

层状 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料的多元掺杂改性

禹筱元¹, 胡国荣², 刘业翔²

(1. 华南农业大学 理学院 生物材料研究所, 广州 510642;

2. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 采用共沉淀法制备锂离子电池掺杂型层状 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Mg}$ 、 Al 、 Cr) 正极材料。采用 X 射线衍射、扫描电镜、充放电实验和交流阻抗实验对 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 正极材料的结构、形貌、电化学性能以及动力学参数进行表征。结果表明: 当掺杂量 $x=0.05$ 时, Mg^{2+} 、 Al^{3+} 掺杂的正极材料在 2.8~4.3 V、0.1C 下的首次放电比容量分别为 139.2、151.6 mA·h/g, 20 次循环后的容量保持率分别为 98.8% 和 96.7%; 掺杂 Mg^{2+} 或 Al^{3+} 均能提高 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的交换电流密度和锂离子扩散系数。结合实验结果和掺杂离子的离子半径和化学稳定性, 解释了掺杂离子在 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 晶格中的占位及其在充放电过程中的作用。

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

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

Modification of layered $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials with doping multiple components

YU Xiao-yuan¹, HU Guo-rong², LIU Ye-xiang²

(1. Institute of Biomaterial, College of Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China;

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

Abstract: Layered $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Mg}$, Al , Cr) cathode materials for lithium-ion battery were synthesized by co-precipitation method. The structures, morphologies, electrochemical properties and kinetic parameters of the $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{M}_x\text{O}_2$ cathode materials were characterized by X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM), charge/discharge tests and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results show that the $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{M}_x\text{O}_2$ cathode materials ($\text{M}=\text{Mg}^{2+}$, Al^{3+} ; $x=0.05$) exhibit initial capacity of 139.2 and 151.6 mA·h/g in the voltage range of 2.8~4.3 V, and at 0.1C rate, the capacities retain 98.8% and 96.7% after 20 cycles, respectively. Mg^{2+} or Al^{3+} doping can enhance the exchange current density and diffusion coefficient of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{M}_x\text{O}_2$ materials. Based on the ionic radius and chemical stability of doped metal ions, the occupation in the structure and the role of the doped metal ions during charge-discharge cycling were discussed.

Key words: lithium-ion battery; cathode materials; layered $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$; doping; modification; electrochemical properties

YABUUCHI 和 OHZUKU^[1]以及 PARK 等^[2]研究报道的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料因同时引入了 Ni、Co、Mn 三种过渡金属阳离子, 常被称为三元体系。该材料具有单一的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状岩盐结构, 镍、钴、

锰分别为+2、+3、+4 价。其中: Co 的电子结构与 LiCoO_2 中 Co 的电子结构一致, 而 Ni 和 Mn 的电子结构却不同于 LiNiO_2 和 LiMnO_2 中 Ni 和 Mn 的电子结构。 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 三元体系是 LiCoO_2 异结构^[3-7], 已

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(06300397、9151064201000039); 广东省科技计划资助项目(2009B010900025); 华南农业大学“211 工程”三期重点建设资助项目(2009B010100001)

收稿日期: 2009-09-08; 修订日期: 2009-11-05

通信作者: 禹筱元, 副教授, 博士; 电话: 13416291988; E-mail: yuxiaoyuan@scau.edu.cn

成为电池工作者的研究热点。

金属离子掺杂是稳定层状插层化合物结构和改善性能的常见手段^[8-12]。本文作者采用共沉淀法在共沉淀前驱体的制备中引入掺杂离子,以使掺杂离子得到均匀混合,然后再与锂盐混料焙烧制备得到 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Mg}, \text{Cr}; x=0.02, 0.05$), 以希望掺杂离子在脱嵌锂过程中,能对 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的晶格起到一定的支撑和稳定作用,抑制晶胞结构在充放电过程中的相变和塌陷,从而提高材料的容量。

