

Si⁴⁺和 F⁻掺杂对 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 结构和电化学性能的影响

张培新, 张 利, 谭智博, 任祥忠

(深圳大学 化学与化工学院, 深圳 518060)

摘 要: 以 Li₂CO₃、NiO、Co₂O₃、MnO₂、LiF 和 SiO₂ 为原料, 采用机械力活化固相法制备了 Si⁴⁺和 F⁻掺杂的锂离子电池正极材料 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂。通过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和电化学性能测试等技术研究了 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 的结构特征、形貌及电化学性能等。结果表明: 掺杂离子的引入没有改变材料的晶型结构, 通过机械力活化后的材料分散更均匀, 颗粒也较小, 其中 Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})_{0.98}Si_{0.02}O_{1.96}F_{0.04} 的电化学性能最佳, 首次放电比容量达 157.5 mA·h/g, 充放电循环过程中最高放电比容量为 173.3 mA·h/g, 循环 50 次后, 容量保持率达 96.19%, 循环稳定性好。

关键词: LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂; 机械力活化; 掺杂; 电化学性能

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

Effect of Si⁴⁺ and F⁻ doping on structure and electrochemical properties of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂

ZHANG Pei-xin, ZHANG Li, TAN Zhi-bo, REN Xiang-zhong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

Abstract: The layered LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode materials doped by Si⁴⁺ and F⁻ were synthesized by solid state of mechanical activation method using Li₂CO₃, NiO, Co₂O₃, MnO₂, LiF and SiO₂ as the raw materials. The bare sample and doping composites were characterized by X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscopy (SEM) and charge-discharge test. The results show that doping does not change the crystal of materials, the doped samples have a smaller grain sizes and uniform distributions, furthermore, the composite Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})_{0.98}Si_{0.02}O_{1.96}F_{0.04} has a good electrochemical performance, which exhibits initial capacity of 157.5 mA·h/g, and the capacity retains 96.19% after 50 cycles. Through the process of the cycles, the highest discharge specific capacity arrives at 173.3 mA·h/g.

Key words: LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂; mechanical activation; doping; electrochemical property

自 OHZUKU 和 MAKIMURA^[1]对 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 正极材料研究报道以来, 人们对其进行了大量的研究。LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 综合了 LiNiO₂、LiCoO₂ 和 LiMnO₂ 这三类材料的优点, 形成了 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 的共溶体系, 存在明显的三元协同作用^[2-3], 具有循环性能和热稳定性好、成本低、污染少等优点, 有望发展为新一代锂离子电池正极材料, 并作为 LiCoO₂ 的替代产品^[4-5]。

然而, Ni²⁺与 Li⁺离子半径相近, 导致 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 易发生“阳离子混排”现象, 使材料的结构不稳定, 进而使其电化学性能变差^[6], 影响了其更广泛的应用。目前的研究主要集中在 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 的改性上, 主要包括: 1) 金属及非金属离子的体相掺杂; 2) 在颗粒表面进行包覆, 已有的研究证明掺杂和包覆等改性手段能有效提高 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 正极材料的电化学性能和循环稳

定性^[7-11]。而在众多的阴阳离子中, F^- 的引入可以提高材料的循环性能^[12], Si^{4+} 可以增加材料的结构稳定性。前期研究表明: 离子半径小的元素取代主体元素后可以产生结构缺陷, 利于 Li^+ 的嵌入和脱出^[13], 由于 Si^{4+} (40 pm)的半径小于 Ni^{2+} 的(69 pm)、 Co^{3+} 的(74.5 pm)和 Mn^{4+} 的(46 pm), 所以, 掺杂 Si^{4+} 材料可以产生结构缺陷, 进而提高正极材料的电化学性能。因此, 本文作者采用 Si^{4+} 和 F^- 复合掺杂改性正极材料 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$, 以提高材料的结构稳定性和电化学性能。

$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 的制备方法主要有固相反应法和液相化学法。固相反应法工艺简单, 但材料的性能差; 液相化学法可以制备性能优良的正极材料, 但需要大量的溶剂和价格较高的原料, 而且前驱体必须经过高温固相反应才能得到 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$, 且工艺复杂、成本高, 提高原料的反应活性是制备高性能 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 的关键。虽然通过硅氟离子改性 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 材料的研究已有报道过^[14], 但通过机械力化学活化固相反应来制备改性的 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 材料还未见报道, 本文作者采用机械力化学活化固相反应制备了 Si^{4+} 和 F^- 掺杂阴阳离子复合掺杂的 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 。

