

锂离子电池正极材料 $\text{Li}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4$ 的合成及电化学性能研究

王琳, 吕东平, 杨勇*

(厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室, 化学与化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用水热辅助溶胶凝胶法及球磨包碳技术合成 $\text{Li}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 1$) 与碳纳米管复合材料, X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 表征复合材料的结构与形貌. 循环伏安 (CV)、交流阻抗 (EIS)、充放电曲线测试材料的电化学性能, 并与 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 和 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4/\text{C}$ 作对比. 掺钴可以改善 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 电极的倍率放电性能.

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 正硅酸盐; 电化学性能

中图分类号: TM911

文献标识码: A

近年来, 锂离子电池因其高工作电压、高比容量及无污染等优点已经成为便携式电子产品电源的首选. 然而作为动力电源, 过渡金属氧化物类正极材料的成本和安全仍是现今困扰的问题^[1]. 因此, 安全可靠的聚阴离子型正极材料, 引起了研究者的关注^[2]. 1996 年 Goodenough 等首先报道用橄榄石型 LiFePO_4 作为锂离子电池正极材料^[3], Armand 等提出以 SiO_4 四面体为聚阴离子基团的另一类正硅酸盐材料 (Li_2MSiO_4 , $M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$)^[4]. 与层状过渡金属氧化物锂盐 (LiCoO_2 等) 相比, 聚阴离子型材料有更高的结构稳定性和安全性. 而正硅酸盐类与磷酸盐类相比, 前者结构稳定、资源丰富, 更重要的是硅酸盐允许 2 个 Li^+ 可逆脱嵌 (理论容量达 $330 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)^[2,5-6]. 虽然 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 有较好的循环稳定性, 但其容量偏低, 难实现超出 1 个 Li^+ 可逆脱嵌^[7-8]. 而 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 的 Mn 因其更易发生由 Mn^{2+} 向 Mn^{4+} 转化, 从而实现 2 个 Li^+ 脱嵌^[9]. Li 经过碳包覆技术制得的 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 纳米材料, 也可实现超过 1 个 Li^+ 可逆脱嵌 (放电容量 $209 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 相当于 1.25 个 Li^+ 可逆脱嵌)^[6]. 相对而言, $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 的循环性能较差, 容量衰退明显^[2,9]. 而 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 则有较高的充放电平台, 利于获得更高的能量密度^[10-11]. 据

此, 若能合成 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 与 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 混排的固溶体结构, 则可望获得较高电位平台和较大容量的正硅酸盐. 本文首次采用水热辅助溶胶凝胶法合成 $\text{Li}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4/\text{C}$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5$) 系列纳米材料, 再经球磨包覆碳制得正硅酸盐碳纳米管复合材料, 并研究 Co 掺杂的 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 结构及电化学性能.

1 实验

1.1 材料制备

由于高温下 Co^{2+} 可被碳还原, 因此 $\text{Li}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4/\text{C}$ 复合材料无法在烧结过程中一步制得. 倘若先以空气预烧前驱体 ($\text{Gong}^{[12]}$) 合成的 $\text{Li}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4$ 又可能生成 Mn_3O_4 杂相. 有鉴于此, 本文采用水热辅助溶胶凝胶法并借助球磨碳包覆制得 $\text{Li}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$) 与碳纳米管的复合材料. 步骤如下: 将乙酸锰 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (物质的量分别为 $0.01 \text{ mol}, 0.009 \text{ mol}, 0.007 \text{ mol}, 0.005 \text{ mol}$), 乙酸钴 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (物质的量分别为 $0, 0.001 \text{ mol}, 0.003 \text{ mol}, 0.005 \text{ mol}$), 正硅酸四乙酯 (TEOS) (0.01 mol) 放入装有无水乙醇的聚四氟乙烯罐中, 滴入适量冰醋酸 (催化剂), 搅拌密封装入水热反应釜 ($120 \text{ }^\circ\text{C}, 20 \text{ h}$), 可得凝胶前驱体. 将前

躯体烘干,与计量比的 Li_2CO_3 (0.01 mol) 混合球磨(丙酮作为分散剂,500 r/min,5 h),蒸干粉碎压片,在氩气中煅烧(600 °C、10 h)即得产物.将合成的硅酸盐材料产物与碳纳米管以 4:1 (by mass) 混合球磨(450 r/min、20 h),即成碳包覆的硅酸盐材料.

