

改性 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料的合成及其电化学性能

朱继平, 张 胜, 辛智强, 许全保, 苏 徽

(合肥工业大学 材料科学与工程学院, 合肥 230009)

摘 要: 采用固相反应法制备 Mg^{2+} 掺杂的锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, 并将 Mg^{2+} 最佳掺杂量为 0.03 (摩尔分数) 的样品进行 CuO 复合。通过 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 和电池测试系统等手段对制备的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 样品的结构、形貌及电化学性能进行表征。结果表明: Mg^{2+} 掺杂没有改变 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的层状结构, Mg^{2+} 掺杂量为 0.03 的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 材料具有最好的电化学性能和循环性能, 在 0.2C 倍率下, 首次放电比容量达 158.5 mA·h/g, 10 次循环后容量保持率为 91.2%。添加 CuO 的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 的首次放电容量为 167.4 mA·h/g, 高电压下达到 181.0 mA·h/g; 循环 10 次后, 放电比容量为 159.4 mA·h/g, 容量保持率为 95.3%, 改性后的放电比容量、循环性能及在高倍率和高电压下的性能均得到改善。

关键词: $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$; 正极材料; Mg^{2+} 掺杂; 电化学性能; 合成

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

Synthesis and electrochemical properties of modified $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials

ZHU Ji-ping, ZHANG Sheng, XIN Zhi-qiang, XU Quan-bao, SU Hui

(School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The electrode materials $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ doped Mg^{2+} were synthesized by solid state reaction, the optimum sample $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ was mixed with CuO. The structure, morphology and electrochemical properties of the as-prepared materials were characterized by XRD, SEM and battery testing system. The results show that Mg^{2+} doping does not change the material layer structure, and the optimum sample is $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$, which has the best electrochemical properties and cycle performance. The first discharge specific capacity of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ is 158.5 mA·h/g at 0.2C, and the conservation ratio of capacity is about 91.2% after 10 cycles. The first discharge capacity and cycle performance of the sample mixed with CuO improve obviously, which are 167.4 mA·h/g at 0.2C and maintain 95.3% after 10 cycles. The materials have good performances at high rate and high voltage.

Key words: $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$; cathode material; Mg^{2+} doping; electrochemical properties; synthesis

能源问题已经成为全球关注的焦点, 许多国家目前都在开发新能源。锂离子电池具有无记忆效应、能量密度高、循环寿命长的优势, 是新一代绿色环保的化学能源^[1]。目前, 商业化锂离子电池正极材料主要

有 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 和 LiFePO_4 , 其中 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料具有原材料丰富、价格便宜、安全性好等优点, 被认为是最具有发展潜力的锂离子动力电池正极材料之一^[2]。LIANG 等^[3]研究认

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21373074); 安徽省科技攻关计划项目(11010202133); 安徽高校省级自然科学研究重点项目(KJ2010A261); 合肥工业大学大学生创新训练计划项目(2013CXSY140)

收稿日期: 2013-07-30; **修订日期:** 2013-10-26

通信作者: 朱继平, 副教授, 博士; 电话: 0551-62901362; E-mail: jpzh@ustc.edu.cn

为, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料由于其高热稳定性,低成本和低毒性,使得人们努力把它作为 LiCoO_2 可能的替代物。

为了进一步提高 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料的电化学性能,许多学者通过阳离子替代和氧化物复合来提高其性能^[4]。采用阳离子或阴离子对 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 进行掺杂或采用金属氧化物或炭黑对其进行表面包覆改性,可提高其热稳定性和循环性能^[5-9]。在 LiNiO_2 和 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 的研究中证实,采用金属离子掺杂是抑制阳离子位错现象的有效途径^[10],对 LiFePO_4 的研究证明,利用高价或低价金属离子掺杂可提高正极材料的电导率^[11]。与掺杂相比,复合对 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的电化学性能具有较小的消极影响。ZHU等^[12]研究表明,正极材料的复合会减小和限制其在电解质中的接触面积和溶解。铜是一种高导电材料,研究结果表明,在钛酸锂负极材料中复合铜或铜的化合物,能大幅度提高其导电性及电化学性能^[13-14]。本文作者以氧化镁(MgO)和乙酸铜($\text{Cu}(\text{Ac})_2$)作为起始原料,通过固相反应合成 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 和8% CuO 复合 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 的材料,并对所合成材料的结构特性和电化学性能进行了深入研究。

