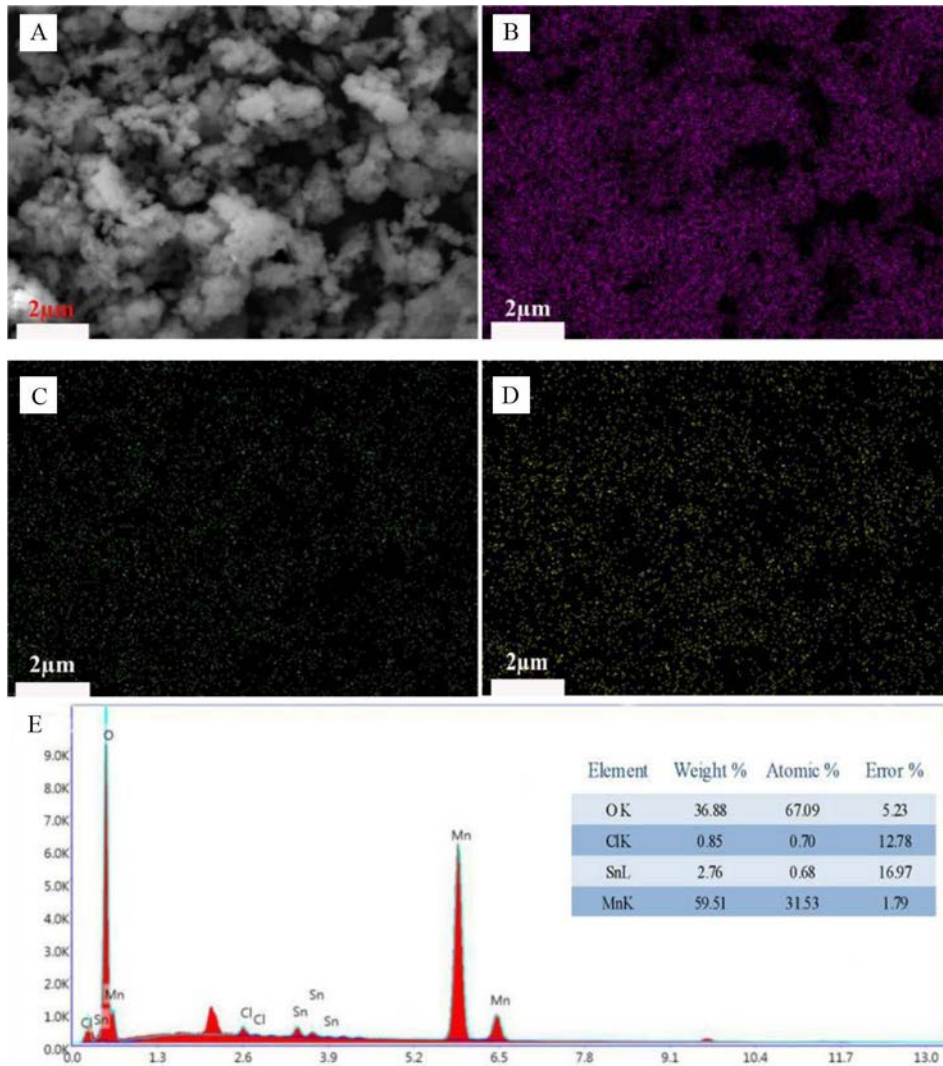


图 3 (A) SC-LMO 样品的 SEM 照片; (B)、(C)和(D)SC-LMO 样品 Mn、Sn、Cl 元素的分布; (E) SC-LMO 粉末样品的 EDS 光谱。

Fig. 3 (A) SEM and (B-D) EDS mapping images showing Mn (B), Sn (C), Cl (D) element distributions, as well as (E) the corresponding EDX spectrum of SC-LMO sample.