1.2 电池组装

将 $\text{Li}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 1$) 分别与导电剂乙炔黑、粘合剂 PVDF(聚偏氟乙烯)按 8:1:1 (by mass) 混匀,加入适量溶剂 NMP(N-甲基吡咯烷酮),调成浆后再将其均匀涂于铝箔上,烘干(75 °C)即得正极.将正极与金属锂片(负极),1 mol · L⁻¹ $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC}$ (1:1, by volume) 的电解液和 Celgard2300 隔膜,在充满氩气的手套箱内组装成扣式电池.

1.3 材料表征

样品 XRD 测试使用 Panalytical X'Pert 型粉末 X 射线衍射仪(荷兰 Philip 公司),石墨单色器, Cu 靶($\lambda = 0.15406$ nm),管电压 40 kV,管电流 30 mA,步长 0.0167°,每步停留 10 s,10°~80°间收集数据,使用 MDI Jade 5.0 精化软件作晶胞参数计算. S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)(日本 HITACHI 公司)观察合成样品的形貌.

CR2025 型扣式电池测试使用 CT2001A 充放电仪(武汉兰电),电流密度分别为 10 mA · g⁻¹、20 mA · g⁻¹、50 mA · g⁻¹,电位区间 2~4.8 V,温度 28 °C. VersaSTAT MC Multichannel Potentiostat/Galvanostat(美国 Princeton Applied Research 公司)测定电极的循环伏安和交流阻抗.扫描速率 0.05 mV · s⁻¹,电位区间 2~4.8 V;频率范围 1000 kHz~1 Hz,电位微扰信号 5 mV.

2 结果与讨论

$\text{Li}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 1$) 系列样品的 XRD 谱图如图 1 所示.从图看出,未掺钴的 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 结构属于正交晶系,空间群为 $Pmn2_1$.经精修计算,其晶胞参数为 $a = 0.6307$ (9) nm, $b = 0.5373$ (8) nm, $c = 0.4961$ (4) nm.而 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 也属于正交晶系, $Pbn2_1$ 空间群,晶胞参数为 $a = 0.6276$ (2) nm, $b = 1.0715$ (9) nm, $c = 0.4935$ (3) nm. $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 与 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 虽属不同空间群,但两者同属正交晶系,晶胞参数存在超晶格关系,可在一定的 Co/Mn 配比范围内组成固溶体.尤其是在 $x \leq 0.3$, $\text{Li}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4$ 系列材料

呈现较好的固溶体特征,即未出现 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 的特征衍射峰,相关谱图与 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 衍射相似,但衍射峰位置发生偏移.而当 $x=0.5$ 时,对应的谱图有明显的变化,在 20°~25° 范围内虽然仍同样存在 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 的衍射峰,但又出现了两个明显的衍射峰,这是来自 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ $Pbn2_1$ 结构特征衍射.依据 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 的 $Pmn2_1$ 结构精修,该系列材料的晶胞参数(a, b, c, V)即如图 2 所示.图中给出, $x \leq 0.3$ 时,晶胞参数并未因 Co 含量增加发生明显的变化;至 $x > 0.3$, (如 $x = 0.5$) 晶胞参数则发生显著的变化,单胞体积明显膨胀.由此可见 $x \leq 0.3$ 时, $\text{Li}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4$ 当为固溶体结构;而 $x \geq 0.5$ 则可能成为 $\text{Li}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4$ 固溶体与 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 的两相混合物.

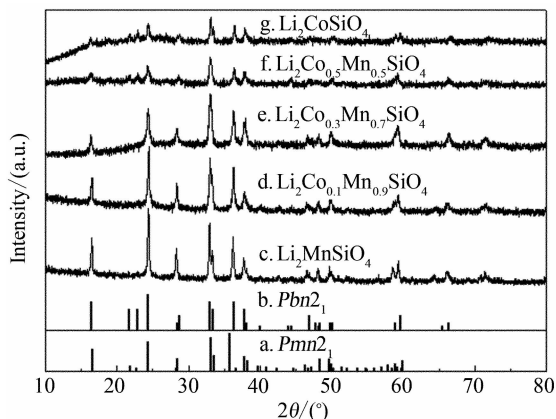


图1 $\text{Li}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 1$) 系列材料的 XRD 图谱(c~g)和 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 的 $Pmn2_1$ (a)、 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 的 $Pbn2_1$ (b) 衍射峰

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Li}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 1$) and positions of diffraction peaks of the $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ - $Pmn2_1$ (a) and $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ - $Pbn2_1$ (b)

图 3a 是未包覆碳 $\text{Li}_2\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{SiO}_4$ 的 SEM 照片.可以看出,未包覆的材料颗粒较均匀,粒径为 50~100 nm.球磨碳包覆后(图 3b),材料粒径进一步减小,同时颗粒表面上附有较小粒径的沉积物,这可能与包覆的碳纳米管有关.

