

正极材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mn}_{1/3})\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Mg}$) 的合成及性能

杨 平, 张传福, 戴 曦, 樊友奇, 湛 菁, 蒋伟燕

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用草酸盐前驱体合成 Ti^{4+} 、 Mg^{2+} 掺杂正极材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mn}_{1/3})\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Mg}$)。利用 XRD 和 SEM 对其结构和形貌进行表征, 并采用循环伏安、交流阻抗、恒流/恒压充放电测试其电化学性能。结果表明: Ti^{4+} 、 Mg^{2+} 掺杂后晶胞体积增大, 大倍率充放电时 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的电化学反应阻抗 R_{ct} 降低, 其大倍率充放电性能得到改善, Ti^{4+} 掺杂效果更好; 当掺杂量 $x=0.025$ 时, 材料晶型完整, 具有单一的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构; 1C 倍率时 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-0.025}\text{Mn}_{1/3})\text{Ti}_{0.025}\text{O}_2$ 的第二循环放电容量为 143.2 mA·h/g, 2C 时为 128.0 mA·h/g, 经 100 次循环后容量分别为 132.5 和 115.8 mA·h/g, 容量保持率为 92.53% 和 90.47%。

关键词: $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$; 锂离子电池; 正极材料; 电化学性能

中图分类号: TM 912.9

文献标识码: A

Synthesis of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mn}_{1/3})\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Mg}$) cathode material by oxalate precursor and its properties

YANG Ping, ZHANG Chuan-fu, DAI Xi, FAN You-qi, ZHAN Jing, JIANG Wei-yan

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

Abstract: Cathode materials of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mn}_{1/3})\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Mg}$) were prepared from oxalate precursor. The structures and morphologies of the synthesized samples were characterized by XRD and SEM. The electrochemical performance were tested by cyclic volt-ampere (CV), AC impedance and constant current/constant voltage charge-discharge measurement. The results show that the crystal volume of sample increases with the doping of Ti^{4+} or Mg^{2+} . The electrochemical reaction resistant R_{ct} decreases at high rates, thus improving the high rate charge-discharge properties of the materials. The effect of Ti^{4+} doped is better than that of Mg^{2+} doped. The sample is well crystallized and simple pure phase with $\alpha\text{-NaFeO}_2$ layered structure when doping quantity $x=0.025$. The second specific discharge capacity of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-0.025}\text{Mn}_{1/3})\text{Ti}_{0.025}\text{O}_2$ is 143.2 mA·h/g at 1C, 128.0 mA·h/g at 2C, and still remains 132.5 and 115.8 mA·h/g after 100 cycles, respectively, keeping capacity of 92.53% and 90.47%.

Key words: $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$; lithium-ion batteries; cathode materials; electrochemical performance

由 OHZUKU 和 MAKIMURA^[1]提出的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的由于协同效应, 电化学性能优于单组分氧化物 LiCoO_2 、 LiNiO_2 及 LiMnO_2 , 在 2.5~4.3 V 截止电压下充放电时, 其容量可达 160 mA·h/g^[2], 在 2.8~4.6 V 时则高达 200 mA·h/g^[3], 另外, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 结构稳定、热稳定性好, 相比 LiCoO_2 成本低、毒性小, 因此, 可用作 LiCoO_2 替代材料, 并极有可能用作电动

汽车的正极材料^[4]。目前, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的研究热点在于改善材料的结构与形貌, 提高其高倍率容量、热稳定性和循环性能。科研工作者通过广泛研究发现, 采用液相共沉淀法先合成镍钴锰前驱体, 再与锂盐反应制备的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料化学计量比稳定可控、阳离子混排度低, 具有更高的可逆容量和稳定性, 涉及的镍钴锰前驱体主要有氢氧化物前驱体^[3]和碳

酸盐前驱体^[5]。另外,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^[6-8]或采用金属氧化物或炭黑对其进行表面包覆^[9-10]改性,可提高其热稳定性和循环性能。而在 LiNiO_2 和 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 的研究中还证实,采用金属离子掺杂是抑制阳离子位错现象的有效途径^[11],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^[12]。在超细粉体制备中,利用草酸盐前驱体热分解制备金属粉末和合金粉是一种常用方法^[13],也被用来合成锂离子电池正极材料 LiFePO_4 ,但在 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的研究中,采用草酸盐共沉淀前驱体与锂盐反应的制备方法并对其进行金属阳离子掺杂改性,均未见报道。

本文作者考察了以草酸为沉淀剂,采用液相共沉淀法合成草酸盐前驱体,然后,将其与锂盐混合经高温固相反应合成 Ti^{4+} 和 Mg^{2+} 掺杂 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mn}_{1/3})\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Ti}$ 和 Mg) 正极材料,并采用循环伏安、交流阻抗技术研究 Ti^{4+} 和 Mg^{2+} 掺杂对材料电化学性能影响的机理。