1 实验

1.1 Mg^{2+} 掺杂和 CuO 复合的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的制备

1) Mg^{2+} 掺杂 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的制备。以 Li_2CO_3 、 NiO 、 Co_2O_3 、 MnO_2 、 MgO 作为原料,将 Li_2CO_3 、 NiO 、 Co_2O_3 和 MnO_2 按化学计量比混合,其中为了弥补高温下 Li_2CO_3 的损失,通常使 Li_2CO_3 过量0.08 mol^[15-16];再分别加入一定量的 MgO 置于混料罐中,加入一定量的无水乙醇后进行湿法球磨混料20 h,合成掺杂 Mg^{2+} 的前躯体。然后将混料罐放入70~80℃的干燥箱中干燥;再将干燥后的物料放入井式烧结炉中烧结,均在空气气氛下,升温速率为4℃/min,先升温到500℃,并保温6 h,再以4℃/min升温到800℃,并保温15 h,随炉自然冷却至室温。取出样品研细,得到掺杂的样品 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05$),放入干燥器中备用。

2) 复合 CuO 的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 的制备:称取一定量 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 粉末和质量分数为8%的 CuO 材料混合球磨12~15 h,以无水乙醇为分散剂,而后在70~80℃干燥箱中干燥;再将干

燥后的物料放入井式烧结炉中烧结;升温速率设置为4℃/min,空气条件下升温至500℃并保温6 h,随炉冷却至室温。取出样品研细,制得所需的复合材料,放入干燥器中备用。

1.2 材料结构与形貌的表征测试

采用日本理学Rigaku D/Max型X射线衍射仪,使用 $\text{Cu K}\alpha$ 靶,对合成的样品进行物相分析。采用日本日立公司HITACHI S-3500N型扫描电子显微镜(SEM)观察样品的粒径和形貌。

1.3 材料的电化学性能测试

为了测试样品的额定容量,将活性物质、乙炔黑和PVDF根据质量比8:1:1混合,压制成片,然后在120℃真空干燥12 h,采用1 mol/L的 LiPF_6 /(乙烯碳酸酯(EC)+二乙基碳酸酯(DEC))(EC与DEC的体积比1:1)作为电解液,在干燥充满氩气的手套箱中,以金属锂片作为负组组装成实验电池。采用深圳新威尔电子有限公司CT-3008W(5 V, 10 mA)型电池测试系统,对材料的电化学性能进行测试。在2.5~4.3 V电压范围进行容量测试,测试电池以0.2~2C倍率充放电。采用上海辰华CHI660D型电化学工作站对样品阻抗进行测试,频率设置为10 mHz~100 kHz,电压振幅为5 mV。

2 结果与分析

2.1 Mg^{2+} 掺杂对晶体结构及电化学性能的影响

2.1.1 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 的X射线衍射分析

图1(a)所示为不同 Mg^{2+} 掺杂量的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ XRD谱。由图1(a)可以看出,4个样品的衍射峰形状相似,与PDF标准卡片中 LiNiO_2 的标准图谱(PDF#09-0063)一致,具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状结构^[17],属于六方晶系 $R3m$ 空间群,说明 Mg^{2+} 掺杂并没有影响材料的晶型^[18]。所有衍射峰尖锐,说明样品的晶型结构较好,其中(006)/(102)和(018)/(110)两组峰分裂明显,表明样品材料结晶度良好,属于典型的层状结构特征^[19]。XRD谱中没有发现其他相的明显衍射峰,这也说明 Mg^{2+} 掺杂 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 样品没有产生其它杂相;(003)和(004)衍射峰的强度比值,反映了样品阳离子有序度, $I_{(003)}/I_{(104)}$ 值越大,说明阳离子的有序度越好,样品XRD谱中的(003)和(004)衍射峰尖锐并且强度高,因此,适量的 Mg^{2+} 掺杂 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 样品,可以减少其结构内 Ni^{2+} 与 Li^+ 的混排程度,有利