两种样品首次充电时均存在 4.5 V 以上的氧化峰, 对应了材料在充电过程中的脱氧反应 (O^{2-} 氧化为 O_2)^[17-19]。随着循环圈数的增加, 4.5 V 以上的氧化峰会逐渐消失, 材料被活化, 由 1、3 和 10 圈的 CV 可以明显看出 SC-LMO 样品所需要的活化圈数更多。与 LMO 样品相比, SC-LMO 样品在初始循环过程中存在 4 V 左右的氧化峰; 在经过几次循环后, 该峰的电强度逐渐在增加; LMO 样品在经过几次循环后也开始出现了该组峰, 这是由于存在的 Mn^{3+} 离子会促使结构由层状转化为尖晶石结构^[5]。表明 SC-LMO 样品在烧结过程中已经存在部分尖晶石相, 而 LMO 样品在充电过程中才会向尖晶石

相转换^[8], 但由于掺杂量较少, 故 XRD 中未观察到尖晶石相对应的峰。在后续的循环中, 大约在 3 V 出现一组氧化还原峰, 这是 Li_2MnO_3 基阴极材料中典型的 Li/Li^+ 氧化还原峰; 第 10 圈循环中, 在 3.3 V 还出现了单独的还原峰, 归因于锰离子的还原, 与含有 Ni、Co 和 Mn 的富锂层状氧化物的峰相似^[5]。

如图 6(A)、(B)所示是 LMO 和 SC-LMO 两种样品制备的电池在 $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下的充放电循环性能曲线及库仑效率图。可以看出, 掺杂改性的样品在前 70 圈循环中, 比容量和效率总体上呈增加状态, 在 80 圈时仍保持 $155.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高放电比容量。而值得注意的是在 45 圈左右容量

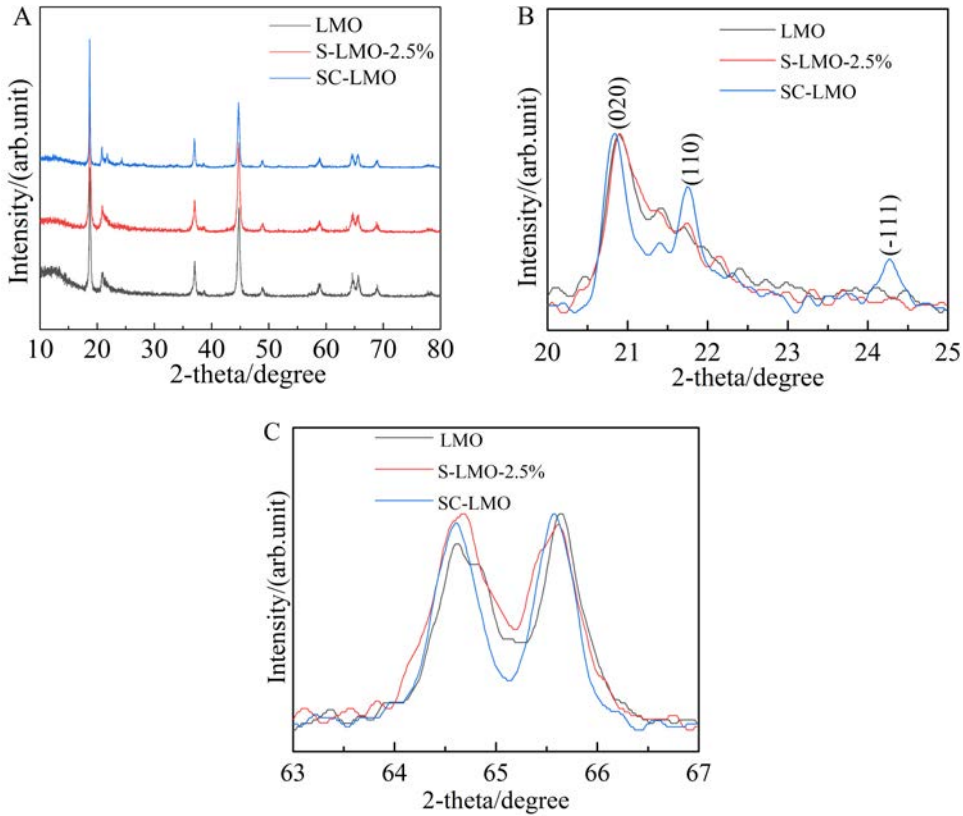


图 4 (A) LMO, S-LMO-2.5% 和 SC-LMO 样品的 XRD 图谱; (B) 20° ~ 25°; (C) 63° ~ 67°.

