

DOI:10.16356/j.1005-2615.2017.01.008

Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃/氧化石墨烯复合材料的制备及电化学性能

房新梅 米常焕 陶洪亮 张迎霞

(南京航空航天大学材料科学与技术学院,南京,211106)

摘要:采用氧化石墨烯(Graphene oxide,GO)与固相法制备的 Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃ 复合得到 Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃/GO 复合电极材料,并利用 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)、透射电子显微镜(Transmission electron microscope, TEM)和能谱仪(Energy dispersive spectrometer, EDS)分别对其晶体结构、形貌进行了表征。氧化石墨烯不仅可以改善 Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃ 的导电性,而且可减小其在电解液中因溶解而发生的副反应。电化学测试表明:复合后电极材料的循环性能和倍率性能得到了明显的改善,200 圈以后容量依然为初始容量的 87.5%;5 C 大倍率的充放电后,电流密度回到 0.1 C 时,容量保持在初始容量的 95% 以上。

关键词:Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃; 锂离子电池; 正极材料; 氧化石墨烯; 电化学性能

中图分类号:O646 **文献标志码:**A **文章编号:**1005-2615(2017)01-0050-06

Preparation and Electrochemistry Performance of Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃/Graphene Oxide Composite

FANG Xinmei, MI Changhuan, TAO Hongliang, ZHANG Yingxia

(College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 211106, China)

Abstract: Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃/Graphene oxide(GO) composite material is obtained by mixing GO and the solid-state prepared Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃. The microstructure, morphology and electrochemical performances of product are analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive spectrometer (EDS) and electrochemical tests. Mildly oxidized graphene oxide mixing is found to improve the battery performance by enhancing the conductivity and protecting the cathode surface from undesired reactions with the electrolyte. The electrochemistry results show that the material exhibits better rate capacity than that of Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃ since the composite GO demonstrates the enhanced electronic conductivity. Accordingly, Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃/GO exhibits 87.5% capacity retention after 200 cycles in the cycling test, and at a large current of 5 C, Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃/GO is able to deliver 95% of the 0.1 C capacity.

Key words: Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃; lithium-ion battery; cathode material; graphene oxide; electrochemistry performance

基金项目:国家自然科学基金(21103090)资助项目;中央高校基本科研业务费专项资金(NJ20140004, NS2016058)资助项目;江苏高校优势学科建设工程资助项目。

收稿日期:2015-12-06;**修订日期:**2016-01-05

通信作者:米常焕,女,副教授,E-mail:mchmse@nuaa.edu.cn。

引用格式:房新梅,米常焕,陶洪亮,等. Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃/氧化石墨烯复合材料的制备及电化学性能[J]. 南京航空航天大学学报,2017,49(1):50-55. FANG Xinmei, MI Changhuan, TAO Hongliang, et al. Preparation and electrochemistry performance of Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃/graphene oxide composite[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics,2017,49(1):50-55.

Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃ 属于 Li₂(M_xM_(1-x))O₃ 系材料,具有与 LiMO₂ 相似的层状结构, Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃ 中 3/2 的 Li 处于晶体结构的层间,而剩余 1/2 的 Li 处于八面体的层内^[1-3]。1996 年已有部分文献报道与 Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃ 属于同系列的材料如 Li₂RuO₃, Li₂PtO₃ 等作为锂离子电池电极材料^[4-6], 因但其使用贵金属材料如 Pt, Ru 等使成本增加且存在较大的首次不可逆容量而没有受到进一步的关注。近两年,国内外的研究人员在研究富锂材料 Li₂MnO₃-LiMO₂ 过程中逐渐意识到 Li₂MnO₃ 结构单元的重要性,与 Li₂MO₃ 同属于 Li₂(M_xM_(1-x))O₃ 的系列重新引起研究人员的注意^[2,7-9]。