于改善 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料的电化学性能。

图 1(b)所示为 Mg 掺杂的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 样品的 EDS 谱。图 1(b)中显示了 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 正极材料的成分 Ni、Co、Mn、Mg 和 O 元素(EDS 不能检测出 Li 元素),其中 Ni、Co 和(Mn+Mg)的摩尔比近似为 1:1:1,没有发现其它不纯相。EDS 对样品材料检测的结果说明 Mg 元素进入了 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 结构,达到实验要求目的。

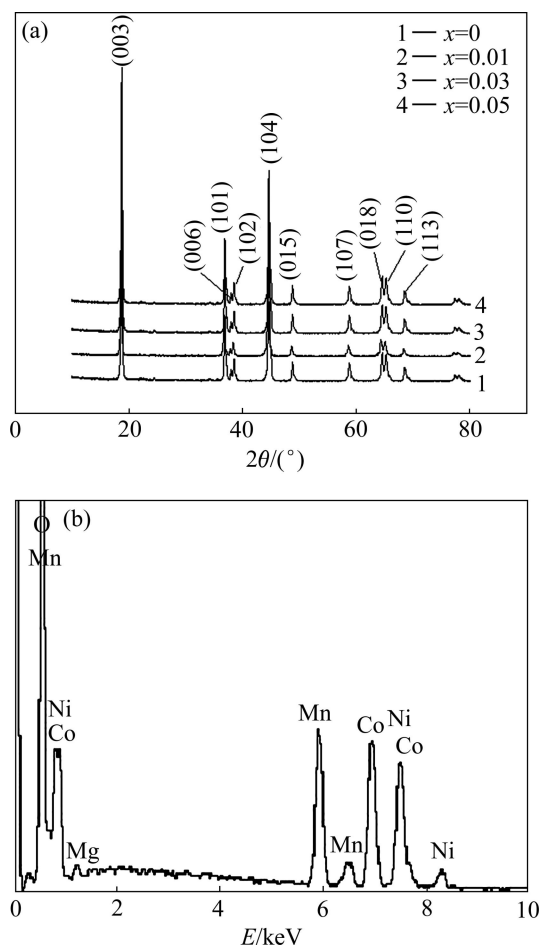


图 1 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05$)的 XRD 谱和 EDS 谱

Fig. 1 XRD patterns(a) and EDS spectrum(b) of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05$)

2.1.2 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 的扫描电镜分析

图 2 所示为 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.03$)样品的 SEM 像。由图 2 可见,两个样品都具有较大的颗粒尺寸,且都有颗粒团聚在一起的现象;样品材料的颗粒形状不同,尺寸有大有小;由于本研究中采用固相法合成 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 样品材料,难免会造成样品材料颗粒的大小和形状差异,所以,本研究中在合成材料方面使用了湿法球磨和研磨等辅助手

段,有助于减小样品材料的颗粒尺寸,增加材料均匀分布程度,改善材料的性能。

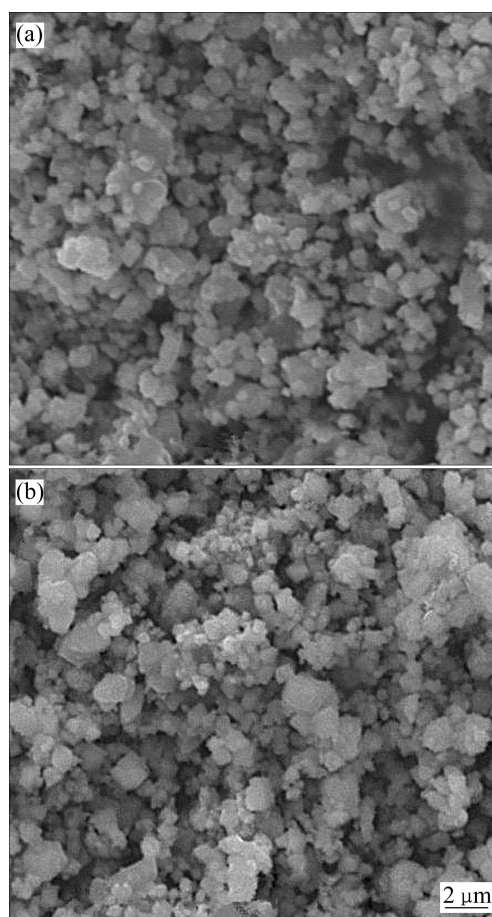


图 2 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 的 SEM 像

Fig. 2 SEM image of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$: (a) $x=0$; (b) $x=0.03$