1 实验

1.1 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 的合成

以 $\text{NH}_4\text{HCO}_3+\text{Na}_2\text{CO}_3$ 为沉淀剂,按计量比称取一定量的可溶性镍盐、钴盐、锰盐和掺杂阳离子的可溶性盐配成适当浓度的混合溶液,将混合溶液和适当浓度的沉淀剂,通过流量计加入到反应釜中,控制搅拌速度、反应体系的 pH 值在 8.0 左右、温度在 55 °C,反应一定时间后,陈化、过滤,所得沉淀用去离子水反复洗涤,干燥后得到 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{M}_x\text{CO}_3$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Al}, \text{Mg}; x=0.02, 0.05$)前驱体。

以 Li 与 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{M}_x$ 按摩尔比 1.05:1 将 Li_2CO_3 和共沉淀前驱体 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{M}_x\text{CO}_3$ 充分混合均匀,在空气气氛下先于 480 °C 恒温若干小时,再升温至 950 °C,热处理一段时间后缓慢降至室温,得到目标产物 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Al}, \text{Mg}; x=0.02, 0.05$)。将烧制好的样品粉碎、研磨,并过筛备用。

1.2 性能表征

采用 X 射线衍射(用 Cu 靶, Rigaku 衍射仪)测定 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料的物相结构。晶胞参数的测定采用内标法,测定条件如下: Cu K_α 辐射, 40 kV, 100 mA, 步宽 0.02°, 扫描速度 0.5(°)/min。然后由六方晶系的晶面间距计算公式求出其晶胞参数 a 和 c 。采用日本 JEOL 公司 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜观察样品的形貌。

将 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 正极材料粉末样品与乙炔黑和粘结剂 PVDF 按质量比 8:1:1 充分混合涂膜,然后将膜片置于真空干燥箱中于 150 °C 干燥 12 h,用冲孔器冲出所需直径的电极片。将所得电极作正极,锂片为负极,在充满干燥氩气的手套箱中,以 Celgard 2400 微孔聚丙烯为隔膜,以 1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}+$

DMC(1:1, 体积比)为电解液,组装成 2025 型扣式电池,在 CT2001A 型蓝电电池测试系统上进行充放电性能测试。

循环伏安实验采用粉末微电极法,所用仪器为 Model 273 A 恒电流电位仪(Perkin-Elmer 273 A, EG&E)。采用美国 PerkinElmer 生产的 Model 273A Potentiostat/Galvanostat 及 Model 5210 Dual Phase Lock-in Amplifier 进行交流阻抗实验测试。按照文献[13]报道的方法计算材料的交换电流密度和 Li^+ 扩散系数。

2 结果与讨论

2.1 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 的物相分析

图 1 所示为 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 的 XRD 谱。由图 1 可知,各掺杂材料的 XRD 谱基本上一致,都出现了 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状结构的特征峰,且衍射峰尖锐,强度较高,说明晶型良好。

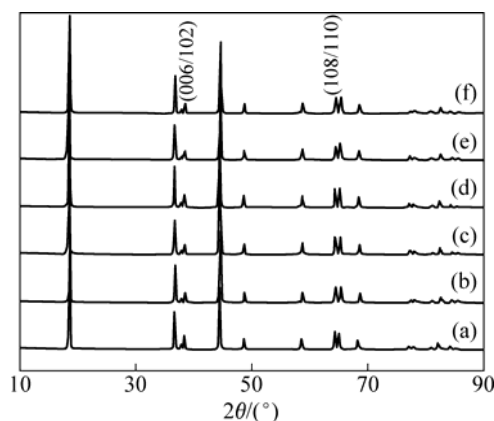


图 1 掺杂 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{M}_x\text{O}_2$: (a), (b) $\text{M}=\text{Mg}$; (c), (d) $\text{M}=\text{Cr}$; (e), (f) $\text{M}=\text{Al}$; (a), (c), (e) $x=0.02$; (b), (d), (f) $x=0.05$