1 实验

以 Li_2CO_3 、 NiO 、 Co_2O_3 、 MnO_2 、 LiF 和 SiO_2 为原料, 将 Li_2CO_3 、 NiO 、 Co_2O_3 和 MnO_2 按化学计量比混合, 再分别加入一定量的 LiF 或 SiO_2 置于玛瑙球磨罐中, 以无水乙醇为介质, 球磨数小时, 合成掺杂 F 或 Si 的前驱体。将球磨后的混合物与 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干后, 在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 空气气氛下烧结 20 h 后得到掺杂后的样品 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_{2-z}F_z$ 、 $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})_{1-z}Si_zO_2$ 。复合掺杂的正极材料 $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})_{1-z}Si_zO_{1.96}F_{0.04}$ 是将 Li_2CO_3 、 NiO 、 Co_2O_3 、 MnO_2 和 LiF 按照一定比例混合, 再向其混合物中加入适量的 SiO_2 得到。其中: z 表示掺杂元素的摩尔分数, 其值分别为 0 、 0.02 、 0.04 、 0.08 、 0.12 。

X射线衍射测试在 Bruker D8-Advanced 型多晶X射线衍射仪上进行, Cu 靶, 扫描速度 $2.4\text{ }^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $10^\circ\sim 80^\circ$, 步长 0.04° ; 采用 CHI 660A 电化学工作站对电池进行电化学阻抗测试, 频率范围为 $10\text{ mHz}\sim 100\text{ kHz}$, 并采用 Zview 拟合软件进行分析。

将上面合成的活性物质与乙炔黑、粘结剂 PVDF

按质量比为 $85:10:5$ 的比例混合, 在 NMP 溶液中充分混合均匀, 在一定温度下干燥, 混合物成粘稠状后均匀地涂于铝箔上, 干燥后冲片。将称重后的正极片作为正极, 以金属锂片为负极, Celgard2400 聚丙烯微孔膜为隔膜, 以 $1\text{ mol/L LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}(V(\text{EC})/V(\text{DMC})$ 为 $1:2$)混合液为电解液, 在充满氩气的手套箱(Unilab 型, 德国)内组装成纽扣电池, 静置数小时后, 在 LAND CT2001A 电池性能测试系统上进行电化学性能测试。

2 结果与讨论

2.1 F^- 掺杂对晶体结构及电化学性能的影响

图 1 所示为不同 F^- 掺杂量的 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ XRD 谱。由图 1 可以看出, 所有样品衍射峰明显, 均具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构, 说明 F^- 掺杂并没有影响材料的晶型。随着 z 增大到 0.04 时, $(006)/(102)$ 与 $(108)/(110)$ 两对分裂峰分裂最明显, 当 z 继续增大到 0.08 与 0.12 时, XRD 谱有杂峰出现, 这是因为当 O^{2-} 被 F^- 取代后, 为了保持化合物的电荷平衡, 过渡金属的平均价态降低, 从而产生了新相, 对于这个新相的研究需要进一步探索^[15]。从表 1 可知, 随着 F^- 含量的增加, 晶胞参数 a 逐渐增大, c 先减小后增大, 这主要是由于 F^- 取代 O^{2-} 后能够减小晶胞参数, 因为 F^- 的半径($1.34\text{ \AA}$)小于 O^{2-} 的半径($1.40\text{ \AA}$), 然而, 为了对 F^- 取代 O^{2-} 的过程进行电荷补偿, 过渡金属离子的平均价态就会降低, 低价态的过渡金属离子的半径比高价态的大, 这便导致晶胞参数的增大, 晶体体积的膨胀^[16-17]。当 $z=0.04$ 时, c/a 与 R 值最大, 表明 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_{1.96}F_{0.04}$ 具有较好的层状结构, 且阳离子混排现象较轻。

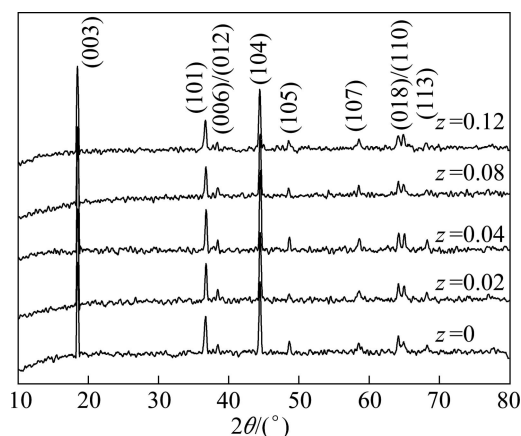


图 1 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_{2-z}F_z$ 的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_{2-z}F_z$

表 1 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ 的结构参数

Table 1 Characteristic parameter of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_{2-z}\text{F}_z$				
z	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	c/a	I_{003}/I_{104}
0	2.865(3)	14.362(5)	5.013	1.19
0.02	2.866(2)	14.361(7)	5.011	1.29
0.04	2.869(5)	14.389(2)	5.016	1.30
0.08	2.872(3)	14.391(4)	5.011	1.15
0.12	2.873(1)	14.393(2)	5.009	1.11