2.1.3 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 的电化学性能

图 3(a)所示为不同量 Mg 掺杂合成的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 材料在 0.2C 倍率下首次的放电曲线。由图 3(a)可看出, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05$)样品的首次放电比容量依次为 149.6、153.6、158.5 和 146.2 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$,样品的放电平台明显,约为 3.75 V,其中 Mg^{2+} 掺杂量为 0.03 的样品 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 具有最高的首次放电比容量值,而 Mg^{2+} 掺杂量为 0.05 的样品 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ 比容量值最低。上述现象与适量的 Mg^{2+} 掺杂相关, Mg^{2+} 不参与样品材料的电化学反应,在晶体中可以稳定结构,同时提高材料电子导电率和抑制阳离子混排程度。 Mg^{2+} 进入 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 结构,造成其结构内局部电荷不平衡,在掺杂离子附近产生带等量异种电荷自由粒子,这会增加正极材料中载流子密度,提高了材料的电导率,适量的 Mg^{2+} 掺杂能够提高

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 性能,但当掺杂量过大时,就会影响 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 结构,不利于提高样品材料性能。

图 3(b)所示为不同量 Mg^{2+} 掺杂 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 材料的循环曲线。由图 3(b)可看出, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05$) 循环 10 次后放电比容量依次为 131.8、138.2、144.6 和 128.1 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 容量保持率分别是 88.1%、90%、91.2% 和 87.6%。从数据中会发现, Mg^{2+} 掺杂量为 0.03 的样品容量保持率较好,大于其他样品的;而掺杂量为 0.05 样品的容量保持率低于未掺杂样品的,可能是因为 Mg^{2+} 掺杂量过大,对晶体结构产生影响。

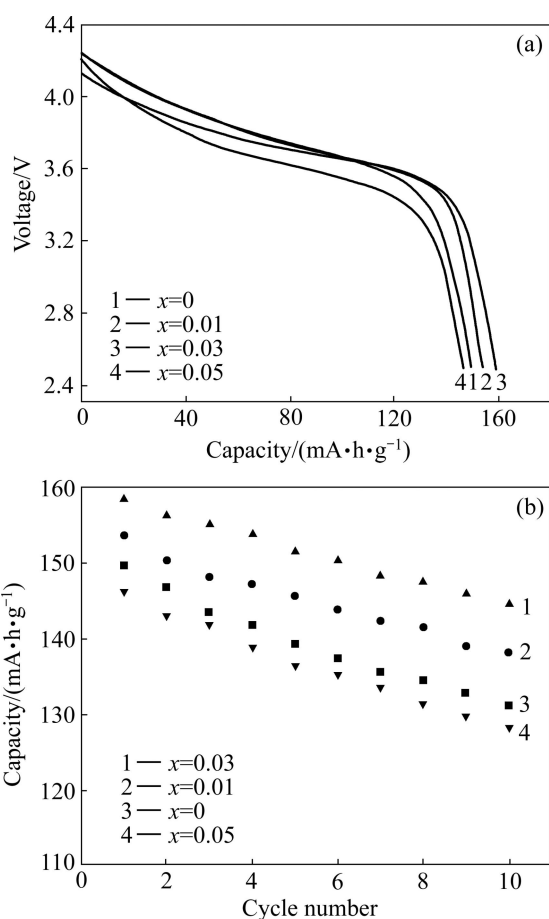


图 3 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05$) 的首次放电曲线和循环曲线

Fig. 3 First discharge curves(a) and cycle curves(b) of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05$)

2.2 复合 CuO 的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 对晶体结构、形貌及电化学性能的影响

2.2.1 复合 CuO 材料的 XRD 分析

图 4 所示为材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ (样品 1) 和添加量为 8% $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ (样品 2) 的 XRD 谱。由图 4 可看出, 两种样