图 4 给出 $\text{Li}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5$) 在 10 mA · g⁻¹ 电流密度下的放电曲线.图中, $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ (a) 放电曲线仅为一直线,无明显的放电平台,这可能与 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 由于固有较低的电导率而引起的电阻极化、以及材料颗粒大小和碳分散程度有关.值得注意的是,该复合材料可能由于碳包覆不完全,给电极性能带来一定的负面影

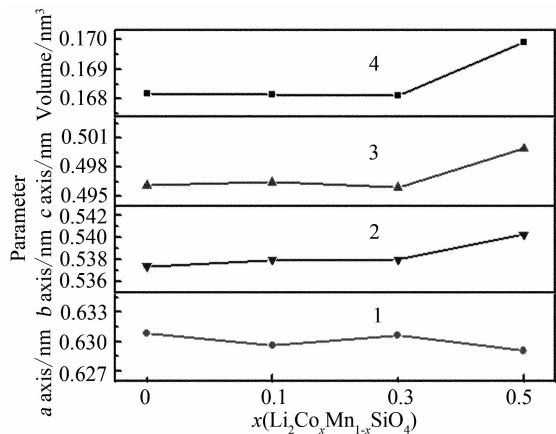


图2 $\text{Li}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5$) 系列材料的晶胞参数曲线

1. a 轴, 2. b 轴, 3. c 轴, 4. 晶胞体积 V

Fig. 2 Lattice parameters as a function of Co content (x) for the $\text{Li}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5$) curves: 1. a axis, 2. b axis, 3. c axis, 4. cell volume

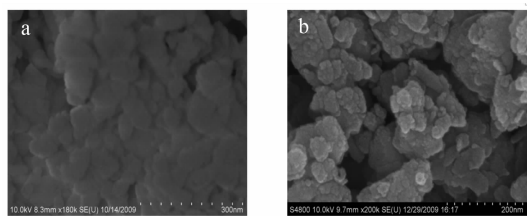


图3 $\text{Li}_2\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{SiO}_4$ (a) 和 $\text{Li}_2\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{SiO}_4/\text{C}$ (b) 的扫描电镜 (SEM) 照片

Fig. 3 SEM images of the $\text{Li}_2\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{SiO}_4$ (a) and $\text{Li}_2\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{SiO}_4/\text{C}$ samples (b)

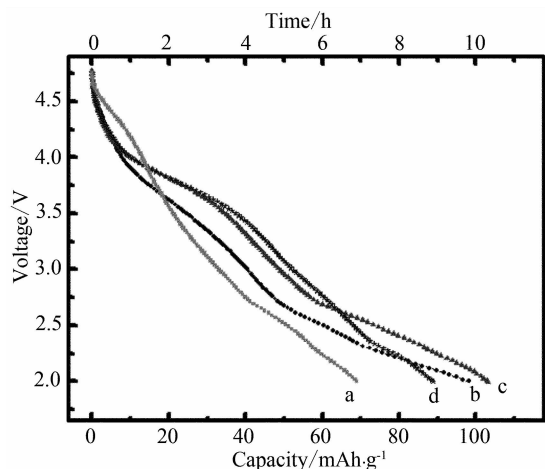


图4 $\text{Li}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5$, 依序 a、b、c、d) 电极的放电曲线

电流密度: $10 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, 电位区间: $2.0 \sim 4.8 \text{ V}$

Fig. 4 Comparison of the initial discharge curves of $\text{Li}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5$, illustrated as a, b, c, d) $i: 10 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}, E: 2.0 \sim 4.8 \text{ V}$

响^[13]. 据图, 随着 Co 掺杂量增加, $\text{Li}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.1, 0.3$) 电极的放电容量渐增, 如 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 电极放电容量为 $70 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 而 $\text{Li}_2\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{SiO}_4/\text{C}$ 电极的增至 $105 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 这主要表现在 4 V 平台容量的增加. 显然 Co 取代 Mn, 可有效改善该电极性能. 图 5 循环伏安扫描表明 $\text{Li}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5$) 电极均分别在 4.5 V 和 4.8 V 处出现氧化峰. 其中 4.5 V 氧化峰, 随着 Co 量增加 ($x \leq 0.3$), 电位负移且峰面积增大, 这说明 Co 掺杂可有效降低电极极化, 利于锂离子的脱出. 高电位 (4.8 V) 氧化峰对应于锂离子脱出, 但可能还与电解液氧化有关^[14]. 负向扫描 4 V 的还原峰表征 $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ 变化^[10], Co 增加, 该还原峰面积加大. 但对 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 电极却未观察到明显的还原峰 (表征锂离子嵌入).