图 2 所示为 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ 在 0.5 C、3.0~4.4 V 电压区间内的首次与第 40 次充放电曲线。可见, 未掺杂的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 首次充放电比容量均较高, 分别为 186.3 mA·h/g 与 138 mA·h/g, 首次放电效率为 74.07%。随着 z 值的增加, 材料的首次放电比容量与首次放电效率均减小, 这是由于 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ 中有很强的 Li—F 键, 它会阻碍

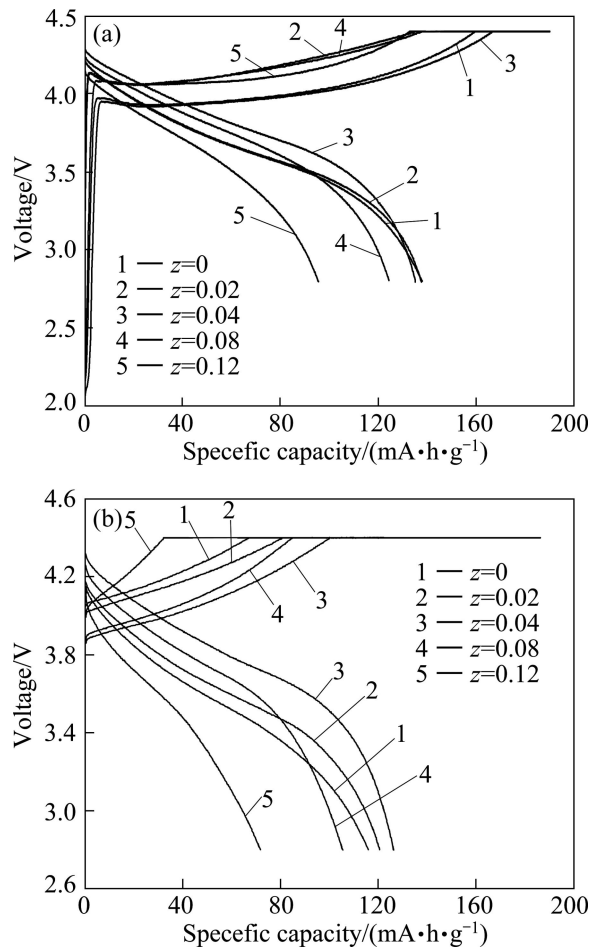


图 2 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ 首次与第 40 次充放电曲线
Fig.2 First (a) and fortieth (b) charge-discharge curves of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_{2-z}\text{F}_z$

Li^+ 的嵌入^[17]。但是, 40 次循环后, 材料的循环性能随着 z 的增大, 先提高后降低, 当 z 增到 0.04 的时候, 40 次循环后材料的比容量与容量保持率达到最大, 分别为 126.3 mA·h/g 与 83.99%, 而 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的只有 115.9 mA·h/g 与 93.42%, 这些现象的产生是由于强的 Li—F 键可以使活性材料免受电解液中 HF 的腐蚀^[18]。当 z 值继续增大时, 放电比容量与 40 次循环后的容量保持率减小。因此, 适当掺杂 F 会提高 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的循环性能。

2.2 Si 掺杂对晶体结构及电化学性能的影响

图 3 所示为 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-z}\text{Si}_z\text{O}_2$ 的 XRD 谱。由图 3 可知, 各材料均具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 典型结构, 随着 z 值的增大, 衍射峰强度先逐渐增大, 峰型变尖锐, 分裂变明显; 当 z 值增大到 0.08 时, 衍射峰开始宽化、峰强度变小, 晶胞参数 a 、 c 随着 Si 掺杂量的增加而增加。由表 2 可以看出, a 值由 2.865(3) Å 增大到 2.872(3) Å, c 值由 14.362(5) Å 增大到 14.391(6) Å, 晶胞参数增大使 Li^+ 能够更自由地在氧化物中移动, 使得

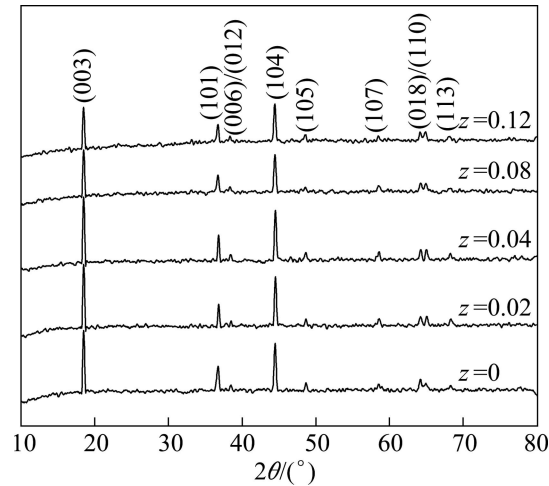


图 3 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-z}\text{Si}_z\text{O}_2$ 的 XRD 谱
Fig.3 XRD patterns of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-z}\text{Si}_z\text{O}_2$

表 2 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-z}\text{Si}_z\text{O}_2$ 样品的结构参数