品的衍射峰形状相似, 与 PDF 标准卡片中 LiNiO_2 的标准谱(JCPDS # 09-0063)一致, 具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状结构, 属于六方晶系 $R3m$ 空间群, 并且样品 2 的衍射峰出现了微弱的 CuO 峰; 两种样品的衍射峰尖锐, 说明材料的晶型结构较好, 其中 (006)/(102) 和 (018)/(110) 两组峰分裂明显, 表明样品材料结晶度良好, 属于典型的层状结构特征。

2.2.2 复合 CuO 材料的 SEM 分析

图 5 所示为添加量为 8% $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 材料的 SEM 像。从图 5 中发现, 添加了 $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 样品材料

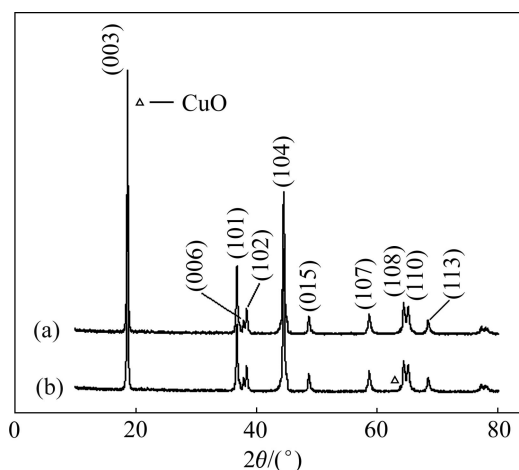


图 4 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 和含量 8% $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ (a) and $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ with 8% $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ (b)

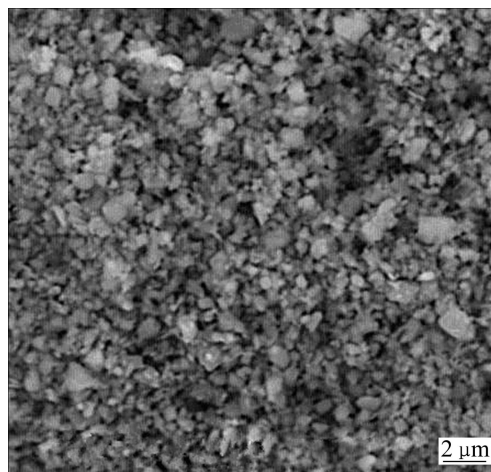


图 5 复合 8% $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 的 SEM 像

Fig. 5 SEM image of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ with 8% $\text{Cu}(\text{Ac})_2$

的颗粒较小, 颗粒分布均匀, 且平均粒径均小于未添加 $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 的样品颗粒。几种样品的平均粒径大小差别较大, 一方面与固相法合成正极材料相关, 这也是固相法制备材料的缺点, 通过改进工艺可以减小这种差别, 例如本研究中采用的湿法辅助球磨法配合固相法合成正极材料, 可以降低材料平均粒径大小差; 另一方面可能与 $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 的添加有关。

2.2.3 复合 CuO 材料的电化学性能

图 6 所示为材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 和添加量为 8% $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 的首次放电曲线和循环曲线。由图 6(a) 可见, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 和添加量为 8% $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 样品首次放电比容量依次为 158.5、167.4 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$; 放电平台约为 3.75 V; 添加量为 8% $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 的样品首次放电比容量高于未添加的样品, 表明添加适量的 $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 有助于提高 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 材料的首次放电比容量。这是因为 $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 分