由于 Li₂MnO₃ 本身没有电化学活性,要使 Mn⁴⁺ 氧化到 Mn⁵⁺ 所需的电压超出了目前电解液的工作电压 (< 5 V vs. Li⁺/Li), 所以关于 Li₂MnO₃ 作为锂离子电池正极材料报道较少。但也有文献报道, Li₂MnO₃ 经过酸处理或其中的 Mn⁴⁺ 被其他离子 (Mo⁴⁺, Ru⁴⁺, Pt⁴⁺, [NiTe]⁴⁺, [RuSn]⁴⁺) 部分或全部取代后比容量有较大提高^[2,10-12]。Li₂RuO₃^[13] 材料在 3.0~4.0 V 电压区间内有 160 mAh·g⁻¹ 的放电比容量。Mori 等人^[14] 曾利用两种氧化物具有相似的电化学性能, 成功地将 Ru 部分取代了 Li₂MnO₃ 中的 Mn, 利用高温固相法合成了一系列 Li₂Mn_{1-x}Ru_xO₃, 研究表明, 当 Ru 的取值在 0.1 < x < 0.8 范围, 烧结温度大于 900 °C 时, 可以形成固溶体材料。随着 Ru 的取代, 有效提高了 Li₂MnO₃ 体系的电导率和充放电性能。但是 Ru 部分取代了 Li₂MnO₃ 中的 Mn, 在高温固相烧结过程中也会产生小部分的 Mn³⁺。Mn³⁺ 易溶解在电解液里并沉积在负极表面, 而且这些 Mn³⁺ 会通过歧化反应转变为 Mn²⁺ 和 Mn⁴⁺, 从而增加了电池的阻抗。所以在充放电过程中容量衰减现象严重, 限制了材料的应用^[15]。

针对以上问题, 本文采用固相法合成了 Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃, 以物理混合的方式将其与氧化石墨烯 (Graphene oxide, GO) 复合得到 Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃/GO, 以期改善电化学性能。

1 实验部分

1.1 固相法合成 Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃

按 Li : Mn : Ru = 2.1 : 0.4 : 0.6 的化学计量比分别称取 Li₂CO₃ (分析纯)、MnCO₃ (分析纯) 和 RuO₂ (分析纯), 将其混合研磨 30 min 后, 在程序升温管式炉中 900 °C 空气气氛下焙烧 15 h 后, 冷却到室温, 取出后研磨 30 min, 再置于管式炉内, 在空气气氛中 950 °C 焙烧 15 h, 冷却至室温后

即得到目标产物。其中所有升温和降温速率均为 2 °C/min。

采用 Hummers 法^[16-17] 合成 GO, 浓度为 1 mg/mL, 然后与 Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃ 按质量比 1 : 10 分散在去离子水中, 超声 60 min 后抽滤, 90 °C 真空干燥, 得到 Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃/GO 复合材料。

1.2 材料的表征与电化学性能测试

采用 X 射线衍射分析仪 (德国 Bruker 公司) 对样品进行晶体结构的分析, 使用 Cu 靶 K_α 射线, 40 kV 管电压, 40 mA 管电流, 扫描速率 6°/min, 扫描范围 10°~60°; 采用扫描电子显微镜 (德国 LEO 公司) 和透射电子显微镜 (日本的 JEM-1230) 观察样品的微观形貌和各元素分布情况。

将制得的正极材料、乙炔黑、PVDF 以质量比为 8 : 1 : 1 的比例混合, 以 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 为溶剂调成浆液, 将浆液均匀地涂覆在预处理过的光滑平整的铝箔上, 110 °C 下真空干燥 12 h, 得到正极片。采用 Celgard2500 隔膜, 以纯金属锂片作为对电极, 1 mol/L LiPF₆/(EC + DMC) (体积比 1 : 1) 的混合液为电解液, 在手套箱 (米开罗那中国有限公司) 中组装成 CR2016 型扣式电池, 采用武汉金诺公司生产的蓝电电池测试系统以不同充放电倍率进行电化学性能测试, 充放电电压范围为 2.0~4.6 V。使用 660b 型电化学工作站 (上海华辰仪器有限公司) 对组装的扣式电池进行循环伏安测试 (电压范围: 2.0~4.6 V, 扫描速率: 0.5 mV/s) 和交流阻抗测试 (频率范围: 10⁵~10⁻² Hz, 振幅为 5 mV)。若未指明, 文中的电位值均相对于 Li⁺/Li 而言。