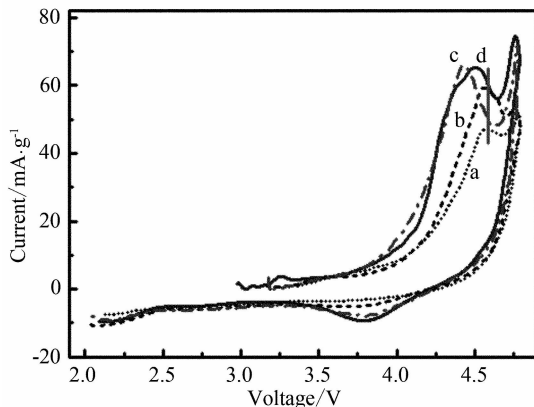


图5 $\text{Li}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5$, 依序 a、b、c、d) 电极的循环伏曲线
扫描速率: $0.05 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig. 5 Cyclic voltammograms of the $\text{Li}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5$, illustrated as a, b, c, d) at a scan rate of $0.05 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

图6为 $\text{Li}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5$) 扣式电池 (开路电位) 电极交流阻抗图谱. 如图, 高频区表征电荷传递阻抗的半圆半径以 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 电极的为最大 (30Ω), 而当 Co 取代 Mn 后, 半径逐减, 至 $x=0.3$, 电极电荷传递阻抗最小 (20Ω). 由此可说明: Co 的掺入提高了 Li^+ 的脱嵌能力.

图7是 $\text{Li}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5$) 电极不同电流密度下的放电容量. 可以看到, 电流密度增大, 电极放电容量衰减. 大电流密度下, $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 电极放电容量衰减最快. 据图,

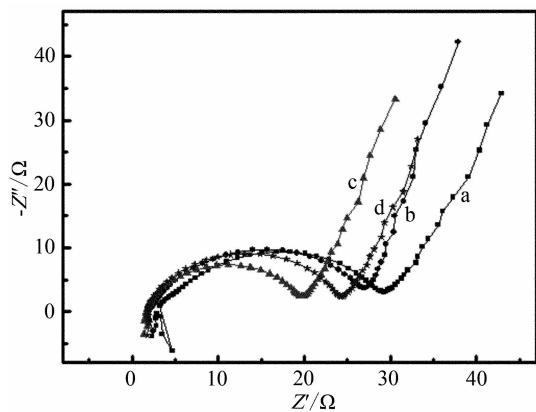


图6 $\text{Li}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5$, 依序 a、b、c、d) 扣式电池开路电位下电极的交流阻抗图谱

Fig. 6 AC impedance spectra of the $\text{Li}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5$, illustrated as a, b, c, d) at open circuit potential

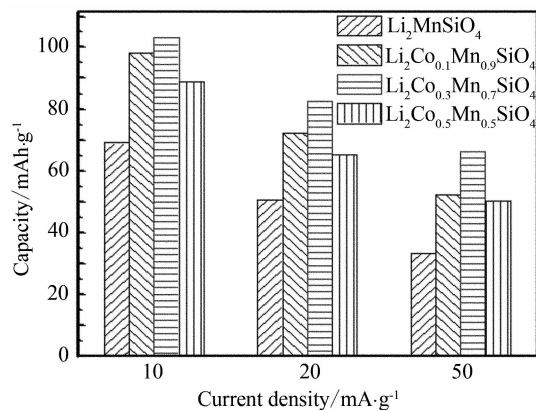


图7 $\text{Li}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5$) 电极放电容量(电流密度 10、20、50 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$)

Fig. 7 The initial discharge capacities of the $\text{Li}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4/\text{C}$ ($x=0, 0.1, 0.3, 0.5$) at different current densities (10, 20, 50 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$)

该电极放电容量由 10 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 下的 70 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 减小至 50 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 下的 30 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量衰减率高达 56.5%; 掺入 Co 离子后, 以 $x=0.3$ 为例, 放电容量从 10 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 下的 105 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 降至 50 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 下的 77.2 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量衰减率仅为 26%。可见 Co 对 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 电极倍率性能有明显改善。

$\text{Li}_2\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{SiO}_4$ 电极之所以具有最佳的容量及倍率特性的原因在于, 该样品保持了固溶体结构, Co 离子的掺入可有效降低电极的极化, 利于电化学反应; 同时, 也可使 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 的反应容量加大。而对 $x=0.5$ 的样品, 因其呈 $\text{Li}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4$ 、