Fig. 4 (A) XRD patterns of LMO, S-LMO-2.5% and SC-LMO samples; the XRD data in (A) enlarged at 2θ regions of (B) 20° ~ 25° and (C) 63° ~ 67°.

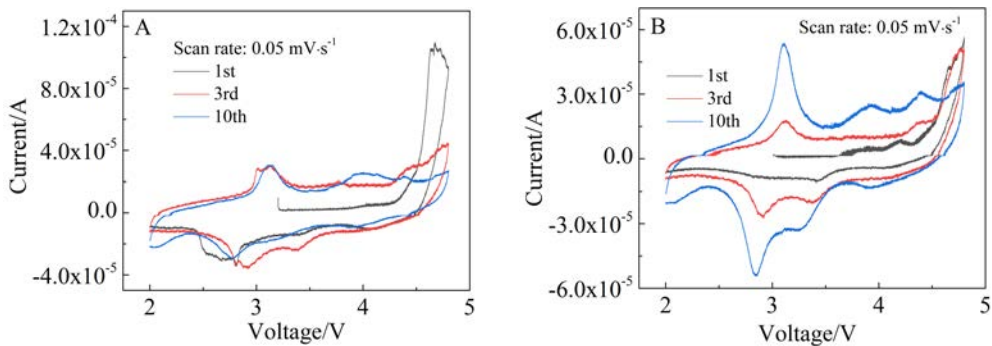


图 5 (A) LMO 和(B) SC-LMO 电极的循环伏安曲线(第 1, 3 和 10 圈), 电压范围 2.0 ~ 4.8 V.

Fig. 5 CV curves of LMO (A) and SC-LMO (B) electrodes for the 1st, 3rd and 10th cycles in the voltage range of 2.0 ~ 4.8 V.

又有小幅度提升, 由图 5 可以看出电化学反应过程中, 不同元素会在不同的时期发生不同的反应, 对总体的容量有不同的贡献, 虽然材料的整体容量没有太大的变化, 但是材料的结构发生了变化, 而在 45 圈附近容量的提升可能就是因为不同元素的反应造成的. 而未改性样品在前八圈完成活化, 然后比容量快速衰减, 在 80 圈时衰减至 56.3

mAh·g⁻¹, 这一实验现象与循环伏安曲线的结果对应. 以上的实验结果表明通过 SnCl₂ 的掺杂改性稳定了材料的结构, 可以极大地提高材料的循环稳定性.

图 7(A)所示为样品 LMO 和 SC-LMO 在不同倍率下的放电比容量, 为了进一步验证 Sn-Cl 共掺杂时材料在大电流下循环的性能, 图 7(B)选用倍

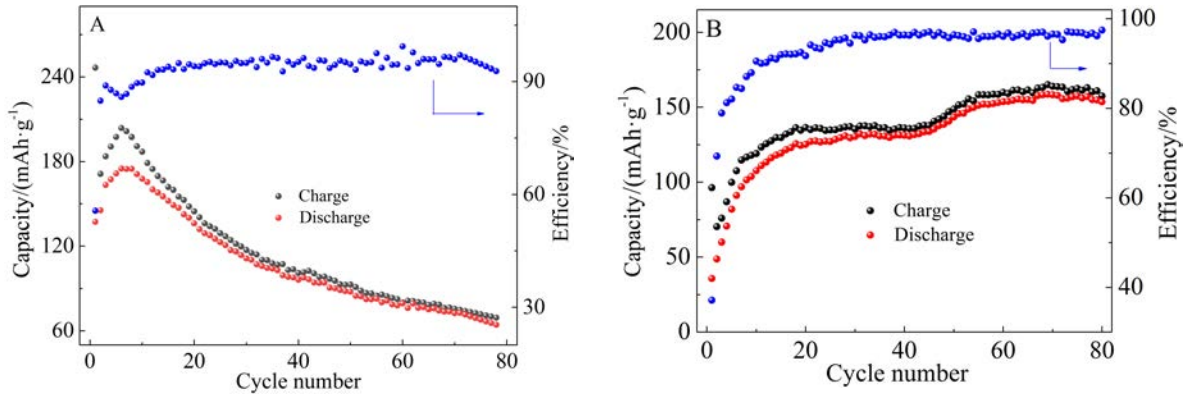


图 6 (A) LMO 和(B)SC-LMO 电极的循环性能, 电流密度 $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$.
Fig. 6 Cycling performance curves of (A) LMO and (B)SC-LMO electrodes at $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$.