Table 2 Characteristic parameters of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-z}\text{Si}_z\text{O}_2$				
z	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	c/a	I_{003}/I_{104}
0	2.865(3)	14.362(5)	5.013	1.19
0.02	2.866(2)	14.389(1)	5.021	1.20
0.04	2.867(6)	14.391(3)	5.019	1.20
0.08	2.870(4)	14.391(5)	5.014	1.11
0.12	2.872(3)	14.392(6)	5.011	1.09

倍率性能有所提高^[10]。并且 c/a 值与 R 值随着 Si 掺杂量的增加先增大后减小, 当 $z=0.02$ 时, 这两个值都达到最大, 表明 $z=0.02$ 时材料的层状结构最好, 阳离子混排现象较轻, 从而提高材料的电化学性能。

图 4 与 5 所示分别为在电压范围为 2.8~4.4 V, 0.5 C 倍率下 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-z}\text{Si}_z\text{O}_2$ 的首次放电比容量与循环性能图。可看出, 随着 z 值的增大, 材料的首次放电比容量先增大后减小, 其中 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1.98}\text{Si}_{0.02}\text{O}_2$ 的首次放电比容量最高 (145.9 mA·h/g), 而 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 首次放电比容量为 138 mA·h/g, 比 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1.98}\text{Si}_{0.02}\text{O}_2$ 的首次放电比容量小约 10 mA·h/g。同时, $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1.98}\text{Si}_{0.02}\text{O}_2$ 材料经 48 次循环后, 容量保持率高达 95.82%, 远远高于未掺杂材料的 (83.19%)。而当 z 值增大到 0.08 和 0.12 时, 材料的放电比容量与循环性能明显恶化, 这个结果与 XRD 的结果对应, a 、 c 值逐渐增大可增大 Li^+ 的扩散通道, 有利于 Li^+ 的自由移动,

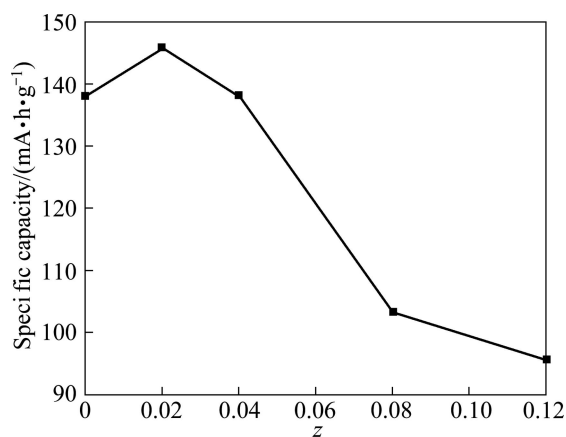


图 4 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-z}\text{Si}_z\text{O}_2$ 的首次放电曲线

Fig.4 First discharge curves of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-z}\text{Si}_z\text{O}_2$

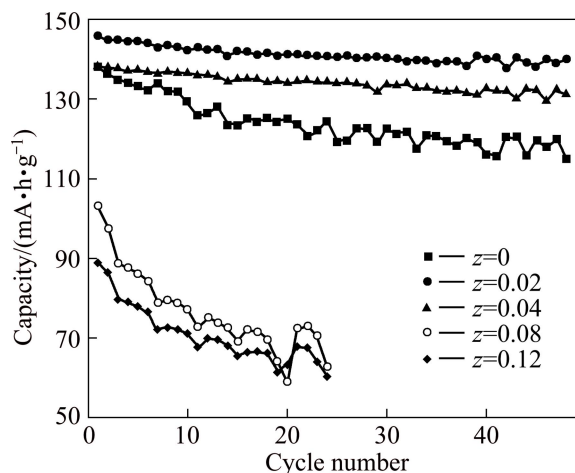


图 5 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-z}\text{Si}_z\text{O}_2$ 的循环性能

Fig.5 Cycling performances of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-z}\text{Si}_z\text{O}_2$

但当 Si 掺杂量继续增大时 (z 为 0.08、0.12), a 、 c 值也继续增大, 材料的晶胞膨胀, 导致晶胞畸变。从以上结果可以看出, 掺杂少量的 Si 可提高材料的放电比容量、改善材料的循环性能。当 $z=0.02$ 时, 材料具有最佳性能。

2.3 Si 和 F 复合掺杂对晶体结构、形貌及电化学性能的影响

图 6 所示为 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 与 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.98}\text{Si}_{0.02}\text{O}_{1.96}\text{F}_{0.04}$ 的 XRD 谱, 其晶胞参数 a 与 c 值如表 3 所列。从图 6 可知, 掺杂少量的 F 与 Si 基本没有影响材料的晶型, 经过复合掺杂后, 晶胞参数 a 、 c 均增大, 说明掺杂离子已经进入了晶格。