表 1 所列为 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.05}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Cr}, \text{Al}$) 的 3 个主要衍射峰[003]、[110]、[104]的半宽高和(006/102)和(108/110)衍射峰的裂分程度(以衍射峰位置所在的衍射角(2θ)的差值来表示)。从表 1 可以看出,掺杂使层状 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的衍射峰明显宽化,其中掺杂 Cr 时衍射峰的宽化最明显,这可能是由于掺杂离子在晶格中的占位使材料的晶型不够完美。

不同掺杂材料的晶格常数以及 I_{003}/I_{104} 的峰强比如表 2 所列。从表 2 可以看出,掺杂后 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.05}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ 的晶格均发生收缩。当

表 1 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.05}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ 的主要衍射峰的半宽高和衍射峰的裂分程度Table 1 Half-width height and splitting level of main XRD pattern peaks of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.05}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$

Doping element	Half-width height			Splitting/(°)	
	[003]	[101]	[104]	(006/102)	(108/110)
Mg	0.272	0.19	0.187	0.542	0.761
Cr	0.276	0.24	0.240	0.542	0.757
Al	0.273	0.22	0.232	0.579	0.781
Undoped	0.168	0.18	0.195	0.533	0.771

表 2 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.05}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ 的晶格参数和峰强比Table 2 Lattice parameters and relative intensities of main XRD pattern peaks of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.05}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$

Sample	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	c/a	I_{003}/I_{104}
$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	2.860 3	14.239 4	4.978 3	1.155
$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.05}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_2$	2.861 4	14.251 2	4.980 5	1.204
$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	2.859 5	14.245 7	4.981 0	1.237
$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	2.859 5	14.269 4	4.990 1	1.393

$x=0.05$ 时, 掺杂 Al 样品的收缩程度最大, 收缩程度最小的是掺 Cr 样品。这可能是因为 Al^{3+} 具有最小的离子半径(0.535 Å), 而 Mg^{2+} 的为 0.72 Å, Cr^{3+} 的为 0.615 Å。但离子半径的影响与实验结果也不完全一致, 所以可能还与掺杂离子在晶格中的占位有关系。

SHAJU 等^[14]研究认为, 在 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状插层化合物结构中, 氧离子的密堆积可看作在 c 轴方向略有扭曲的面心立方结构, 这种扭曲将引起 XRD 谱中 (006/102) 和 (108/110) 两组峰发生裂分, 这也是层状结构的象征。当在 c 轴方向的这种扭曲不存在时(比如完全为立方结构, 阳离子混排达到最大), c/a 的比值为 4.899。此时, (006/102) 和 (108/110) 这两组峰则分别合并成单峰。从表 1 可以看出, 掺 Al 样品中 (006/102) 和 (108/110) 两组衍射峰的裂分程度最大。由于在 c 轴方向的扭曲程度不同, c/a 的比值也不同, 所以对于 LiNiO_2 , c/a 的比值为 4.926, LiCoO_2 的 c/a 的比值为 4.990。从表 2 可看出, 不同掺杂材料的 c/a 的比值均接近于 LiCoO_2 的, 说明它们均具有与 LiCoO_2 相近的理想层状结构。另外, I_{003}/I_{104} 的峰强比从另一个侧面说明材料结构中存在阳离子的混排。当 $I_{003}/I_{104} < 1.2$ 时阳离子的混排比较严重, 而掺杂材料中 I_{003}/I_{104} 的峰强比降低了, 以掺 Mg 样品的 I_{003}/I_{104} 的峰强比最低, 只为 1.159, 说明阳离子混排程度比较大, 而阳离子混排的存在将影响其电化学性能。

2.2 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 的微观组织

图 2 所示为 $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3-0.05}\text{M}_{0.05}\text{CO}_3$ 前驱体和

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.05}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ 材料的 SEM 像。由图 2 可知, 3 种材料的前驱体和产物的形貌差别较大, 前驱体的形貌差异最明显; 3 种前驱体大体上都为球形或类球形, 但边界不清晰, 其中掺杂 Mg 的更清晰, 而且颗粒较大, 粒径为 2~3 μm ; 而掺杂 Al、Cr 的样品中出现部分胶体沉淀, 颗粒边界模糊。掺杂型 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.05}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ 样品的球形形貌不明显, 但烧成后样品的球形形貌不明显, 一次颗粒多为方形。掺杂 Mg 的样品颗粒分布更均匀, 颗粒较大, 粒径为 1 μm 左右; 而其它两个样品的一次颗粒较小, 为 0.2~0.5 μm , 且出现二次粒子的团聚。