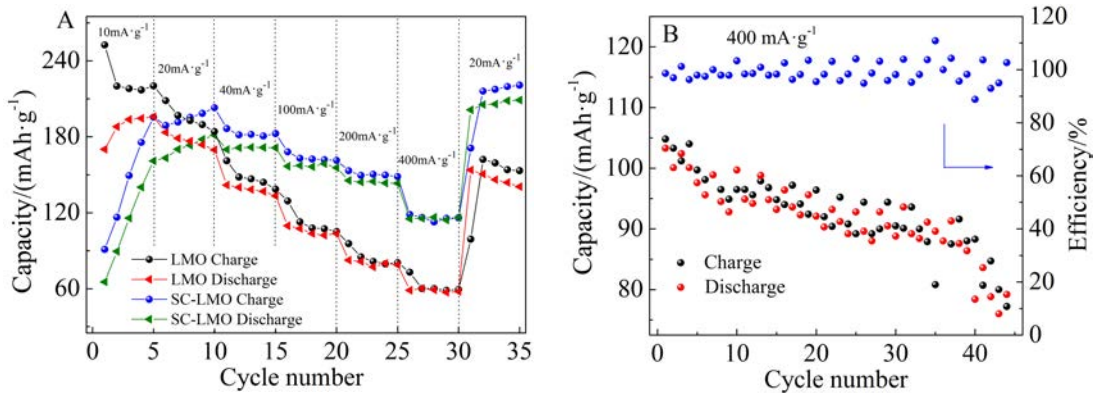


图 7 (A) LMO 和 SC-LMO 电极在不同电流密度下的倍率性能;(B) SC-LMO 电极的循环性能, 电流密度 $400 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$.
Fig. 7 (A) Rate performance curves of LMO and SC-LMO electrodes at various current rates; (B) Cycling performance curves of SC-LMO electrode at $400 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$.

率循环后的电池进行 $400 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下进行循环. 由图 7(A)可以看出, 测试初期 SC-LMO 样品的比容量呈上升趋势 (同一电流密度), 活化明显; 随后, 随着倍率的增加容量趋于缓慢的下降, 但其仍可以在 $400 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的大电流密度下达到 $115 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比容量. 而 LMO 样品电极随充放电倍率的增大, 其容量衰减下降趋势也明显增大, 导致较大电流密度下充放电循环性能很差. 不同电流密度测试后, SC-LMO 样品仍可以保持 $220 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比容量, 远高于 LMO 样品. 并且 SC-LMO 样品在后期的 $400 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的大电流密度下长循环, 在 45 圈后还可以保持 $75 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的比容量. 综上所述, 通过 SnCl_2 的掺杂改性, 不仅可以提高材料的循环稳定性, 也可以很好地改善其倍率性能.

图 8 为样品 LMO 和 SC-LMO 在循环前的

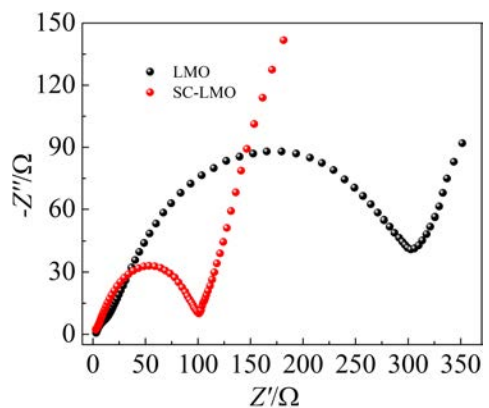


图 8 LMO 和 SC-LMO 电极循环前的 EIS 曲线.
Fig. 8 Impedance spectra of LMO and SC-LMO samples.