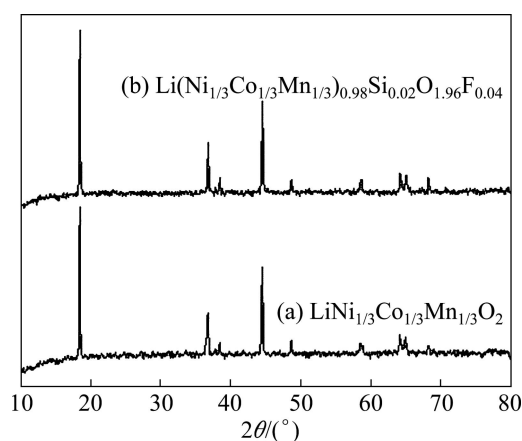


图 6 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 与 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.98}\text{Si}_{0.02}\text{O}_{1.96}\text{F}_{0.04}$ 的 XRD 谱

Fig.6 XRD patterns of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (a) and $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.98}\text{Si}_{0.02}\text{O}_{1.96}\text{F}_{0.04}$ (b)

表 3 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.98}\text{Si}_{0.02}\text{O}_{1.96}\text{F}_{0.04}$ 样品的结构参数

Table 3 Characteristic parameters of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-z}\text{Si}_z\text{O}_{1.96}\text{F}_{0.04}$

z	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$
0	2.865 (3)	14.362 (5)
0.02	2.867 (2)	14.392 (3)

图 7 所示为 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.98}\text{Si}_{0.02}\text{O}_{1.96}\text{F}_{0.04}$ 球磨活化前后的扫描电镜图谱。从图 7 中可以明显看出复合改性的正极材料在机械力活化固化前后的表面形貌变化, 活化后的材料尺寸明显小于活化前的正极材料尺寸, 分散也比较均匀。由此可知, 经过机械力活化后的材料具有更小的粒径, 也更有利于锂离子的脱出和嵌入, 从而提高正极材料的放电比容量和循环性能。

图 8 所示为 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-z}\text{Si}_z\text{O}_{1.96}\text{F}_{0.04}$ 在 0.5 C、2.8~4.4 V 条件下的循环性能。从图 8 中可以看出, $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.98}\text{Si}_{0.02}\text{O}_{1.96}\text{F}_{0.04}$ 首次放电比容量达到最高, 为 148.5 mA·h/g, 30 次循环后容量保持率可达到 99.12%。可见, 适量 Si 掺杂可提高材料的循环性能。

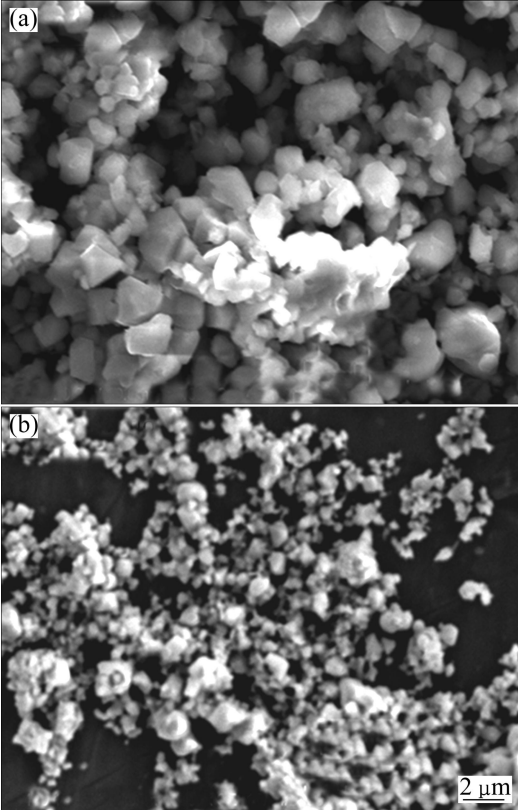


图 7 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.98}\text{Si}_{0.02}\text{O}_{1.96}\text{F}_{0.04}$ 活化前后的 SEM 像
Fig.7 SEM images of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.98}\text{Si}_{0.02}\text{O}_{1.96}\text{F}_{0.04}$:
(a) Before activation; (b) After activation

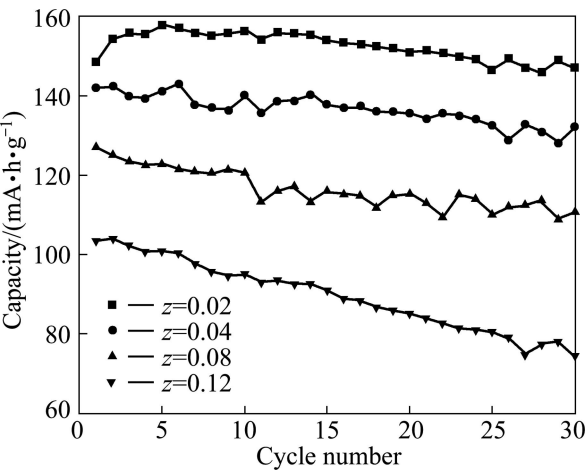


图 8 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-z}\text{Si}_z\text{O}_{1.96}\text{F}_{0.04}$ 的循环性能
Fig.8 Cycling performances of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-z}\text{Si}_z\text{O}_{1.96}\text{F}_{0.04}$