2.3 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的电化学性能

实验中以金属锂片为负极, 掺杂型 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($x=0.02, 0.05$; $M=\text{Mg}, \text{Al}, \text{Cr}$) 为正极组装成 2025 型扣式电池, 在充放电电压 2.8~4.3 V、0.1C 时测试其电化学性能。图 3 所示为掺杂型 $\text{Li}/\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 的首次放电曲线。

从图 3 可以看出: $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 的首次放电曲线形状相似, 都只在 3.75V 左右出现一个放电平台, 这一特征与未掺杂的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 相似; 在不同掺杂元素的样品中, 掺 Cr 样品的首次放电比容量较高, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.05}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_2$ 的首次放电比容量达 156.3 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 而掺 Mg、Al 样品的首次放电比容量较未掺杂的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的 (155.2 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$)^[15] 有所下降。当掺杂量 $x=0.02$ 时, 掺 Mg、Al 样品的首次放电比容量分别为 145.4、152.6

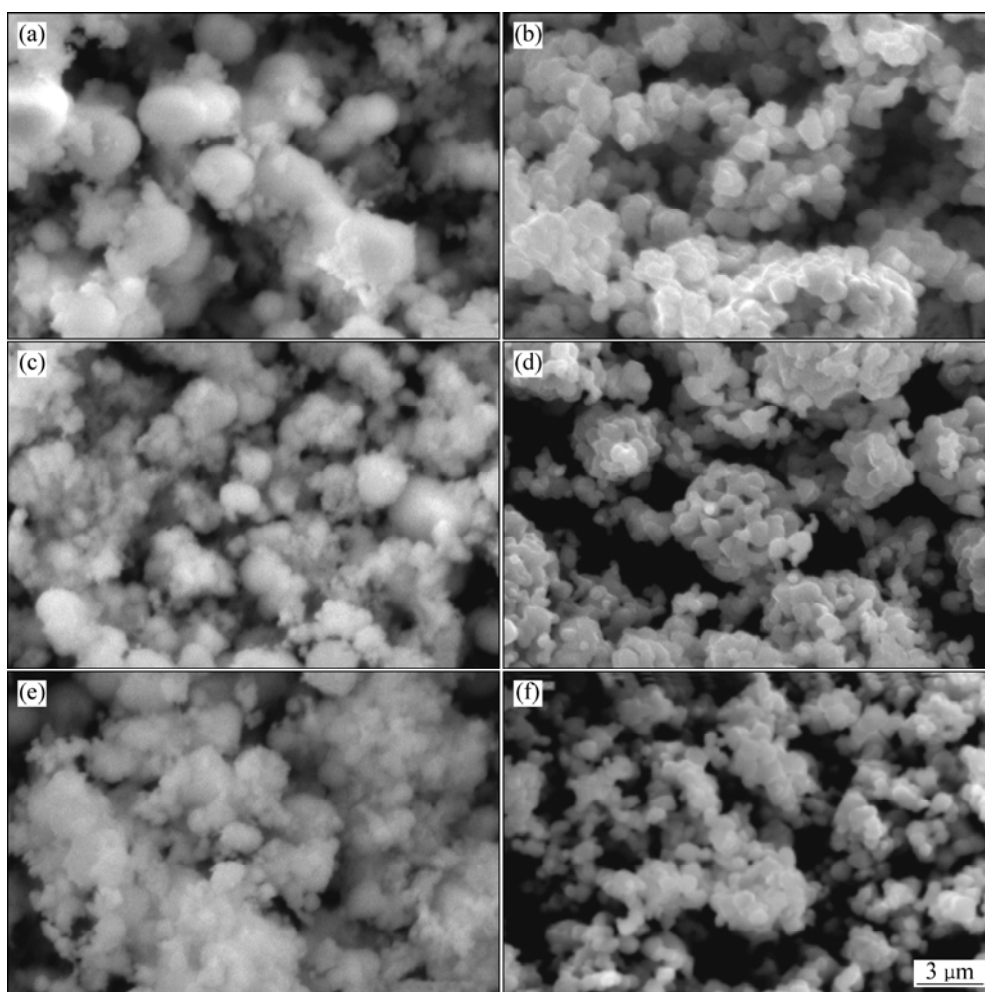


图 2 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.05}\text{M}_{0.05}\text{CO}_3$ 前驱体以及对应的掺杂 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 的 SEM 像

Fig.2 SEM images of $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.05}\text{M}_{0.05}\text{CO}_3$ precursor ((a), (c), (e)) and $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ((b), (d), (f)): (a), (b) $\text{M}=\text{Mg}$; (c), (d) $\text{M}=\text{Al}$; (e), (f) $\text{M}=\text{Cr}$