$\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 两相混合特征且 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 电导率较低、锂离子脱嵌电位偏高^[10], 致使该电极性能较差。但从另一方面看, 掺钴电极循环稳定性仍无明显改善, 如 10 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下, 20 次循环后 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 容量保持率为 35%, $\text{Li}_2\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{SiO}_4/\text{C}$ 为 34%, 两者相差无几, 显然 Co 掺入仍不能抑制电极充放电过程快速衰减。

3 结论

采用水热辅助溶胶凝胶法合成 Co 取代的 $\text{Li}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4/\text{C}$ 材料, 再经球磨碳包覆制得硅酸盐碳纳米管复合材料。当 Co 掺入量 $x \leq 0.3$ 时, 可得 $\text{Li}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4$ 固溶体结构, 该材料与 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 同构; Co 量 $x \geq 0.5$ 时, 该材料则呈 $\text{Li}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4$ 和 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 的混合相结构。Co 可有效地提高 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 放电容量, 10 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下, 放电容量从 70 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ($x=0$) 提高至 105 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ($x=0.3$); 与 10 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 相比, 50 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 下 $\text{Li}_2\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{SiO}_4/\text{C}$ 放电容量仅减少 26%, 大大小于 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 电极之 55.6% 的衰减。掺 Co 量为 $x=0.3$ 的样品合成有助于提高 Li^+ 脱嵌能力, 电极倍率性能最佳。

参考文献 (References):

- [1] Armand M, Tarascon J M. Building better batteries[J]. Nature, 2008, 451(7179): 652-657.
- [2] Dominko R, Bele M, Gaberscek M, et al. Structure and electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as potential Li-battery cathode materials[J]. Electrochemistry Communications, 2006, 8(2): 217-222.
- [3] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(4): 1188-1194.
- [4] Armand M. Lithium insertion electrode materials based on orthosilicate derivatives: United State Patent, 6085015 [P]. 2000-07-04.
- [5] Gong Z L, Li Y X, Yang Y. Synthesis and characterization of $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_4$ as a cathode material for lithium-ion batteries [J]. Electrochemical and Solid State Letters, 2006, 9(12): A542-A544.
- [6] Li Y X, Gong Z L, Yang Y. Synthesis and characterization of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ nanocomposite cathode material for lithium ion batteries [J]. Journal of Power Sources,

- 2007,174(2):528-532.
- [7] Nyten A, Abouimrane A, Armand M, et al. Electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as a new Li-battery cathode material [J]. *Electrochemistry Communications*, 2005,7(2):156-160.
- [8] Gong Z L, Li Y X, He G N, et al. Nanostructured $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ electrode material synthesized through hydrothermal-assisted sol-gel process [J]. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2008,11(5):A60-A63.
- [9] Dominko R, Bele M, Kokalj A, et al. $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ as a potential Li-battery cathode material [J]. *Journal of Power Sources*, 2007,174(2):457-461.
- [10] Gong Z L, Li Y X, Yang Y. Synthesis and electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ as cathode material for lithium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2007,174(2):524-527.
- [11] Armstrong A R, Lyness C, Menetrier M, et al. Structural polymorphism in $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ intercalation electrodes: A combined diffraction and NMR study [J]. *Chemistry of Materials*, 2010,22(5):1892-1900.
- [12] Gong Zheng-liang (龚正良). Study of polyanion orthosilicates as cathode materials for lithium ion batteries [D]. Ximen: Xiamen University, 2007.
- [13] Wang Y G, Wang Y R, Hosono E J, et al. The design of a LiFePO_4 /carbon nanocomposite with a core-shell structure and its synthesis by an in situ polymerization restriction method [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2008,47(39):7461-7465.
- [14] Arora P, White R E, Doyle M. Capacity fade mechanisms and side reactions in lithium-ion batteries [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, 145(10):3647-3667.

Synthesis and Electrochemical Behaviors of $\text{Li}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4$ as a Cathode Material for Lithium-Ion Batteries

WANG Lin, LV Dong-ping, YANG Yong*

(*State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China*)

Abstract: We have successfully synthesized $\text{Li}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4/\text{C}$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5, 1$)/C composites using hydrothermal assisted sol-gel process and ball-milling method. The results of X-ray diffraction show that the solid solutions of $\text{Li}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SiO}_4$ can be achieved when $x \leq 0.3$. The initial capacity increases from $70 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ to $105 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ of $\text{Li}_2\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{SiO}_4/\text{C}$. Cyclic Voltammetry (CV) curves show that the replacement of Mn with Co can reduce the electrochemical polarization, making the insertion-extraction reaction of Li^+ much easier. EIS results also prove that Co can decrease the charge transfer impedance of the materials.

Key words: Li-ion battery; cathode; silicate; electrochemical performances