1 实验

1.1 正极材料的制备

Mg^{2+} 掺杂 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mn}_{1/3})\text{Mg}_x\text{O}_2$ 样品以 $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、 $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、 $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、 $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯) 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ (分析纯) 为原料,按合成产物计量比配制总金属浓度为 0.6 mol/L 的混液,同时配制相应含量的 0.6 mol/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液,将二者加入反应容器中进行反应,控制 pH 值在一定范围,反应温度为 30~85 °C,搅拌速度为 500~850 r/min,得到粉红色沉淀,经过滤、洗涤后在干燥箱中干燥,得到草酸盐前驱体,与 $\text{LiOH}\cdot \text{H}_2\text{O}$ (分析纯) 按化学计量比称量混合后于行星球磨机中球磨,经干燥筛分后送入管式炉中在空气气氛下于 400 °C 热分解,冷却后压片,再送入炉中空气气氛下于 900 °C 保温一段时间让其随炉冷却至室温,得到最终产品 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mn}_{1/3})\text{Mg}_x\text{O}_2$ 正极材料。 Ti^{2+} 掺杂 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mn}_{1/3})\text{Ti}_x\text{O}_2$ 是将 TiO_2 (分析纯) 与镍钴锰草酸盐前驱体、 $\text{LiOH}\cdot \text{H}_2\text{O}$ (分析纯) 直接按化学计量比混合,后续工序与掺镁的相同。

1.2 材料表征

采用日本理学公司生产的 D/max-2400 型转靶 X 射线衍射仪对正极材料进行物相分析,采用 $\text{Cu K}\alpha_1$ 靶、辐射源波长 $\lambda=1.540\ 56\ \text{nm}$,管压为 50 kV,管流为

10 mA,步宽为 0.01°,扫描速度为 4(°)/min,衍射角扫描范围为 10°~90°;采用日本电子(JEOL)JSM-5600LV 型扫描电子显微镜观察粉末的微观形貌。

1.3 电池的组装与电化学性能测试

以 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mn}_{1/3})\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Mg}$) 样品为正极活性物质,金属锂片为负极,在氩气手套箱中组装成双电极实验电池。其中正极片采用涂覆法制备,正极膜的组成为:活性物质、乙炔黑和聚四氟乙烯的质量比为 85:10:5,隔膜为聚丙烯微孔膜(Celgard2300),电解液为 1 mol/L LiPF_6 -碳酸乙烯酯(EC)+碳酸二甲酯(DMC)(体积比 1:1)。实验中电池的电性能在室温下采用恒流/恒压法测试,仪器采用 PCBT-32D-D LAND BTI-10 兰电测试系统:先恒流充电至设定电压,再恒压充电至限至电流,然后恒流放电,恒流充放电倍率为 0.1C~2C,恒压充电电压 4.3~4.5 V (vs Li/Li^+),限制电流为 5 $\mu\text{A/g}$,放电截止电压为 2.75 V。电池循环伏安、交流阻抗谱测试采用上海辰华仪器有限公司的 CHI660B 电化学工作站,循环伏安扫描步进为 0.1 mV,电压范围为 2.8~4.6 V;交流阻抗扫描频率为 0.001~100 kHz,平衡电压为 4.2 V。

2 结果与讨论

2.1 掺杂量对材料电化学性能的影响

图 1 所示为掺杂不同量 Ti^{4+} 、 Mg^{2+} 的合成材料在 0.1C 时的电化学性能曲线,图 1(a)和(b)所示为首次充放电曲线,图 1(c)和(d)所示为相应的前 10 次循环曲线。由图 1 可知,与 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 相比, Ti^{4+} 和 Mg^{2+} 掺杂后样品的初始放电容量都有所降低,这与正极材料中参与电化学反应活性物质减少有关,因为 Ti^{4+} 和 Mg^{2+} 在充放电前后价态保持不变,不具有电化学活性;另外,掺杂量不同材料电化学性能也不同,当掺杂量 $x=0.025$ 时,材料表现出最高容量,掺钛时为 189.4/162.1 mA·h/g,掺镁时为 188.0/159.8 mA·h/g;而当掺杂量 x 超过 0.05 时材料的容量明显下降, $x=0.1$ 时,样品容量最低,掺钛为 155.0/135.1 mA·h/g,掺镁时仅为 147.9/126.8 mA·h/g。这是因为掺杂金属离子对材料结构有影响,外来金属离子进入晶格,使晶体结构发生部分畸变,适当的畸变增强了材料导电性,并且有利于 Li^+ 离子在晶体中的扩散,但掺杂量过大,会导致晶格畸变过大,扰乱晶格中的离子有序化或导致材料中生成杂相,会使材料性能严重弱化^[14-15]。结合