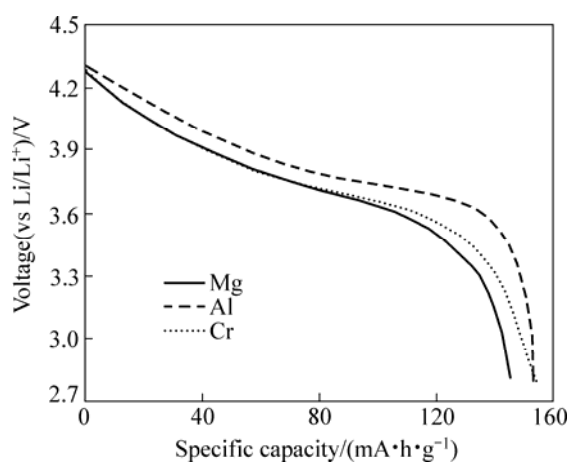


图 3 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($x=0.02$; $\text{M}=\text{Mg}$, Al , Cr) 的首次放电曲线

Fig.3 Initial discharge curves of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($x=0.02$; $\text{M}=\text{Mg}$, Al , Cr)

$\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 而且随着掺杂元素浓度的增大, 首次放电比容量有所下降。

图 4 所示为 $\text{Li/LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 在不同循环次数时的充放电曲线。从图 4 可以看出, 该材料的首次充电电压比第二次的电压要高, 而放电电压差不多, 而且在以后的充放电循环中充放电电压和曲线都很平稳, 这可能是该电池的首次极化太大引起的。

图 5 所示为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 0.1C 时不同掺杂型 $\text{Li/LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 放电比容量与循环次数的关系曲线。从图 5 可以看出, 掺 Mg 、 Al 材料的循环性能较掺杂前^[10]有所改善。当掺杂量 $x=0.05$ 时, Mg 、 Al 掺杂的材料虽然首次容量分别为 139.2 、 $151.6\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 但经 20 次循环后, 容量保持率分别为 98.8% 、 96.7% , 未掺杂样品的容量保持率为 94.63% ^[15], 而掺 Cr 材料虽然首次容量较高, 但循环性能却不理想。

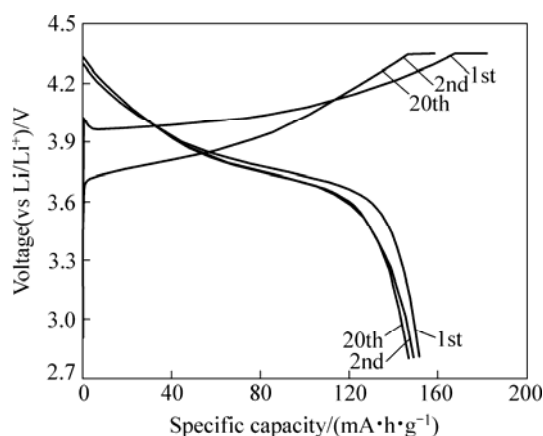


图4 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 不同循环次数的充放电曲线

Fig.4 Charge/discharge curves of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ at different cycle numbers