2 实验结果与讨论

2.1 X-射线衍射 (XRD) 结果分析

图 1 为固相法合成的 Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃ (图中简称 LRMO, 下同) 和 Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃/GO (图中简称 LRMO/GO, 下同) 的 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 图谱。由图 1 可知, 样品具有典型的 α-NaFeO₂ 层状结构, 属于六方晶系, R-3m 空间群。衍射峰强度大, 峰形尖锐, 这表明晶体生长完好。对比 GO 复合前后的 XRD 图谱, 复合后由于 GO 的比表面大, 使复合物中过渡金属氧化物的 XRD 衍射峰强度略有降低, 此外, 没有观察到其他杂质峰。表 1 列出了 Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃ 结晶学性能参数。层状结构的 c/a = 4.899, 当层状材料的 c 轴方向形变, 晶体会由立方结构向层状结构转变, c/a 值越偏离 4.899, 就表明层状结构越好, Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃ 的 c/a = 4.981, 说明该材料具有良好的层状结构。

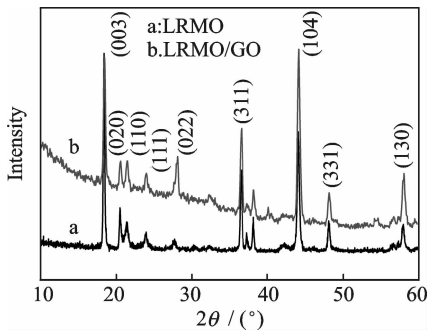


图1 $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ 和 $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3/\text{GO}$ 的 XRD 图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ (denoted by LRMO) and $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3/\text{GO}$ (denoted by LRMO/GO)

表1 $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ 的结晶参数

Tab. 1 Crystallization parameter of $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$

样品	a/nm	c/nm	c/a	$V/\text{\AA}$
$\text{Li}_2\text{Ru}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$	2.859	14.241	4.981	100.81

2.2 形貌分析

图2为 $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ 和 $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3/\text{GO}$ 的扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)照片(图2(a, b)), $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3/\text{GO}$ 的透射电子显微镜(Transmission electron microscope, TEM)照片(图2(c)) and 能谱仪(Energy dispersive spectrometer, EDS)元素分布图(图2(d~g))。从图2(a)可以看出, $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ 颗粒表面光滑, 粒径大约在 $3\ \mu\text{m}$, 出现少量团聚, 这种出现颗粒较大的原因是高温烧结容易使颗粒长大。通过图2(b)可以看出, GO附着在 $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ 颗粒表面。 $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3/\text{GO}$ 的 TEM 和 EDS 元素分布表征如图2(c)所示, GO完全附着在材料的表面, 与 SEM 结果一致。通过 $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3/\text{GO}$ 的 EDS 元素分布图可以看出 Mn、Ru、O、C 四种元素均匀分布在样品里。

2.3 电化学性能测试

图3是 $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ 在 $2.0\sim 4.6\ \text{V}$ 范围内前3圈的循环伏安曲线, 扫描速率为 $0.5\ \text{mV/s}$ 。从图中可以看出, 在首次正向扫描过程中, $4.4\ \text{V}$ 附近出现的一个明显的氧化峰, 在随后的充电过程中消失, 主要归因于 Li^+ 脱出的同时 O^{2-} 被氧化出晶格, 等效于脱出 Li_2O , 这也是首次不可逆的原因所在^[18]。在3圈循环扫描过程中, $3.6\ \text{V}$ 附近出现氧化峰, $3.75\ \text{V}$ 附近出现还原峰, 这对应着 $\text{Ru(V)}/\text{Ru(IV)}$ 的氧化还原反应。 $3.5\ \text{V}$ 以下, 出现了一个较大的还原峰, 这可能是 Mn(IV) 还原为 Mn(III) 引起的。在充电过程中, 不可逆氧化峰主要是由于“氧流失”造成^[19], 其主要反应如下