图 9 所示为 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 与 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.98}\text{Si}_{0.02}\text{O}_{1.96}\text{F}_{0.04}$ 前 50 次循环性能的对比(2.8~4.6 V、0.5 C), 其电化学性能参数如表 4 所列。从图 9 中可知, $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.98}\text{Si}_{0.02}\text{O}_{1.96}\text{F}_{0.04}$ 在高电压与高倍率充放电状态下具有较好的循环性能。结合晶胞参数变化的分析, 掺杂少量的 Si 与 F 使晶胞参数增大, 增大了晶胞的层间距, 使 Li^+ 的扩散速率得到提高, 从而提高了材料的电化学性能。在充放电过程中, Si^{4+} 不参与电化学反应, 从而使阳离子混排程度得到降低, 同时 Si^{4+} 在层状结构中起到了支撑作用, 有利于充放电过程中晶体结构的稳定^[19]。在复合掺杂的作用下, $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.98}\text{Si}_{0.02}\text{O}_{1.96}\text{F}_{0.04}$ 首次放电比容量高达 157.5 mA·h/g, 50 次循环后, 容量保持率为 96.19%, 在循环过程中, 最高的放电比容量高达 173.3 mA·h/g。可见, 适量的 Si 和 F 复合掺杂可以提高材料高电压及高倍率下的放电性能。

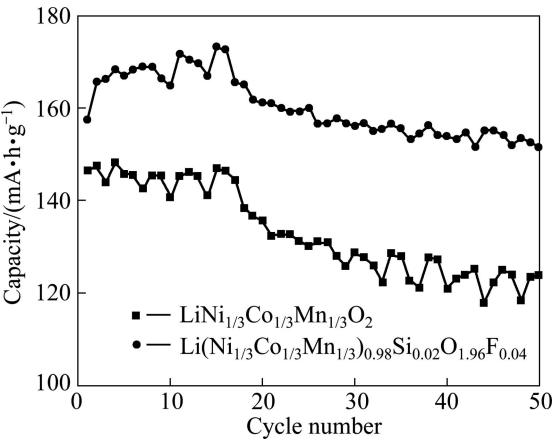


图 9 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 与 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.98}\text{Si}_{0.02}\text{O}_{1.96}\text{F}_{0.04}$ 的循环性能
Fig.9 Cycling performances of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (a) and $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.98}\text{Si}_{0.02}\text{O}_{1.96}\text{F}_{0.04}$ (b) at 2.8~4.6 V and 0.5 C

表 4 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-z}\text{Si}_z\text{O}_{1.96}\text{F}_{0.04}$ 的电化学性能
Table 4 Electrochemical characteristics of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-z}\text{Si}_z\text{O}_{1.96}\text{F}_{0.04}$ at 2.8~4.6 V and 0.5C

z	The first discharge capacity/(mA·h·g ⁻¹)	The fiftieth discharge capacity/(mA·h·g ⁻¹)	The fiftieth capacity retention/%
0	157.5	151.5	96.19
0.02	146.5	123.8	84.51

图 10 所示为电池在 2.8~4.4 V 电压区间、0.5C 倍率下进行充放电 2 次与 20 次后所得 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 与 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1.98}\text{Si}_{0.02}\text{O}_{1.96}\text{F}_{0.04}$ 的交流阻

抗谱图及相应的拟合图。从图中可以看到,曲线均由位于中高频区略为压缩的半圆和低频区约成 45° 的直线组成。阻抗谱表现出 3 个区域:高频区对应 Li^+ 迁出表面膜的阻抗及表面膜的容抗,反映 Li^+ 在表面膜中的迁移;中频区反映 Li^+ 在膜和活性物质界面电荷的传递;低频区部分斜线反映 Li^+ 在固体中的扩散^[20-21]。可以看到,拟合曲线能较好地与阻抗实验值重合,且拟合误差较小,说明本研究所选用的等效电路能较好地描述锂离子在 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 电极中的脱嵌过程。在中高频区, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 第 2 次与第 20 次循环的半圆相差明显,而 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1.98}\text{Si}_{0.02}\text{O}_{1.96}\text{F}_{0.04}$ 中高频区的两个半圆相差较小。 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 第 2 次循环后的阻抗为 $38.21\ \Omega$, 20 次循环后的阻抗增大到 $364\ \Omega$, 这说明电极表面传荷阻抗和界面电容随放电次数增加而不断增大,且在脱锂状态下易于电解液发生反应,致使表面钝化层不