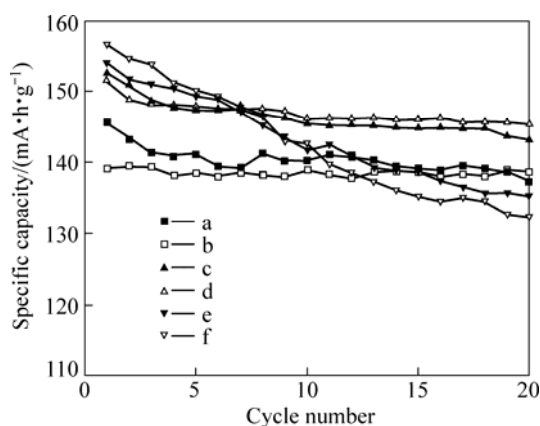


图5 在 25 °C、0.1C 时 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 的放电容量与循环次数的关系

Fig.5 Relationships between specific capacity and cycle number for $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{M}_x\text{O}_2$ at 0.1C rate and 25 °C: (a), (c), (e) $x=0.02$; (b), (d), (f) $x=0.05$; (a), (b) $\text{M}=\text{Mg}$; (c), (d) $\text{M}=\text{Al}$; (e), (f) $\text{M}=\text{Cr}$

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.05}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_2$ 样品经 20 次循环后, 容量保持率只有 84.5%。可见, 掺 Mg、Al 样品的首次放电容量虽然有所降低, 但循环性能却得到改善, 其中以掺 Al 的效果最好。

2.4 掺杂改性对 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 嵌锂动力学参数的影响

将掺杂材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Al}, \text{Mg}; x=0.05$) 和 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 这 4 种样品制成正极片, 进行 3 次充放电实验活化在平衡电位 3.9 V 时测定其交流阻抗的 Nyquist 图, 如图 6 所示。按照文

献[8]报道的方法, 计算得到的交换电流密度和锂离子扩散系数列于表 4 中。结果表明, 体相掺杂改性对 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料的交换电流密度有一定的影响, 在测试的 4 种层状 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料中, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的交换电流密度最大, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.05}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_2$ 的最小。

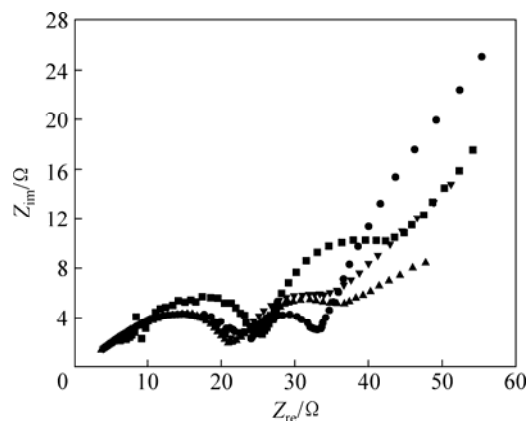


图6 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 交流阻抗的 Nyquist 图

Fig.6 Nyquist plots of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{M}_x\text{O}_2$

表4 掺杂层状 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.05}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ 的交换电流密度和扩散系数

Table 4 Exchange current density and diffusion coefficient of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.05}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.05}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$	$J_0/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$D_{\text{Li}^+}/(\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$
Undoped	1.03	1.23×10^{-12}
$\text{M}=\text{Cr}$	0.79	3.26×10^{-13}
$\text{M}=\text{Al}$	1.83	2.87×10^{-11}
$\text{M}=\text{Mg}$	1.57	6.34×10^{-12}

影响层状 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 电极的交换电流密度的因素主要有材料的结构、表面特性及反应物与产物的浓度等, 本研究控制各个电极保持在比较接近的放电条件下进行测试, 因此, 层状 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 电极的交换电流密度的差别主要是由材料的结构与表面性能不同引起的。掺杂 Al、Mg 能提高层状 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的结构稳定性, 有利于改善层状 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的循环性能, 增大其交换电流密度。这说明掺杂 Al、Mg 有利于 Li/Li^+ 之间的电荷转移, 也就是说改性处理后锂离子嵌入/脱出的可逆性能增加, 这也是改性材料的循环性能优于未掺杂材料的循环性能的原因。