EIS 曲线, 交流阻抗曲线由高频区的半圆弧和低频区的斜线组成, 分别代表了界面电荷转移过程和体相离子扩散过程. SC-LMO 样品的圆弧半径更小,

表 1 最近报道改性 Li_2MnO_3 的电化学性能对比
 Tab.1 Comparison in the reported electrochemical properties of modified Li_2MnO_3

Reference	Composition	Voltage range/V	Current density/ ($\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$)	Cycle number	Discharge capacity/ ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)
This work	Sn/Cl Co-doped	2-4.8	20	80	153.6
	Li_2MnO_3	2-4.8	400	-	113.5
3	Al- Li_2MnO_3	2-4.8	25	40	99.4
		2-4.8	500	-	30
6	Li_2MnO_3	2.5-4.7	20	100	7.5
		2.5-4.7	20	120	135
		2.5-4.7	160	-	60
5	$\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{rGO}$	2-4.6	45.8	45	250
8	$\text{Li}_2\text{MnO}_2\text{F}$	2-4.8	22.4	50	160

斜线斜率更大,可以看出其导电性较 LMO 样品更好一些.

另外,如表 1 所示,从循环圈数、放电比容量等几个方面来看,将本工作与近两年来报道几种 Li_2MnO_3 改性方式相比较存在明显的优势.在保证提高放电比容量、循环稳定性的情况下,Sn-Cl 共掺杂的方案具有成本较低,实验周期短,改性效果显著的优点.由此可见,Sn-Cl 共掺杂改性方案为 Li_2MnO_3 改性提供了一种新的有效的思路.

3 结 论

通过溶胶凝胶法,以乙酸盐为原料,柠檬酸为络合剂,草酸亚锡和氯化亚锡为添加剂,制备锂离子正极材料 Li_2MnO_3 . 当单独引入适量的锡掺杂时,材料首次放电比容量比较高,但倍率性能较差.在此基础上提出 Sn-Cl 共掺杂的方案,通过 XRD 衍射可以看出材料的 Li/Mn 有序程度增高,展现出更好的层状结构.由于材料结构的改善,其电化学性能也有所提升,在 $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下、循环 80 圈依旧保持 $153 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的放电比容量,在 $400 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的大电流密度下可以达到 $113 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的放电比容量.另外相比其他改性方式,本工作还具有成本较低,实验周期短等优点.

参考文献(Reference):

[1] Kong F T, Longo R C, Yeon D H, et al. Multivalent Li-site doping of Mn oxides for Li-ion batteries[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(38): 21904-21912.
 [2] Zuo Y X, Li B, Jiang N, et al. A high-capacity O2-type Li-

rich cathode material with a single-layer Li_2MnO_3 superstructure[J]. Advanced Materials, 2018, 30(16): 1707255-1707255.

- [3] Xiang Y H, Wu X. Enhanced electrochemical performances of Li_2MnO_3 cathode materials by Al doping[J]. Ionics, 2018, 24(1): 83-89.
 [4] Wang Z Q, Wu M S, Xu B, et al. Improving the electrical conductivity and structural stability of the Li_2MnO_3 cathode via P doping[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 658: 818-823.
 [5] Zhao W, Xiong L L, Xu Y L, et al. High performance $\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{rGO}$ composite cathode for lithium ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2017, 349: 11-17.
 [6] Tan X, Liu R, Xie C, et al. Modified structural characteristics and enhanced electrochemical properties of oxygen-deficient $\text{Li}_2\text{MnO}_{3\delta}$ obtained from pristine Li_2MnO_3 [J]. Journal of Power Sources, 2018, 374: 134-141.
 [7] Xin D, Xu Y L, Xiong L L, et al. Sodium substitution for partial lithium to significantly enhance the cycling stability of Li_2MnO_3 cathode material[J]. Journal of Power Sources, 2013, 243(6): 78-87.
 [8] House R A, Jin L Y, Maitra U, et al. Lithium manganese oxyfluoride as a new cathode material exhibiting oxygen redox[J]. Energy & Environmental Science, 2018, 11(4): 926-932.
 [9] Zhao Y J, Xia M H, Hu X S, et al. Effects of Sn doping on the structural and electrochemical properties of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$ Li-rich cathode materials[J]. Electrochimica Acta, 2015, 174: 1167-1174.
 [10] Wang J L, Wu H L, Cui Y H, et al. A new class of ternary compound for lithium-ion battery: from composite to solid