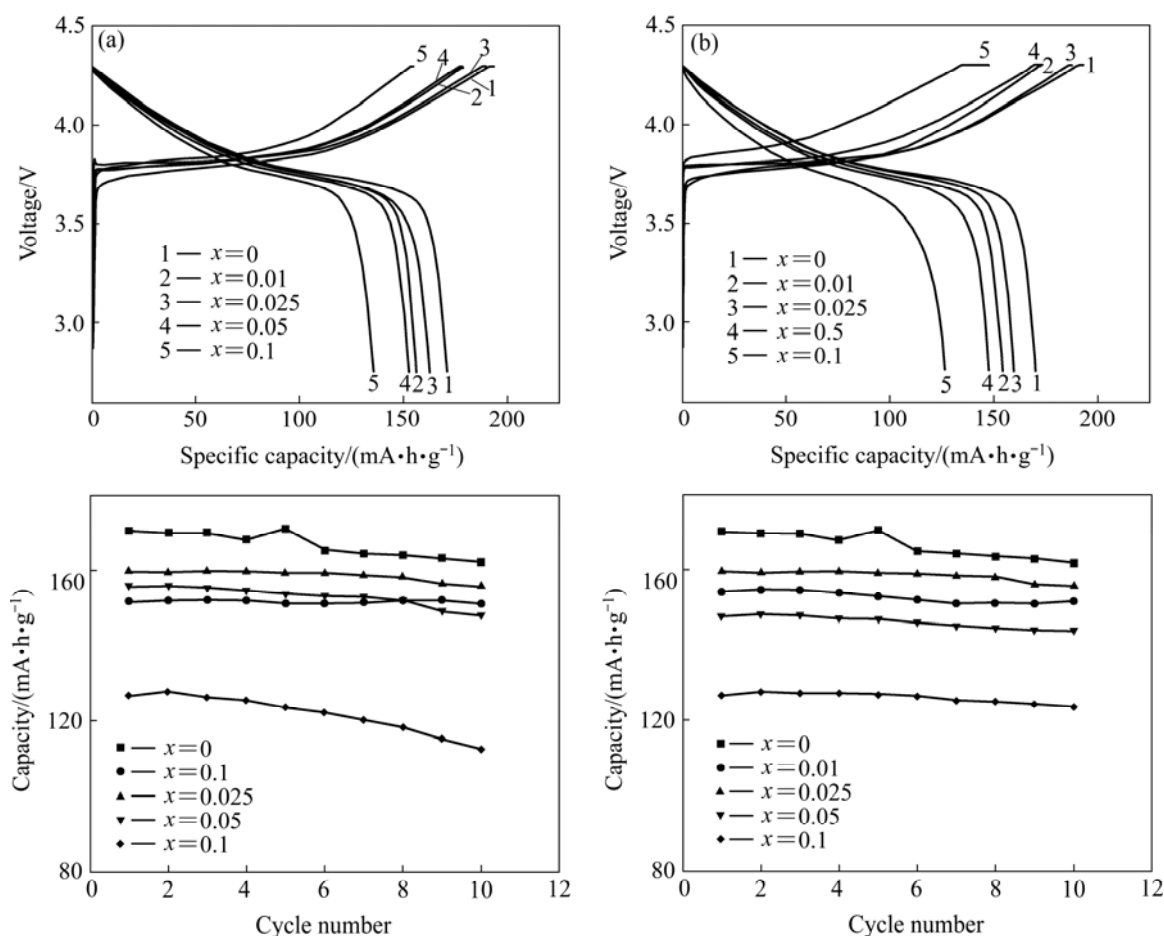


图 1 0.1C 时 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mn}_{1/3})\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Mg}$) 的电化学性能曲线

Fig.1 Electrochemical performance of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mn}_{1/3})\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Mg}$) at 0.1C: (a), (c) $\text{M}=\text{Ti}^{4+}$; (b), (d) $\text{M}=\text{Mg}^{2+}$

样品循环图的分析可知, Ti 和 Mg 掺杂量 $x=0.025$ 时较适宜, 因此, 以下实验中均选择掺钛、掺镁量 $x=0.025$ 的材料进行检测。

2.2 材料的结构与形貌

图 2 所示为掺钛、镁 $x=0.025$ 样品 A($\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-0.025}\text{Mn}_{1/3})\text{Ti}_{0.025}\text{O}_2$)、B($\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-0.025}\text{Mn}_{1/3})\text{Mg}_{0.025}\text{O}_2$) 及未掺杂 C($\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$) 的 XRD 谱, 表 1 所列为根据图 2 所给出的 XRD 数据采用最小二乘法计算得到的相关样品的晶胞参数及其特征峰强的比值。由图 2 可知, 材料 A、B 和 C 衍射图谱相近, 衍射峰相同, 均具有 $a\text{-NaFeO}_2$ 层状结构, 属于六方晶系 $R\bar{3}m$ 空间群; 各图谱中看不到杂质峰, 表明相单一, 物质纯; 图中衍射峰强, 尖锐, 说明晶体结晶性能好; (006) 和 (102)、(108) 和 (110) 峰对呈现明显分裂, 表明晶体层状结构完整。图 2 显示, 掺杂样品 A 和 B 的 (003) 特征衍射峰强度比未掺杂样品 C 的低, 且 (003)