断增加,从而造成不可逆容量损失也相应增加。而 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.98}\text{Si}_{0.02}\text{O}_{1.96}\text{F}_{0.04}$ 第 2 次循环后的阻抗为 $14.7\ \Omega$, 20 次循环后的阻抗仅增大到 $58.34\ \Omega$, 阻抗值与变化明显小于未掺杂材料的,可见,复合掺杂后电化学阻抗 R_{ct} 明显得到了抑制,从而使界面反应不可逆容量的损失大大减小,循环性能得到提高。

3 结论

1) Si^{4+} 和 F 掺杂可以提高材料的电化学性能,在 $2.8\sim 4.4\ \text{V}$ 、 $0.5C$ 倍率下, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_{1.96}\text{F}_{0.04}$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.98}\text{Si}_{0.02}\text{O}_2$ 和 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.98}\text{Si}_{0.02}\text{O}_{1.96}\text{F}_{0.04}$ 的首次放电比容量分别为 135 、 145.9 和 $148.5\ \text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。其中, $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.98}\text{Si}_{0.02}\text{O}_{1.96}\text{F}_{0.04}$ 在 30 次循环后容量保持率为 99.12% 。

2) 当在高截止电压 $2.8\sim 4.6\ \text{V}$ 、 $0.5C$ 倍率条件下, $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.98}\text{Si}_{0.02}\text{O}_{1.96}\text{F}_{0.04}$ 首次放电比容量为 $157.5\ \text{mA}\cdot\text{h/g}$, 在循环过程中,最高放电比容量达 $173.3\ \text{mA}\cdot\text{h/g}$, 50 次循环后,容量保持率为 96.19% , 与纯 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料相比,改性后的材料放电比容量与循环性能均得到改善。

REFERENCES

- [1] OHZUKU T, MAKIMURA Y. Layered lithium insertion material of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for lithium-ion batteries[J]. Chem Lett, 2001, 30(7): 642-644.
- [2] 杨平, 张传福, 戴曦, 樊友奇, 湛菁, 蒋伟燕. 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[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(1): 101-107.
YANG Ping, ZHANG Chuan-fu, DAI Xi, FAN You-qi, ZHAN Jing, JIANG Wei-yan. 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[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(1): 101-107.
- [3] 胡传跃, 郭军, 汪彤艳. 锂离子电池 $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ 层状正极材料的制备与电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(9): 1721-1726.
HU Chuan-yue, GUO Jun, WANG Xing-yan. Synthesis and electrochemical properties of layered $\text{Li}(\text{Ni}_{3/8}\text{Co}_{3/8}\text{Mn}_{2/8})\text{O}_2$ cathode material for lithium ion batteries[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(9): 1721-1726.
- [4] 杨志, 李新海, 王志兴, 彭文杰, 郭华军. 高振实密度球形 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 粉末的合成及性能[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(1): 106-111.
YANG Zhi, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, PENG Wen-jie, GUO

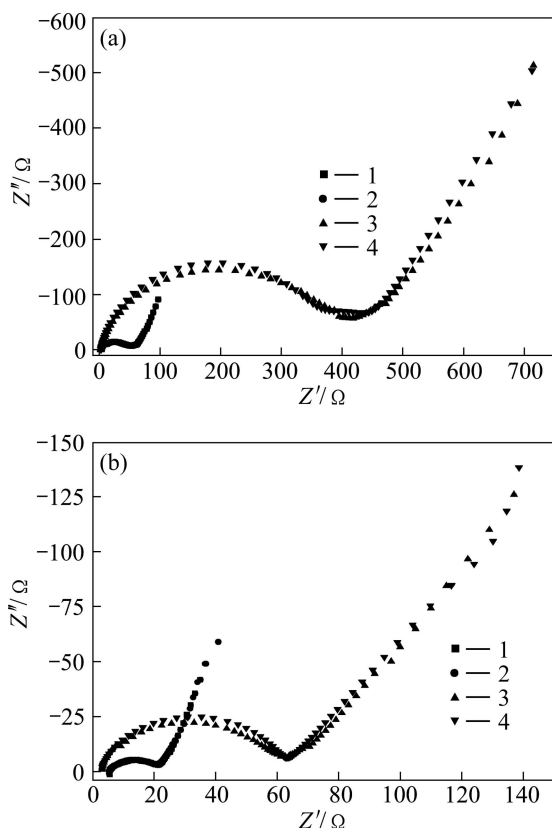


图 10 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 和 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1.98}\text{Si}_{0.02}\text{O}_{1.96}\text{F}_{0.04}$ 循环 2 次和 20 次后的交流阻抗谱

Fig.10 Electrochemical impedance spectroscopy of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (a) and $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1.98}\text{Si}_{0.02}\text{O}_{1.96}\text{F}_{0.04}$ (b) obtained after two and twenty cycles (1—Experimental value after 2 cycles; 2—Fitted value after 2 cycles; 3—Experimental value after 20 cycles; 4—Fitted value after 20 cycles)