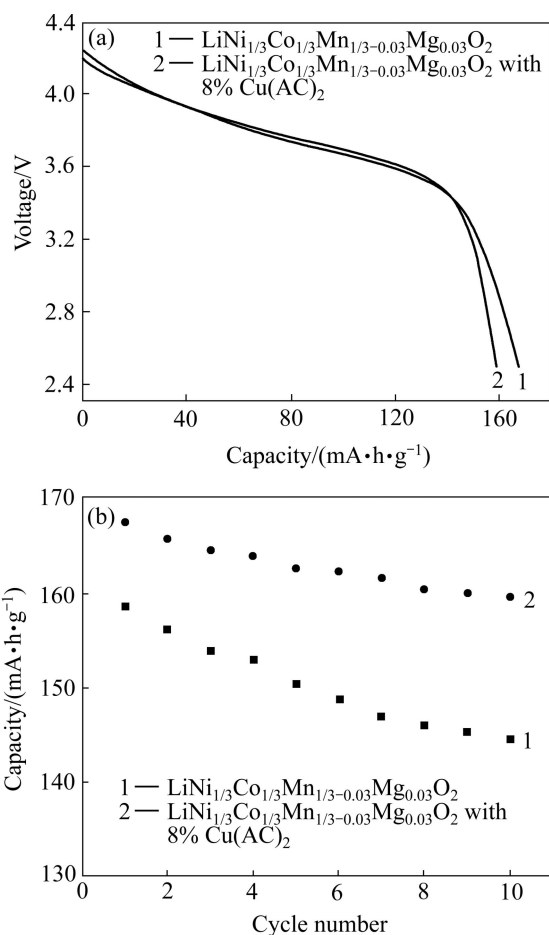


图 6 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 与其含量 8% $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 的样品首次放电曲线和循环曲线

Fig. 6 First discharge curves (a) and cycle curves (b) of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ and $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ with 8% $\text{Cu}(\text{Ac})_2$

解释出 CH_4 和 CO_2 气体, 使样品材料中产生孔道, 有助于锂离子的往返传输, 这对提高正极材料比容量有很大帮助。图 6(b) 所示为 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 和添加量为 8% $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 的循环曲线。从图 6(b) 看出, 样品 1 和 2 循环 10 次后的首次放电比容量分别约为 144.6 和 159.4 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 其容量保持率分别约为 91.2% 和 95.3%。

图 7 所示为 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ (a) 和添加量为 8% $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ (b) 材料分别在不同倍率下的放电曲线。由图 7 可见, 0.5C、1C 和 2C 倍率下, 样品 b 的首次放电比容量要高于样品 a 的。

图 8(a) 所示为样品 1 和 2 在 2.5~4.6 V 电压下的首次放电比容量图。由图 8(a) 可知, 高电压下样品 1 的首次放电比容量为 169.2 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$; 样品 2 的首次放电比容量为 181.0 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 。因此, 在 2.5~4.6 V 电压下, 样品 2 的首次放电比容量高于样品 1 的。这也表明适

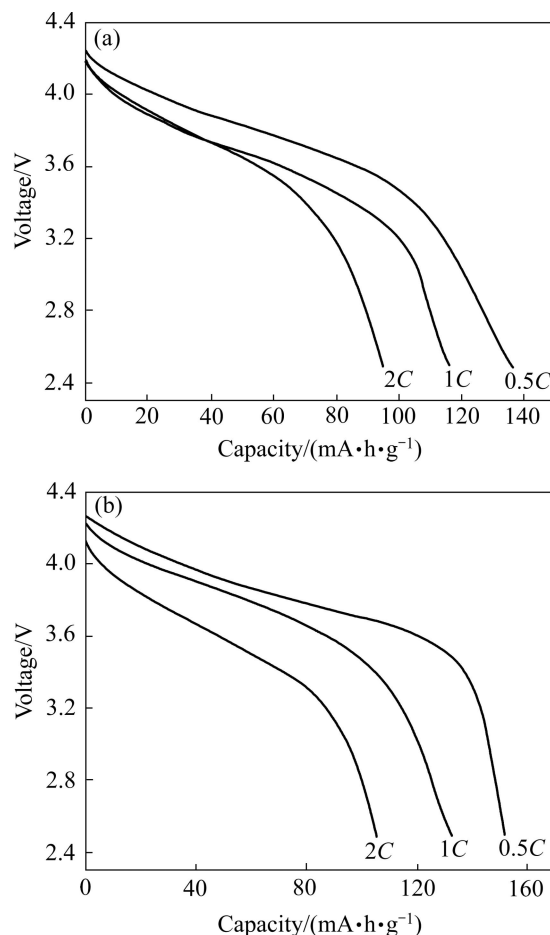


图 7 不同倍率下 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 和其含量 8% $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 的样品首次放电曲线

Fig. 7 First discharge curves of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ (a) and $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ with 8% $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ (b) under different rates