和 (104) 特征峰的半高宽相比 C 有所增大, 这表明掺杂后样品的精细结构产生变化。根据晶体理论, 衍射峰强度降低, 半高宽增大, 可能是由晶体细化或晶体畸变引起的^[16]。对于层状锂离子电池正极材料, 研究表明 XRD 衍射峰强度比 I_{003}/I_{104} 、 $(I_{006}+I_{102})/I_{101}$ 可以表征层状氧化物内原子占位有序度, 峰强及晶胞参数 c/a 值可以表征晶体结构完整性^[17-19]。由表 1 可见, 掺杂样品 A 和 B 晶胞参数 a 、 c 值大于未掺杂样品 C, 这是由于 Mg^{2+} 半径 ($r_{\text{Mg}^{2+}}=0.072 \text{ nm}$)、 Ti^{4+} 半径 ($r_{\text{Ti}^{4+}}=0.061 \text{ nm}$) 大于被取代的 Co^{3+} 半径 ($r_{\text{Co}^{3+}}=0.053 \text{ nm}$), Mg^{2+} 、 Ti^{4+} 进入后导致晶胞体积增大; 样品 A、B、C 的 c/a 接近, 均在 4.97 左右, 说明所有样品均形成完整的层状结构。另外, 对反映过渡金属离子与 Li^+ 发生混排的 I_{003}/I_{104} 峰强比值, C 最大, B 最小; 对 $(I_{006}+I_{102})/I_{101}$, B 最大, C 最小。说明镁离子掺杂导致晶体结构中阳离子混排度增大, 原因在于 Mg^{2+} 半径 ($r_{\text{Mg}^{2+}}=0.072 \text{ nm}$) 与 Li^+ 半径 ($r_{\text{Li}^+}=0.076 \text{ nm}$) 更接近,

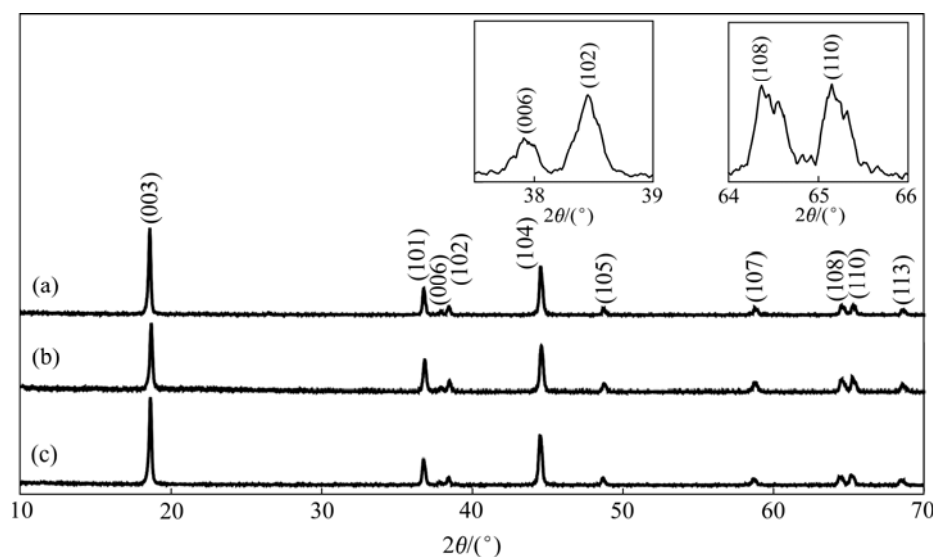


图 2 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mn}_{1/3})\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Mg}$) 的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mn}_{1/3})\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Mg}$): (a) $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-0.025}\text{Mn}_{1/3})\text{Ti}_{0.025}\text{O}_2$; (b) $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-0.025}\text{Mn}_{1/3})\text{Mg}_{0.025}\text{O}_2$; (c) $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

表 1 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-0.025}\text{Mn}_{1/3})\text{Ti}_{0.025}\text{O}_2$ (A), $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-0.025}\text{Mn}_{1/3})\text{Mg}_{0.025}\text{O}_2$ (B), $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (C) 的晶胞参数

Table 1 Lattice parameters of samples A, B and C

Sample	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	c/a	$I_{003}/\text{a.u.}$	I_{003}/I_{104}	$(I_{006}+I_{102})/I_{101}$
A	2.863	14.257	4.979	4 522	1.61	0.41
B	2.864	14.255	4.977	3 791	1.22	0.45
C	2.861	14.222	4.971	4 718	1.66	0.39

在合成时更容易进入锂位点^[20]。

图 3 所示为 $x=0.025$ 时样品 A ($\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-0.025}\text{Mn}_{1/3})\text{Ti}_{0.025}\text{O}_2$)、B ($\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-0.025}\text{Mn}_{1/3})\text{Mg}_{0.025}\text{O}_2$) 及未掺杂 C ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) 的 SEM 像。由图可知, 样品 A、B 和 C 的形貌接近, 颗粒形貌均不规整, 主要由片状和类球形颗粒组成, 颗粒较小, 大多数颗粒粒径为 200~500 nm; 掺杂样品 A、B 颗粒间团聚程度减弱, 颗粒间轮廓更分明, 而且粒径分布更均匀。