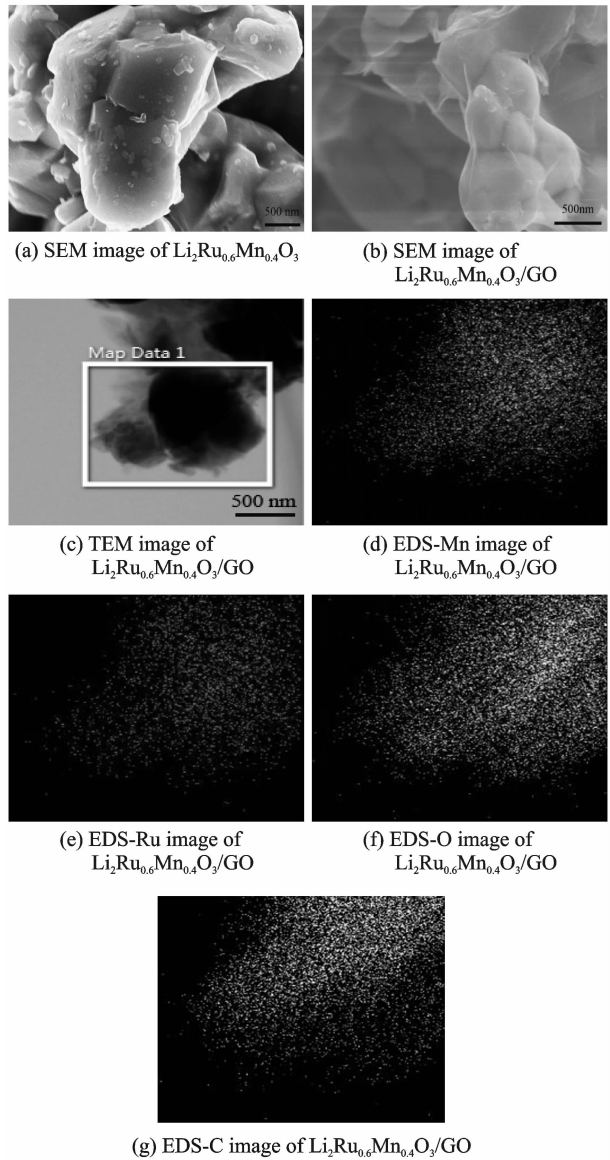


图2 $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ 和 $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3/\text{GO}$ 的 SEM 图, $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3/\text{GO}$ 的 TEM 图, $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3/\text{GO}$ 的 EDS 分析图

Fig. 2 SEM images of $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ and $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3/\text{GO}$, TEM and EDS images of $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3/\text{GO}$

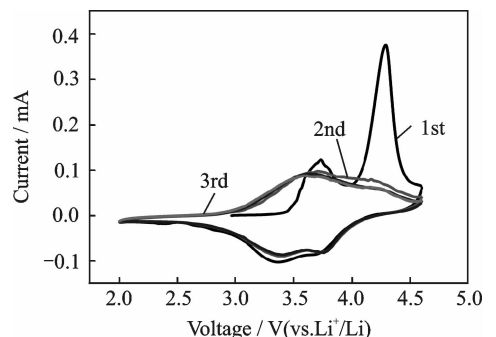
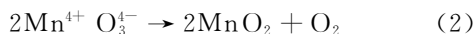


图3 $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ 在 $0.5\ \text{mV/s}$ 的伏安曲线
Fig. 3 Cyclic voltammetric curves of $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ at scan rate of $0.5\ \text{mV/s}$



式(1)为电化学过程,此时 Li⁺ 在正极中脱出,式(2)为化学步骤反应,此时氧脱出,与 Li⁺ 结合成 Li₂O。当这部分 Li⁺ 嵌入时,可能只伴随着 Mn(IV)还原为 Mn(III),所以在第一圈的循环伏安曲线中,只看到了一个还原峰。在接下来的循环中,可以看到,随着 Li⁺ 的嵌入,有两个还原峰出现,这可能是 Ru(V)/Ru(IV)和 Mn(III)/Mn(IV)的还原反应,在以后的循环中,依然伴随着 Ru(V)/Ru(IV)和 Mn(III)/Mn(IV)的还原反应。