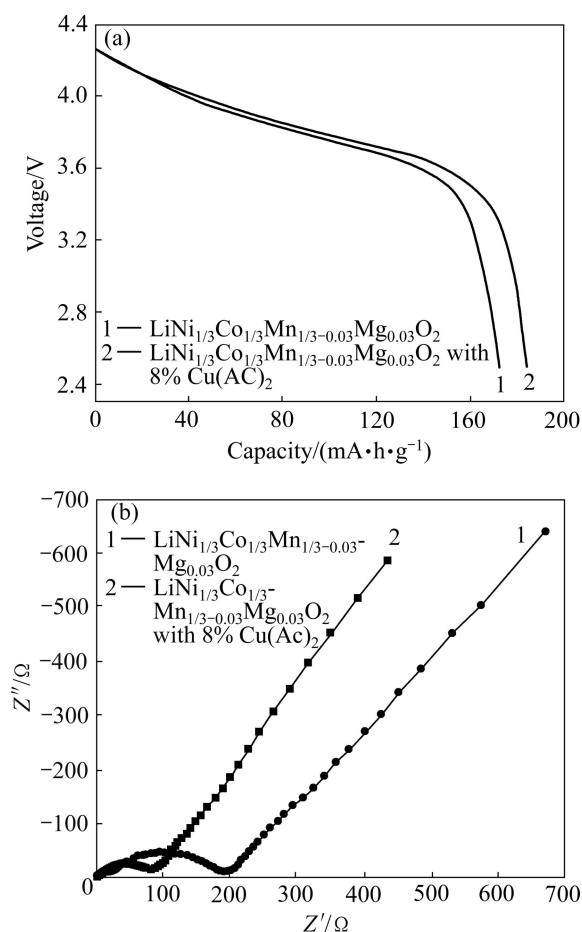


图 8 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 与其含量为 8% $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 的首次放电曲线和 EIS 谱

Fig. 8 First discharge curves (a) and EIS spectra (b) of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ and $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ with 8% $\text{Cu}(\text{Ac})_2$

量的添加 $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 有助于提高 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 材料在高电压下电化学性能, 这进一步说明了该材料有较大的应用前景。

图 8(b)所示为 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 和添加量为 8% $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 正极材料的电化学阻抗图(EIS)。从图 8(b)中可以看出, 样品 2 的阻抗较小, 而未添加 $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 的电极材料阻抗较大。这归因于 $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 分解产生的 CuO 颗粒分散在三元正极材料中, 改善正极材料的电子导电性, 增大锂离子的扩散系数, 从而导致其电化学性能的提高。

3 结论

1) 采用固相法合成的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 和

复合 8% CuO 的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 具有与 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 相同的层状结构, 且具有较高的结晶度, 晶体粒度分布均匀。

2) Mg^{2+} 掺杂可以提高材料的电化学性能, 室温下, 在 2.5 V 到 4.3 V 放电电压范围内在 0.2C 倍率下, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.01, 0.03, 0.05$) 样品的首次放电比容量依次为 149.6、153.6、158.5 和 146.2 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 放电平台显著, 约为 3.75 V, 其中 Mg^{2+} 掺杂量为 0.03 的样品 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 具有最高的首次放电比容量值, 且循环 10 次后, 容量保持率为 91.2%, 具有相对较好的循环性能。

3) 在 2.5~4.6 V 电压下, 复合 CuO 的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 样品的首次放电容量为 167.4 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 且循环 10 次后放电比容量为 159.4 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 容量保持率为 95.3%。与未复合 CuO 的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.03}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 样品相比, 改性后的样品放电容量与循环性能均得到了改善。

REFERENCES

- [1] TARASCON J M, ARMAND M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. *Nature*, 2001, 414(6861): 359–367.
- [2] 包丽颖, 车辉泉, 胡道中, 苏岳峰, 王 昭, 李 宁, 陈 实, 吴 锋. 改善锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 性能的方法[J]. *科学通报*, 2013, 58(19): 1809–1816.
BAO Li-ying, CHE Hui-quan, HU Dao-zhong, SU Yue-feng, WANG Zhao, LI Ning, CHEN Shi, WU Feng. Methods for promoting electrochemical properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for lithium-ion batteries[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2013, 58(19): 1809–1816.
- [3] LIANG Y G, HAN X Y, ZHOU X W. Significant improved electrochemical performance of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode on volumetric energy density and cycling stability at high rate[J]. *Electrochim Commun*, 2007, 9: 965–970.
- [4] ZHU Ji-ping, XU Quan-bao, ZHAO Jun-jie, YANG Guang. Recent development of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as cathode material of lithium-ion battery[J]. *J Nanosci Nanotechnol*, 2011, 11(12): 10357–10368.
- [5] 马全新, 孟军霞, 杨 磊, 曹 文. 锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的制备及电化学性能[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(2): 456–462.
MA Quan-xin, MENG Jun-xia, YANG Lei, CAO Wen. Preparation of Li-ion battery cathode material $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ and its electrochemical performances[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(2): 456–462.
- [6] 朱伟雄, 李新海, 王志兴, 郭华军. 锂离子电池富锂材料