2.3 材料的大倍率充放电性能

对橄榄石型 LiFePO_4 进行研究可知, 掺杂高价或低价金属时, 材料高倍率性能得到明显改善, 而在实际应用中, 特别是用作动力电池时, 要求材料能快速、大功率充放电。图 4 所示为 A、B 和 C 在大倍率 1C 和 2C 时第二循环充放电曲线。与图 1 比较可知, 随着充电电流增大, 充电时电池电压上升变快, 充电平

台所对应的容量降低, 说明大电流时电池极化增大; 提高充放电倍率后, 样品容量明显下降, 样品 A、B 和 C 在 0.1C 时首次放电容量为 162.1, 159.8 和 170.4 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 而在 1C 时放电容量为 143.2, 136.6 和 119.2 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 2C 时则更低, 仅为 126.9, 106.1 和 95.7 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 由此可见, 提高充放电电流不利于电池容量。但掺杂对材料大电流充放电时影响明显, 掺杂 Ti^{4+} 和 Mg^{2+} , 能显著改善材料的倍率充放电特性, 尤以掺 Ti^{4+} 效果为好。从 XRD 分析可知, 由于 Ti^{4+} 和 Mg^{2+} 半径较大, 掺杂后晶胞体积增大, 这就扩大了 Li^+ 在电化学反应时来回脱、嵌的扩散通道, 降低充放电时 Li^+ 扩散阻力, 增强材料倍率循环性能。对于 Mg^{2+} 掺杂样品 B, 由于 Mg^{2+} 半径相比 Ni^{2+} 更接近 Li^+ 半径, 合成过程中比 Ni^{2+} 更容易进入锂位, 使样品中阳离子混排加剧(这可从 Mg^{2+} 掺杂后反应阳离子混排度的 I_{003}/I_{104} 减小得到证明), 然而, Mg^{2+} 的存在抑制 Ni^{2+} 的进入, 这可防止因 Ni^{2+} 在锂位充放电时离子半径发生改变导致材料结构的坍塌, Li^+ 通道被阻塞^[20]。因此, 尽管样品 B 中阳离子混排加剧, 但因 Mg^{2+} 不具有电化学活性, 充放电前后价态维持不变, 使得大电流充放电时容量更高, 循环性能更好。另外, 掺杂材料倍率性能改善还与掺杂离子引入提高材料导电性, 降低电化学反应阻抗有关。根据晶体能带理论, 用 Mg^{2+} 或 Ti^{4+} 取代 Co^{3+} 时, 可形成晶体缺陷, 形成 p 型或 n 型半导体, 提高半导体导电率^[21]。

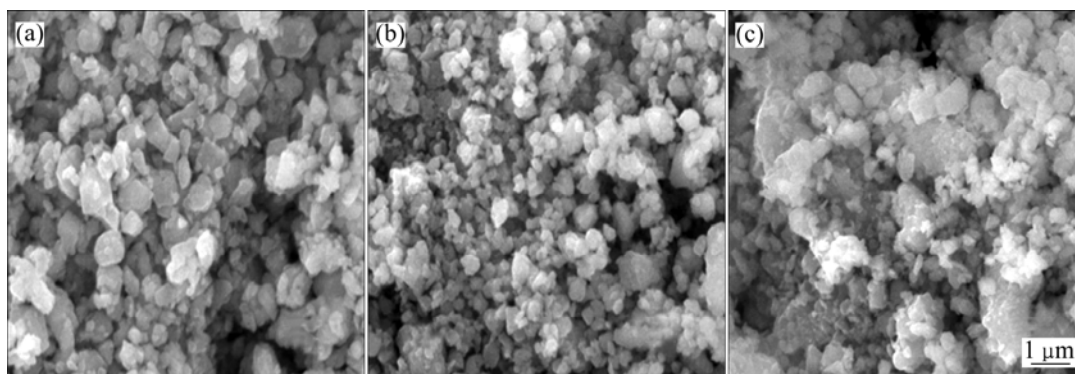


图 3 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mn}_{1/3})\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Mg}$) 的 SEM 像

Fig.3 SEM images of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mn}_{1/3})\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Mg}$): (a) $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-0.025}\text{Mn}_{1/3})\text{Ti}_{0.025}\text{O}_2$; (b) $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-0.025}\text{Mn}_{1/3})\text{Mg}_{0.025}\text{O}_2$; (c) $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