图 4 为 Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃ 和 Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃/GO 在 0.1 C 倍率下的第 1,2,5 圈的充放电曲线,图 4(a)中 Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃ 的首次充放电比容量分别为 239.5, 176.1 mAh · g⁻¹, 库仑效率为 73.5%, 容量随着循环次数的增加而衰减。图 4(b)中 Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃/GO 的首次充放电比容量分别为 176, 135 mAh · g⁻¹, 库仑效率为 76.7%, 容量随着循环次数的增加而略有增长,这是因为 GO 影响了电极材料与电解液的接触,随着循环次数增加,电极材料逐渐被活化,材料比容量逐渐增加。Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃ 和 Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃/GO 首次充放电曲线相似,都有两个电压平台,其中在 3.5~4.2 V 电压范围内的平台,为 Ru⁵⁺/Ru⁴⁺ 的耦合,4.2~4.5 V 范围的电压平台在以后的充放电曲线中没有出现。这与循环伏安曲线一致,主要归因于 Li⁺ 脱出的同时 O²⁻ 被氧化出晶格,等效于脱出 Li₂O,造成了材料的首次不可逆。从图中还可以看出,随着循环次数的增加, Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃ 极化越来越严重,而 Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃/GO 复合材料充放电平台电位差越来越小,极化越来越小,这是由于 GO 具有良好的导电性。

图 5 为 Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃ 和 Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃/GO 在 0.1 C 电流密度下进行 200 次放电循环曲线。从图中可以看出, Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃ 在循环过程中有较明显的容量衰减,首次放电比容量为 176.1 mAh · g⁻¹, 循环 200 圈以后,容量衰减到初始容量的 46.3%, 而 Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃/GO 在循环过程中,前 5 次循环放电比容量呈现增加的趋势。Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃/GO 的首次放电比容量为 135 mAh · g⁻¹, 循环 200 圈以后,容量依然保持在初始容量的 87.5%。

图 6 为两种样品在不同电流密度 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 C 下的放电比容量对比图,充放电电压区间在 2.0~4.6 V。在低倍率 0.1 C 下两种样品的放电比容量都不稳定,出现不同的波动。在 0.1~5.0 C 电流密度下,与 Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃ 相对应的放电比容量分别为 175, 118, 61, 43, 33,

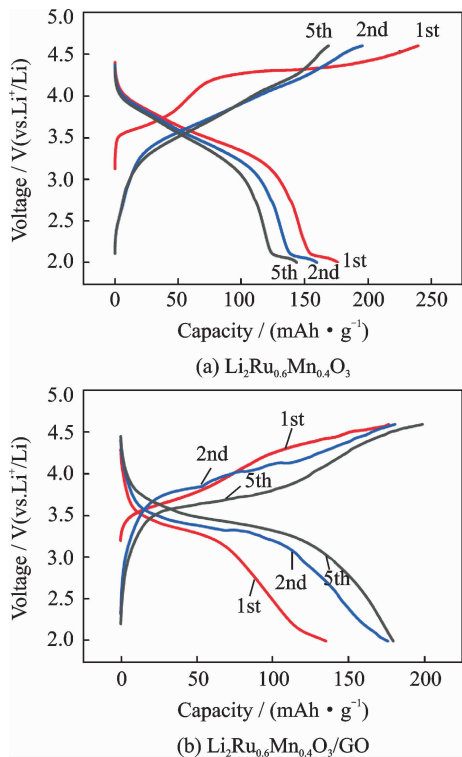


图 4 Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃ 和 Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃/GO 在 0.1 C 倍率下的充放电曲线

Fig. 4 Charge/discharge curves of Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃ and Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃/GO at current density of 0.1 C

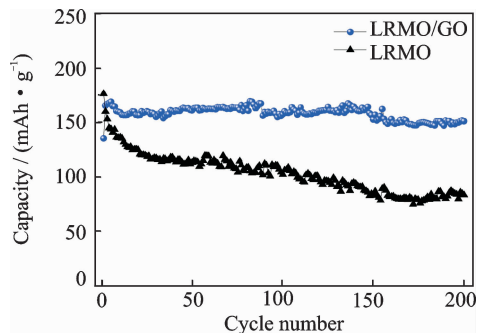


图 5 Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃ 和 Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃/GO 在 0.1 C 倍率下的放电循环曲线

Fig. 5 Cycling curves of Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃ and Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃/GO at current density of 0.1 C

24 mAh · g⁻¹。与 Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃/GO 相对应的放电比容量分别为 158, 124, 78.5, 65.7, 51.1, 43.3 mAh · g⁻¹。在进行完 0.1~5.0 C 的倍率性能测试后将电流密度降低至 0.1 C 电流密度,发现与 GO 复合的正极材料较大电流放电前的比容量值相近,为 157.5 mAh · g⁻¹,而未复合的纯相正极材料为 116 mAh · g⁻¹,远远不能达到大电流放电前的比容量值。这说明与 GO 复合后,活性物质在电解液中的溶解受到了阻碍, Li₂Ru_{0.6}Mn_{0.4}O₃ 在大电流充放电时结构的坍塌得到了有效的缓解,从而提高了材料的倍率性能。