- Li[Li_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}]O₂的制备及掺杂改性[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(4): 1047–1052.
- ZHU Wei-xiong, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun. Synthesis and modification of Li-rich cathode Li[Li_{0.2}Ni_{0.2}-Mn_{0.6}]O₂ for Li-ion batteries[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(4): 1047–1052.
- [7] 杜柯, 黄霞, 胡国荣, 彭忠东. 高容量正极材料 Li[Li_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}]O₂的合成及电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(4): 1201–1208.
- DU Ke, HUANG Xia, HU Guo-rong, PENG Zhong-dong. Synthesis and electrochemical properties of Li[Li_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}]O₂ as high capacity cathode material[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(4): 1201–1208.
- [8] LI De-cheng, KATO Y, KOBAYAKAWA K, NOGUCHI H, SATO Y. Preparation and electrochemical characteristics of LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ coated with metal oxides coating[J]. Journal of Power Sources, 2006, 160(2): 1342–1348.
- [9] KIM H, KONG M, KIM K, KIM I, GU H. Effect of carbon coating on LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ cathode material for lithium secondary batteries[J]. Journal of Power Sources, 2007, 171(2): 917–921.
- [10] KIM W S, CHUNG K. Synthesis and charge-discharge properties of LiNi_{1-x-y}Co_xM_yO₂ (M=Al, Ga) compounds[J]. J Power Sources, 2003, 115(1): 101–109.
- [11] CHUNG S Y, BLOKING J T, CHIANG Y M. Electronically conductive phosphor-olivines as lithium storage electrodes[J]. Nature Materials, 2002, 1: 123–128.
- [12] ZHU Ji-ping, XU Quan-bao, ZHAO Jun-jie, YANG Guang. Synthesis and electrochemical properties of modification LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode materials for Li-ion battery[J]. J Nanosci Nanotechnol, 2012, 12(3): 2534–2538.
- [13] HUANG S H, WEN Y W, LIN B. The high-rate performance of the newly designed Li₄Ti₅O₁₂/Cu composite anode for lithium ion batteries[J]. J Alloys Compd, 2008, 457(1/2): 400–403.
- [14] WANG D T, XU H Y, GU M, CHEN C H. Li₂CuTi₃O₈-Li₄Ti₅O₁₂ double spinel anode material with improved rate performance for Li-ion batteries[J]. Electrochem Commun, 2009, 11(1): 50–53.
- [15] LIU Hao-wen, TAN Long. High rate performance of novel cathode material Li_{1.33}Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ for lithium ion batteries [J]. Mater Chem Phys, 2011, 129(3): 729–732.
- [16] HUANG Zhen-lei, GAO Jian, HE Xiang-ming, LI Jian-jun, JIANG Chang-yin. Well-ordered spherical LiNi_xCo_(1-2x)Mn_xO₂ cathode materials synthesized from cobalt concentration-gradient precursors[J]. J Power Sources, 2012, 202: 284–290.
- [17] LI H Q, ZHOU H S. Enhancing the performances of Li-ion batteries by carbon-coating: Present and future[J]. Chemical Communications, 2012, 48(9): 1201–1217.
- [18] NAOAKI Y, TSUTOMU O. Novel lithium insertion material of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ for advanced lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2003, 119/121: 171–174.
- [19] SHAJU K M, SUBBA RAO, B V R, CHOWDARI G V. Performance of layered LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ as cathode for Li-ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2002, 48(2): 145–151.
- (编辑 李艳红)