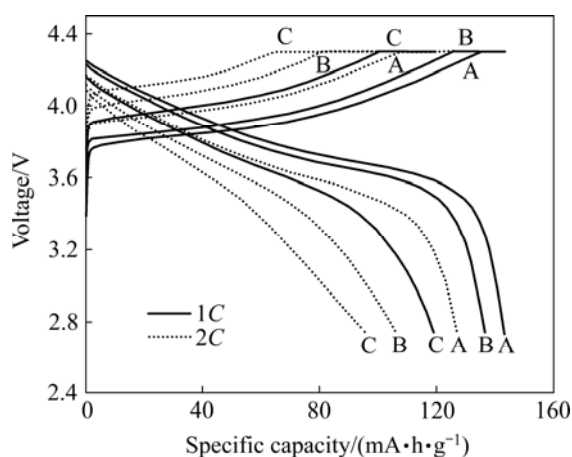


图 4 不同倍率时 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mn}_{1/3})\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Mg}$) 样品的第二循环充放电曲线

Fig.4 Second cycle charge-discharge curves of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mn}_{1/3})\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Mg}$) at different rates: A— $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-0.025}\text{Mn}_{1/3})\text{Ti}_{0.025}\text{O}_2$; B— $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-0.025}\text{Mn}_{1/3})\text{Mg}_{0.025}\text{O}_2$; C— $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

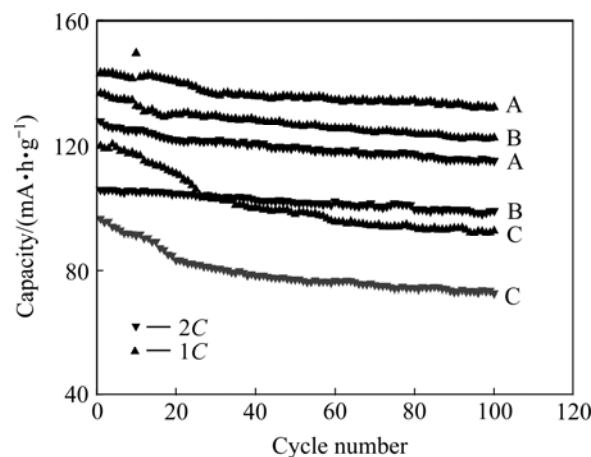


图 5 2.75~4.30 V 时 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mn}_{1/3})\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Mg}$) 样品的大倍率循环性能

Fig.5 Cycle performance of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mn}_{1/3})\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Mg}$) under different charge-discharge rates ranging in 2.75~4.30 V: A— $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-0.025}\text{Mn}_{1/3})\text{Ti}_{0.025}\text{O}_2$; B— $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-0.025}\text{Mn}_{1/3})\text{Mg}_{0.025}\text{O}_2$; C— $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

图 5 所示为样品 A、B 和 C 在 1C 和 2C 时的充放电循环曲线。由图 5 可知, 掺杂样品 A 和 B 不仅容量高于未掺杂样品 C, 而且循环稳定性也优于样品 C。1C 充放电时, 样品 A 的放电容量经 100 次循环后由 143.2 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 降至 132.5 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 容量保持率为 92.53%, 样品 B 的放电容量由 136.9 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 下降至 122.6 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 保持率为 89.55%; 2C 时样品 A 的放电容量循环 100 次后由 128.0 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 降至 115.7 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 容量保持率为 90.47%, 样品 B 的放电容量由 106.1 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 降至 99.3 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 容量保持率为 93.59%。这一结果表明, 掺杂后样品可快速充放电, 能满足车载电源的要求。

2.4 材料的循环伏安和交流阻抗谱

图 6 所示为在 0.1C 经 10 次循环后样品 A、B 和 C 的循环伏安曲线。图中显示所有样品均有一对明显的氧化-还原峰, 氧化峰面积与还原峰面积相差不大, 表明材料具有良好的可逆性能; 掺杂钛和镁后, 氧化峰电位降低, 还原峰电位升高, 峰电位差减少, 峰的对称性增强, 说明材料可逆性增强, 该趋势变化在掺 Ti^{4+} 时更明显。图 7 所示为 1C 放电倍率经 14 次循环后样品 A、B 和 C 的交流阻抗谱, 图 7(a) 所示为样品 Nyquist 图, 图 7(b) 所示为相应的等效电路图。图中高频区较小的压缩半圆对应于电极材料表面膜阻抗, 中频区较大的压缩半圆对应于电荷传递阻抗, 低频区近 45° 直线对应于锂离子扩散阻抗。等效电路中, R_s 表示

电解液电阻, R_f 为电极表面膜阻抗, R_{ct} 为电化学反应阻抗, W 为 Warburg 阻抗, CPE 为常相角元件, C 为双电层容抗^[22]。对图 6 中的交流阻抗谱数据采用 ZSimpWin 软件进行图谱解析, 得到参数列于表 2。由表 2 可见, 掺杂后, 电化学反应阻抗 R_{ct} 变化较大, 掺钛的样品 A 的 R_{ct} 为 56.27 Ω , 掺镁的样品 B 为 87.23 Ω , 分别相当于未掺杂样品 C(126.57 Ω) 的 44.45%, 68.91%, 表明掺杂后电极材料的电化学反应阻抗明显减小, 从而有利于提高材料的大电流充放电性能, 这与前面分析结果一致。