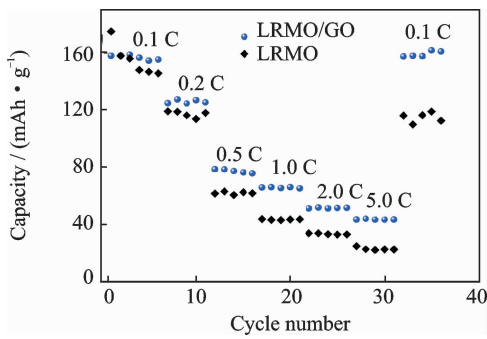


图6 $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ 和 $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3/\text{GO}$ 的倍率性能曲线

Fig. 6 Cycle performance of $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ and $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3/\text{GO}$ under different current rates

0.1 C 电流密度下循环 50 圈后的 $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ 和 $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3/\text{GO}$ 电极的交流阻抗测试如图 7 所示。图形可分为 3 部分组成:高频区域的半圆对应界面阻抗(R_{SEI}),与锂离子通过 SEI 膜时的迁移有关;中频区域的半圆代表电荷转移阻抗(R_{ct}),具体是锂离子在电极材料表面的传荷传输过程及电子的转移过程引起的;低频区的直线部分代表韦伯(Warburg)阻抗,与锂离子的固态扩散过程有关。中高频区半圆半径越小,材料的传荷阻抗也越小。从图 7 中可以看出, $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3/\text{GO}$ 样品的中高频区半圆半径明显小于 $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ 的中高频区半圆半径,这表明 $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3/\text{GO}$ 的传荷阻抗比较小。对所得的图谱进行拟合,发现 $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3/\text{GO}$ 复合物的电荷转移电阻(R_{ct})为 35.12Ω ,小于 $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ 的电荷转移电阻(44.53Ω)。这表明 GO 提高了材料的电子导电性。

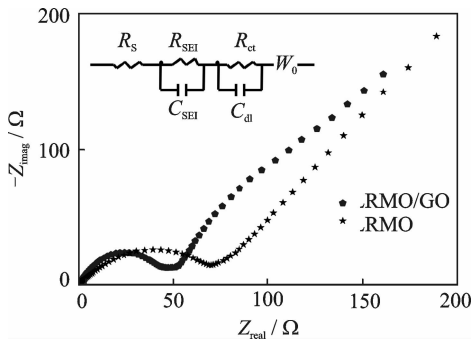


图7 $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ 和 $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3/\text{GO}$ 电极的交流阻抗谱图(频率范围 100 kHz~10 mHz)

Fig. 7 Electrochemical impedance spectra of $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ and $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3/\text{GO}$ from 100 kHz to 10 mHz

3 结束语

本文采用 GO 与以固相法合成的

$\text{Li}_2\text{Ru}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ 材料进行复合,并对其结构、形貌进行表征。研究发现,GO 未对 $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_3$ 的结晶性能和过渡氧化态造成影响;而通过比较复合前后的交流阻抗可以看出,GO 提高了材料的电子导电性,明显改善了其电化学性能。

参考文献:

- [1] 卢华权,吴锋,苏岳峰,等.草酸盐共沉淀法制备锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 及其电化学性能[J].物理化学学报,2010,26(1):51.
LU Huaquan, WU Feng, SU Yuefeng, et al. Electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ as cathode material for lithium-ion batteries prepared by oxalate co-precipitation method [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2010, 26(1): 51.
- [2] SATHIYA M, ROUSSE G, RAMESHA K, et al. Reversible anionic redox chemistry in high-capacity layered-oxide electrodes[J]. Nature Materials, 2013, 12: 827.
- [3] 王剑,其鲁,柯克,等.新合成方法制备的 LiCoO_2 正极材料的结构和电化学性能研究[J].无机化学学报, 2004, 20(6): 635.
WANG Jian, QI Lu, KE Ke, et al. Structure and electrochemical performance studies of LiCoO_2 cathode material prepared by new method[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2004, 20(6): 635.
- [4] KOBAYASHI H, KANNO R, KAWAMOTO A Y, et al. Physical properties of the de-lithiated $\text{Li}_{1-x}\text{RuO}_3$ with the layered structure [J]. Solid State Ionics, 1996, 86/87/88: 859.
- [5] KOBAYASHI H, KANNO R, TABUCHI M, et al. Structure and charge/discharge characteristics of new layered oxides: $\text{Li}_{1.8}\text{Ru}_{0.6}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$ and Li_2IrO_3 [J]. Journal of Power Sources, 1997, 68: 686.
- [6] OKADA S, YAMAKI J, ASAKURA K, et al. Cathode characteristics of layered rocksalt oxide, Li_2PtO_3 [J]. Electrochim Acta, 1999, 45: 329.
- [7] SATHIYA M, RAMESHA K, ROUSSE G, et al. High performance $\text{Li}_2\text{Ru}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_3$ ($0.2 \leq y \leq 0.8$) cathode materials for rechargeable lithium-ion batteries: Their understanding[J]. Chemistry of Materials, 2013, 25: 1121.
- [8] 孔凡军,钱斌,须静怡,等.新型锂离子正极材料 $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ 的结构及其电化学性能[J].常熟理工学院学报, 2013, 27(2): 1.
KONG Fanjun, QIAN Bin, XU Jingyi, et al. The structure and electrochemical properties of the new cathode material of $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ [J]. Journal of Changshu Institute Technology, 2013, 27(2): 1.

- [9] 朱圆金枝,钱斌,须静怡,等. 新型三元锂离子正极材料 Li₂Ru_{1/3}Co_{1/3}M_{1/3}O₃ 的合成及其电化学性能[J]. 功能材料,2014,B12:115.
ZHU Yuanjinzhi,QIAN Bin,XU Jingyi,et al. Preparation and electrochemical properties of Li₂Ru_{1/3}Co_{1/3}M_{1/3}O₃ ternary cathodes for new type lithium batteries[J]. Journal of Functional Materials, 2014, B12: 115.
- [10] TANG W. Preparation of plate-form manganese oxide by selective lithium extraction from monoclinic Li₂MnO₃ under hydrothermal conditions[J]. Chemistry of Materials,2000,12:3271.
- [11] KUMAR V,BHARDWAJ N,TOMAR N,et al. Novel lithium-containing honeycomb structures[J]. Inorganic Chemistry,2012,51:10471.
- [12] SATHIYA M,RAMESHA K, ROUSSE G, et al. Li₄NiTeO₆ as a positive electrode for Li-ion batteries [J]. Chemical Communications,2013,49:11376.
- [13] KOBAYASHI H, KANNO R, KAWAMOTO Y, et al. Structure and lithium deintercalation of Li_{2-x}RuO₃[J]. Solid State Ionics,1995,82:25.
- [14] MORI D,SAKAEBE H,SHIKANO M,et al. Synthesis, phase relation and electrical and electrochemical properties of ruthenium-substituted Li₂MnO₃ as a novel cathode material[J]. Journal of Power Sources, 2011,196:6934.
- [15] TALYOSEF Y, MARKOVSKY B, SALITRA G, et al. The study of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 5-V cathodes for Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2005, 146:664.
- [16] HUMMERS Jr. W S, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide[J]. Journal of the American Chemical Society,1958,80:1339.
- [17] XU Y X, SHENG K X, LI C, et al. Highly conductive chemically converted graphene prepared from mildly oxidized graphene oxide [J]. Journal of Materials Chemistry,2011,21:7376.
- [18] TSAI Y W, HWANG B J, CEDER G, et al. In-situ X-ray absorption Spectroscopic study on Variation of electronic transitions and local structure of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode material during electrochemical cycling[J]. Chemistry of Materials,2005,17:3191.
- [19] KIM J S, JOHNSON C S, VAUGHEY J T, et al. Electrochemical and structural properties of xLi₂M' O₃ • (1 - x) LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O₂ electrodes for lithium batteries (M' = Ti, Mn, Zr; 0 ≤ x ≤ 0.3) [J]. Chemistry of Materials,2004,16:1996.