- Hua-jun. Synthesis and characterization of high tap-density spherical $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ powders[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(1): 106–111.
- [5] LIU L, SUN K N, ZHANG N Q, YANG T Y. Improvement of high-voltage cycling behavior of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ cathodes by Mg, Cr, and Al substitution[J]. J Solid State Electrochem, 2009, 13(9): 1381–1386.
- [6] DING Y H, ZHANG P, JIANG Y, GAO D S. Effect of rare earth elements doping on structure and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for lithium-ion battery[J]. Solid State Ionics, 2007, 178(13/14): 967–971.
- [7] 王海燕, 唐爱东, 黄可龙, 荆涛, 赵薇. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料的制备与倍率性能研究[J]. 无机化学学报, 2008, 24(4): 593–599.
- WANG Hai-yan, TANG Ai-dong, HUANG Ke-long, JING Tao, ZHAO Wei. Preparation and rate capability study of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as cathode material[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2008, 24(4): 593–599.
- [8] WANG M, WU F, SU Y F, CHEN S. Modification of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material by CeO_2 -coating[J]. Sci China Ser E-Tech Sci, 2009, 52(9): 2737–2741.
- [9] 禹筱元, 胡国荣, 刘业翔. 层状 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料的多元掺杂改性[J]. 中国有色金属学报, 2010, 11(6): 1170–1176.
- YU Xiao-yuan, HU Guo-rong, LIU Ye-xiang. Modification of layered $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials with doping multiple components[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 11(6): 1170–1176.
- [10] NA S H, KIM H S, MOON S I. The effect of Si doping on the electrochemical characteristics of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ [J]. Solid State Ionics, 2005, 176(3/4): 313–317.
- [11] LI J G, FAN M S, HE X M, ZHAO R S, JIANG C Y, WAN C R. TiO_2 coating of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials for Li-ion batteries[J]. Ionics, 2006, 12(3): 215–218.
- [12] YE S Y, XIA Y Y, ZHANG P W, QIAO Q. Al, B, and F doped $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as cathode material of lithium-ion batteries. J Solid State Electrochem, 2007, 6(11): 805–810.
- [13] 张培新, 林木崇, 张冬云, 袁秋华, 任祥忠. Zr^{4+} 掺杂对 LiFePO_4 电化学性能及微观缺陷的影响[J]. 功能材料, 2010, 41(4): 726–729.
- ZHANG Pei-xin, LIN Mu-chong, ZHANG Dong-yun, YUAN Qiu-hua, REN Xiang-zhong. Effects of doping Zr^{4+} on the electrochemical Performances an micro-defect of LiFePO_4 [J]. Journal of Functional Materials, 2010, 41(4): 726–729.
- [14] HUANG Y J, GAO D S, LEI G T, LI Z H, SU G Y. Synthesis and characterization of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.96}\text{Si}_{0.04}\text{O}_{1.96}\text{F}_{0.04}$ as a cathode material for lithium-ion battery[J]. Materials Chemistry and Physics, 2007, 106(2/3): 354–359.
- [15] KAGEYAMA M, LI D, KOBAYAKAWA K, SATO Y, LEE Y S. Structural and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$ prepared by solid state reaction[J]. Journal of Power Sources 2006, 157(1): 494–500.
- [16] 唐致远, 余明远, 薛建军, 高飞. 溶胶凝胶法制备 $\text{LiNi}_{0.01}\text{Co}_{0.01}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 及其电化学性能[J]. 化工进展, 2007, 26(3): 396–399.
- TANG Zhi-yuan, YU Ming-yuan, XUE Jian-jun, GAO Fei. Synthesis of $\text{LiNi}_{0.01}\text{Co}_{0.01}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ by sol-gel route for lithium secondary battery and its electrochemical properties[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2007, 26(3): 396–399.
- [17] 黄原君, 高德淑, 李朝晖, 雷钢铁, 苏光耀. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的 Si/F 复合掺杂及电化学性能[J]. 无机化学学报, 2007, 23(3): 466–472.
- HUANG Yuan-jun, GAO De-shu, LI Zhao-hui, LEI Gang-tie, SU Guang-yao. Electrochemical performances of the layered cathode material $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ doped with Si/F ions[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2007, 23(3): 466–472.
- [18] KIM J M, CHUNG H T. Role of transition metals in layered $\text{Li}[\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}]\text{O}_2$ under electrochemical operation[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(21): 3573–3580.
- [19] YOSHIO M, NOGUCHI H, ITOH J, OKADA M, MOURI T. Preparation and properties of $\text{LiCo}_x\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ as a cathode for lithium ion batteries[J]. J Power Sources, 2000, 90(2): 176–181.
- [20] GUO R, SHI P F, CHENG X Q, DU C Y. Synthesis and characterization of carbon-coated $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material prepared by polyvinyl alcohol pyrolysis route[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 473(1/2): 53–59.
- [21] LI J G, WANG L, ZHANG Q, HE X M. Electrochemical performance of SrF_2 -coated $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials for Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2009, 190(1): 149–153.

(编辑 李艳红)