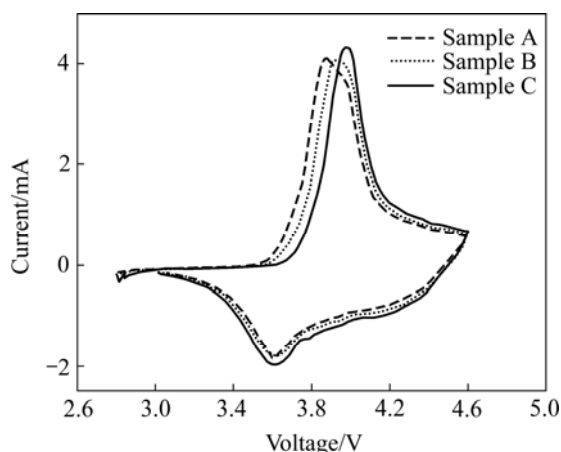


图 6 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mn}_{1/3})\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Mg}$) 循环伏安曲线
Fig.6 Cyclic voltammograms of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mn}_{1/3})\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Mg}$): A— $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-0.025}\text{Mn}_{1/3})\text{Ti}_{0.025}\text{O}_2$; B— $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-0.025}\text{Mn}_{1/3})\text{Mg}_{0.025}\text{O}_2$; C— $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

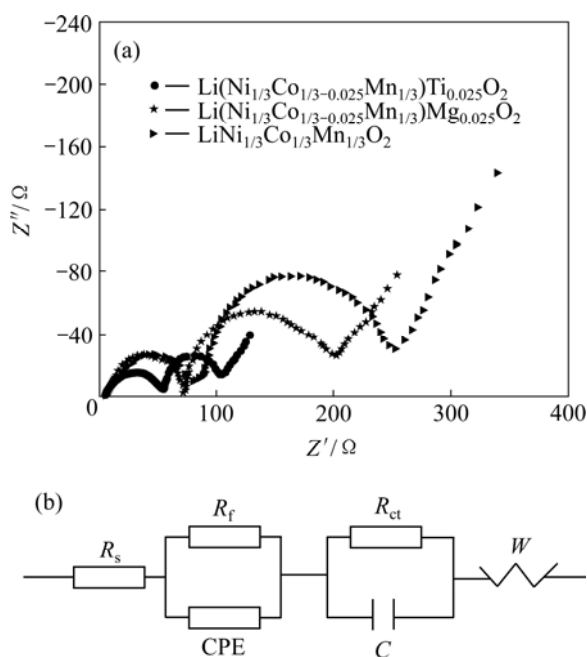


图 7 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mn}_{1/3})\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Mg}$) 样品的 Nyquist 图和等效电路图(EIS)
Fig.7 Nyquist plots and EIS of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mn}_{1/3})\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Mg}$): (a) Nyquist plots; (b) Equivalent circuit

表 2 对图 7 中等效电路图进行拟合所得的主要元件参数

Table 2 Values obtained for simulation of elements in equivalent circuit shown in Fig.7

Sample	R_s/Ω	R_f/Ω	R_{ct}/Ω	W/Ω
$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-0.025}\text{Mn}_{1/3})\text{Ti}_{0.025}\text{O}_2$	5.99	47.64	56.27	32.23
$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-0.025}\text{Mn}_{1/3})\text{Mg}_{0.025}\text{O}_2$	6.90	54.39	87.23	39.19
$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	10.37	69.62	126.57	54.38

3 结论

1) 采用草酸盐前驱体合成的钛、镁掺杂 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料, 具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构, 属于六方晶系 $R\bar{3}m$ 空间群; 合成材料的物相单一。

2) 采用 Ti^{4+} 、 Mg^{2+} 掺杂可明显改善材料在高倍率时的电化学性能, 掺 Ti^{4+} 效果更好。 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-0.025}\text{Mn}_{1/3})\text{Ti}_{0.025}\text{O}_2$ 在 1C 倍率充放电时第二循环放电容量为 143.2 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 经 100 次循环后为 132.5 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 2C 时第二循环放电容量 128.0 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 经 100 次循环后为 115.7 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$; $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3-0.025}\text{Mn}_{1/3})\text{Mg}_{0.025}\text{O}_2$ 在 1C 时第二循环放电容量为 136.9 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 100 次循环后为 122.6 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 2C 时放电第二循环容量为 106.1 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 100 次循环后为 99.3 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。

3) 掺杂后样品倍率性能改善与 Ti^{4+} 和 Mg^{2+} 掺杂后晶胞体积增大, 锂离子扩散阻力降低, 电化学反应阻抗变小有关。循环伏安测试表明, 电化学过程极化减小, 可逆性能增强; 交流阻抗测试显示 Ti^{4+} 和 Mg^{2+} 掺杂明显降低材料在大倍率中电化学反应阻抗。

REFERENCES

- [1] OHZUKU T, MAKIMURA Y. Layered lithium insertion material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for lithium-ion batteries[J]. Chem Lett, 2001, 7: 642-643.
- [2] SHAJU K M, SUBBA RAO G V, CHOWDARI B V R. Performance of layered $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ as cathode for Li-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2002, 48(2): 145-151.
- [3] YABUUCHI N, OHZUKU T. Novel lithium insertion material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for advanced lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2003, 19/121(1/2): 171-174.
- [4] YOSHIKAWA H, OHZUKU T. An application of lithium cobalt nickel manganese oxide to high-power and high-energy density lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2007, 174(2): 813-817.