- solution[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(6): 5125-5132.
- [11] Chen H, Hu Q Y, Peng W J, et al. New insight into the modification of Li-rich cathode material by stannum treatment[J]. Ceramics International, 2017, 43(14): 10919-10926.
- [12] Qiao Q Q, Qin L, Li G R, et al. Sn-stabilized Li-rich layered Li ($\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.58}$) O_2 oxide as a cathode for advanced lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(34): 17627-17634.
- [13] Chen Y H, Jiao Q L, Liang W, et al. Synthesis and characterization of $\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_{1.95}\text{X}_{0.05}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) cathode materials for lithium-ion battery[J]. Comptes Rendus Chimie, 2013, 16(9): 845-849.
- [14] Kubota K, Kaneko T, Hirayama M, et al. Direct synthesis of oxygen-deficient $\text{Li}_2\text{MnO}_{3-x}$ for high capacity lithium battery electrodes[J]. Journal of Power Sources, 2012, 216: 249-255.
- [15] Yan H J, Li B, Zhen Y, et al. First-principles study: Tuning the redox behavior of lithium-rich layered oxides by chlorine doping[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(13): 7155-7163.
- [16] Wu S(吴莎). Study on modification of Li_2MnO_3 cathode material for lithium ion battery by doping[D]. Hubei: Wuhan University of Technology, 2015.
- [17] Klein A, Axmann P, Yada C, et al. Improving the cycling stability of Li_2MnO_3 by surface treatment[J]. Journal of Power Sources, 2015, 288: 302-307.
- [18] Amalraj S F, Burlaka L, Julien C M, et al. Phase transitions in Li_2MnO_3 electrodes at various states-of-charge[J]. Electrochimica Acta, 2014, 123(123): 395-404.
- [19] Amalraj S F, Markovsky B, Sharon D, et al. Study of the electrochemical behavior of the "inactive" Li_2MnO_3 [J]. Electrochimica Acta, 2012, 78: 32-39.

Structures and Electrochemical Properties of Sn-Cl Co-Doped Li_2MnO_3 as Positive Materials for Lithium Ion Batteries

WANG Fei^{1,2}, ZHAI Huan-huan², WANG Du-dan², LI Yu-peng^{1,2},

CHEN Kang-hua^{1,2*}

(1. Powder Metallurgy Research Institute, Central South University, Changsha 410083, China;

2. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Positive material Li_2MnO_3 shows the highest ratio of lithium to manganese among lithium-rich materials and exhibits the theoretical capacity up to $458 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, making it one of the most promising cathode materials. However, this material has the intrinsic low electrical conductivity and poor cycle stability. In this paper, Li_2MnO_3 , the lithium-rich positive material, was prepared by sol-gel method using acetate as raw material and citric acid as a complexing agent. By using SnC_2O_4 as a tin source, Sn^{4+} instead of Mn^{4+} was introduced to obtain the materials with different doping amounts. The resultant solution was evaporated at 80°C under vigorous stirring to get a viscous gel. Next, the resulting gel was dried at 120°C for 12 h. Finally, the gathered precursor was calcined at 600°C for 6 h under an air atmosphere to obtain the target material. It was found that the proper content of Sn^{4+} doping could increase the specific discharge capacity of the material, obtaining as high as $256.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at low current, but had a detrimental influence on the rate performance. On this basis, SnCl_2 was used for doping modification, and the Sn^{4+} and Cl co-doping into Li_2MnO_3 revealed a better developed layered structure with high conductivity. The intensity of super lattice peak formed between $2\theta = 20^\circ$ and 30° was increased by Cl-doping, indicating the ordered Li/Mn in the TM layer. Especially, this Sn-Cl co-doped Li_2MnO_3 sample delivered the relatively high specific discharge capacity of approximate $160 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after 80 cycles at $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$. At the high current density of $400 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, this material provided the specific discharge capacity of $116 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, which is about twice that of the undoped sample.

Key words: lithium ion battery; positive electrode material; Li_2MnO_3 ; SnC_2O_4 ; SnCl_2 ; Sn-Cl co-doping