同时, 经 Al、Mg 掺杂改性材料的扩散系数高于未改性层状 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的扩散系数, 特别是 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的扩散系数, 约提高了一

个数量级。 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的高扩散系数是由于其中的 Al—O 的键能特别强导致 Li—O 的键能减弱,使得锂离子扩散的通道更加通畅。

2.5 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 脱嵌锂的机理

对于 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料,阳离子混排是导致其电化学性能恶化的主要原因,对于少量的掺杂元素来讲,在 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 中的分布以及在晶体结构中的占位都直接影响材料的电化学性能。

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.05}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Mg}, \text{Cr}$) 化合物中各金属离子的半径从大到小的变化顺序为 Li^+ (0.76 Å), Mg^{2+} (0.72 Å), Ni^{2+} (0.69 Å), Cr^{3+} (0.62 Å), Ni^{3+} (0.56 Å), Co^{3+} (0.545 Å), Al^{3+} (0.535 Å), Mn^{4+} (0.53 Å)。其中, Mg^{2+} 的半径与 Li^+ 的半径最为接近,且大于 Ni^{2+} 的半径,因此,在掺杂化合物中 Mg^{2+} 最有可能替代 Ni^{2+} 占据 Li^+ 位。在充电过程中 O-M-O 层主要由离子半径较小的 Ni^{2+} 、 Co^{3+} 和 Mn^{4+} 组成, Mg^{2+} 倾向于向 Li^+ 层迁移,这样在 O-M-O 层中会留下空位,而空位的产生使得层中的 M—M 伸长,可以抑制阳离子氧化时引起的晶格收缩,改善材料循环过程中的结构稳定性。另外, Mg^{2+} 占据 Li^+ 位,由于没有可变价态,不参与电化学反应,所以当大量 Li^+ 脱出时,可以在层间起到支撑稳定结构作用,保障 Li^+ 在正负极之间的来回迁移,改善材料的充放电循环性能。

Al^{3+} 的半径同母体结构中 Co^{3+} 和 Mn^{4+} 的半径很接近,应该占据 O-M-O 层中的 M 位,当 Al^{3+} 占据 M 位时, M—O 键长会缩短,共价性增强有利于 O-M-O 层中的 M^{n+} 的稳定存在。同时 Al^{3+} 也为非活性离子,不参与电化学反应,在充电过程中不能提供电子,限制了 Li^+ 的脱出量,使得未脱出的 Li^+ 可以维持层状结构的稳定,从而达到改善容量保持能力的目的。

Cr^{3+} 的半径介于 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 之间,从离子半径推断 Cr^{3+} 的占位易进入 Li^+ 层,且具有多价态,在充放电过程中也会引起晶格收缩,因此很大程度上影响了材料的结构稳定性,对材料循环性能影响较大。结合 XRD 衍射分析可知,代表阳离子混排程度的 I_{003}/I_{104} 峰强比值由大至小的顺序如下:掺杂 Al^{3+} 样品,掺杂 Cr^{3+} 样品,掺杂 Mg^{2+} 样品,从而也证明进入 Li 层的阳离子最多的是 Mg^{2+} ,这与上述的分析结果是一致的。

3 结论

1) 采用共沉淀法合成了掺杂前驱体,使掺杂离子在前驱体的制备中得到均匀混合,合成了具有

$\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状结构的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Mg}, \text{Cr}; x=0.02, 0.05$) 材料。

2) $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 掺杂材料的电化学性能测试表明,掺杂 Al^{3+} 和 Mg^{2+} 的改性效果较好。当掺杂量 $x=0.05$ 时, Mg、Al 掺杂的材料在 2.8~4.3 V、0.1 C 倍率下的首次放电比容量分别为 139.2、151.6 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$,经 20 次循环后,容量保持率分别为 98.8%、96.7%。