- [5] CHO T H, PARK S M, YOSHIO M T, HIRAI L, HIDESHIMA Y. Effect of synthesis condition on the structural and electrochemical properties of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ prepared by carbonate co-precipitation method[J]. Journal of Power Sources, 2005, 142(1/2): 306–312.
- [6] LIN Bin, WEN Zhao-yin, GU Zhong-hua, XU Xiao-xiong. Preparation and electrochemical properties of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1-x/3}\text{Zr}_{x/3}]\text{O}_2$ cathode materials for Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2007, 174(2): 544–547.
- [7] LIU Dao-tan, WANG Zhao-xiang, CHEN Li-quan. Comparison of structure and electrochemistry of Al- and Fe-doped $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ [J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(20): 4199–4203.
- [8] LIAO Li, WANG Xian-you, LUO Xu-fang, WANG Xi-ming, GAMBOA S, SEBASTIAN P J. Synthesis and electrochemical properties of layered $\text{Li}[\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{Mn}_{0.293}\text{Al}_{0.04}]\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ cathode materials prepared by the sol-gel method[J]. Journal of Power Sources, 2006, 160(1): 657–661.
- [9] LI De-cheng, KATO Y, KOBAYAKAWA K, NOGUCHI H, SATO Y. Preparation and electrochemical characteristics of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ coated with metal oxides coating[J]. Journal of Power Sources, 2006, 160(2): 1342–1348.
- [10] KIM H, KONG M, KIM K, KIM I, GU H. Effect of carbon coating on $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material for lithium secondary batteries[J]. Journal of Power Sources, 2007, 171(2): 917–921.
- [11] KIM W S, CHUNG K. Synthesis and charge-discharge properties of $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Ga}$) compounds[J]. J Powder Source, 2003, 115(1): 101–109.
- [12] CHUNG S Y, BLOKING J T, CHIANG Y M. Electronically conductive phosphor-olivines as lithium storage electrodes[J]. Nature Materials, 2002, 1: 123–128.
- [13] ZHANG Chuan-Fu, ZHAN Jing, WU Jian-Hui, LI Chang-Jun. Preparation and characterization of fibrous NiO particles by thermal decomposition of nickelous complex precursors[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2004, 14(4): 713–717.
- [14] KIM J M, CHUNG H T. Electrochemical characteristics of orthorhombic LiMnO_2 with different degrees of stacking faults[J]. Journal of Power source, 2003, 115(1): 125–130.
- [15] JANG Y, HUANG B, CHIANG Y M. Electrochemical cycling-induced spinel formation in high-charge-capacity orthorhombic LiMnO_2 [J]. J Electrochem Soc, 1999, 146(9): 3217–3223.
- [16] 盛世雄. X射线衍射分析技术[M]. 北京: 冶金出版社, 1986: 97–99.
- SHENG Shi-xiong. X-ray defraction analysis technology[M]. Beijing: Metallurgic Industry Press, 1986: 97–99.
- [17] LU Z H, HUANG X J, HUANG H, CHEN L, SCHOONMAN J. The phase transition and optimal synthesis temperature of LiNiO_2 [J]. Solid State Ionics, 1999, 120(1/4): 103–107.
- [18] YOSHIO M, TODOROV Y, YAMATO K, NOGUCHI H, ITOH J, OKADA M, MOURI T. Perparation of $\text{Li}_x\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ as a cathode for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Source, 1998, 74(1): 46–53.
- [19] MOSHTEV R V, ZLATILOVA P, MANEV V, SATO A. The LiNiO_2 solid solution as a cathode material for rechargeable lithium batteries[J]. Journal of Power Source, 1995, 54(2): 329–333.
- [20] GAO Y, YAKOVLEVA M. Lithium metal oxide containing multiple dopants and method of preparing same: US 6277521B1[P]. 2001.
- [21] 刘永安, 罗益民, 唐英. 大学物理学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2001: 394–397.
- LIU Yong-an, LUO Yi-ming, TANG Yin. College physics[M]. Changsha: Central South University Press, 2001: 394–397.
- [22] 史美伦. 交流阻抗谱原理及应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2001: 21.
- SHI Mei-lun. AC impedance spectroscopy principles and applications[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2001: 21.

(编辑 龙怀中)