3) 动力学参数测试表明掺杂 Al、Mg 能提高层状 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料的交换电流密度和锂离子扩散系数,这也是掺杂能提高电极反应的可逆性、改善循环性能的动力学原因。

4) 结合实验结果和掺杂离子的离子半径和化学稳定性,分析了掺杂离子在 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 晶格中的占位及其在充放电过程中的作用。

REFERENCES

- [1] YABUUCHI N, OHZUKU T. Novel lithium insertion material of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for advanced lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2003, 119/121: 171–174.
- [2] PARK S H, YOON C S, KANG S G, KIM H S, MOON S I, SUN Y K. Synthesis and structural characterization of layered $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode materials by ultrasonic spray pyrolysis method[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(4): 557–563.
- [3] SHAJU K M, SUBBA RAO G V, CHOWDARI B V R. Electrochemical kinetic studies of Li-ion in O_2 -structured $\text{Li}_{2/3}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ and $\text{Li}_{(2/3)+x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ by EIS and GITT[J]. J Electrochem Soc, 2003, 150(1): A1–A13.
- [4] YANG X Q, MCBREEN J, YOON W S. Crystal structure changes of $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ cathode materials during charge and discharge studied by synchrotron based in situ XRD[J]. Electrochemistry Communications, 2002, 4(8): 649–654.
- [5] CHO T H, SHIOSAKI Y, NOGUCHI H. Preparation and characterization of layered $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ as a cathode material by an oxalate co-precipitation method[J]. J Power Sources, 2006, 159(2): 1322–1327.
- [6] FUJII Y, MIURA H, SUZUKI N, SHOJI T, NAKAYAMA N. Structural and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$: Calcination temperature dependence[J]. J Power Sources, 2007, 171: 894–903.
- [7] KAJIYAMA A, TAKADA K, INADA T. Synthesis and electrochemical properties of $\text{Li}_x\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ [J]. Solid State Ionics, 2002, 149(1/2): 39–45.
- [8] TODOROV Y M, NUMATA K. Effects of the Li: (Mn+Co+Ni) molar ratio on the electrochemical properties of $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material[J]. Electrochimica Acta, 2004, 50(2/3): 495–499.

- [9] KANG S H, KIM J, STOLL M E, ABRAHAM D, SUN Y K, AMINE K. Layered $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{M}_{2x})\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Al}, \text{Ti}; x=0, 0.025$) cathode materials for Li-ion rechargeable batteries[J]. *J Power Sources*, 2002, 112(1): 41–48.
- [10] LI Liao, 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 sol-gel method[J]. *J Power Sources*, 2006, 160: 657–661.
- [11] WEILL F, TRAN N, CROGUENNEC L, DELMAS C. Cation ordering in the layered $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15})_{1-x}\text{O}_2$ materials ($x=0$ and 0.12)[J]. *J Power Sources*, 2007, 172: 893–900.
- [12] LI D C, MUTA T, ZHANG L Q. Electrochemical characteristics of $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Co}_{0.5-x}\text{Mn}_{2x}\text{O}_2$ ($0 < x \leq 0.1$) prepared by spray dry method[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 50(2/3): 427–430.
- [13] 禹筱元, 余仕禧, 刘海峰, 胡国荣, 刘业翔. 层状 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料脱嵌锂的动力学研究[J]. *电源技术*, 2009, 33(2): 116–118.
- YU Xiao-yuan, YU Shi-xi, LIU Hai-feng, HU Guo-rong, LIU Ye-xiang. Study on Li deintercalation/intercalation kinetics behaviors of layered $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ material by EIS[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2009, 33(2): 116–118.
- [14] SHAJU K M, SUBBA G V, CHOWDARI B V R. Performance of layered $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as cathode for Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 48(2): 145–151.
- [15] YU Xiao-yuan, HU Guo-rong, PENG Zhong-dong, XIAO Jin, LIU Ye-xiang. Synthesis and electrochemical characterization of layered $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode materials for Li-ion batteries[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2005, 15(6): 1425–1428.

(编辑 龙怀中)