

Al、Co 和 Mn 掺杂对 LiNiO₂ 结构的影响

刘欣艳¹ 赵煜娟¹ 李 燕¹ 夏定国^{*,1} 储旺盛² 李树军² 吴自玉^{*,2}

(¹ 北京工业大学环境与能源工程学院, 北京 100022)

(² 中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室, 北京 100049)

摘要: 本文采用 XRD 和 EXAFS 研究 Al、Co 和 Mn 原子掺杂对 LiNiO₂ 材料结构的影响。XRD 结果表明掺杂材料具有与 LiNiO₂ 相同的晶体结构, 都属于 $R\bar{3}m$ 点群, 但是晶胞略微缩小, LiNiO₂ 的层状结构得到改善, 阳离子有序度增强。从 EXAFS 数据拟合结果可以看出, 引入掺杂原子 Al、Co 和 Mn 减弱了 Jahn-Teller 畸变, 使得 NiO₆ 八面对称性提高。掺杂 Al 和 Co 使得第一壳层 Ni-O 配位键长减小, 掺杂 Mn 原子影响不明显。Al、Co 和 Mn 掺杂使第二壳层 Ni-Ni 配位键长减小, Co 和 Mn 掺杂使得第二壳层局域有序度提高, 而 Al 的引入使得第二壳层局域有序度降低。

关键词: LiNiO₂; EXAFS; 掺杂; 局域结构

中图分类号: O614.111; O614.81; O614.3+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)06-1007-06

Structural Changes Induced by Doping in LiNiO₂

LIU Xin-Yan¹ ZHAO Yu-Juan¹ LI Yan¹ XIA Ding-Guo^{*,1}

CHU Wang-Sheng² LI Shu-Jun² WU Zi-Yu^{*,2}

(¹College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022)

(²Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract: Structural modifications in LiNiO₂ induced by doping of Al, Co and Mn were investigated by XRD and EXAFS. Diffraction experiments show that doping does not modify the phase as LiNiO₂, and all structures belong to the $R\bar{3}m$ group, however, doping of Al, Co and Mn, decreases the size of the unit cell, and limits the cation mixing in lithium layers. From EXAFS data fitting one may see that doping of Al, Co and Mn decreases the Debye-Waller factor of the first shell of Ni-O and weakens the John-Teller distortion of the Ni(III)O₆ octahedron. Doping by Al and Co in LiNiO₂ also decreases the Ni-O bond length while the effect on bond length is not obvious with Mn doping. All dopings decrease also the second shell Ni-Ni bond length. Moreover, doping of Co and Mn decreases the Debye-Waller factor of the second shell increasing the ordering of the Ni-Ni shell, while Al doping increases the Debye-Waller factor and slightly enhances the disorder degree of the Ni-Ni shell.

Key words: LiNiO₂; EXAFS; doping; local structure

由于市场化的正极材料 LiCoO₂ 容量低、成本高, 因而相对容量较高、价格低廉的 LiNiO₂ 引起了重视。但是化学计量比的 LiNiO₂ 难以合成, 材料的

可逆容量低, 循环性差, 为此国内外研究者对 LiNiO₂ 进行了各种各样的掺杂改性实验。研究表明 Al、Co、Mn 替代部分 Ni 可以改善合成条件、提高材料的可

收稿日期: 2005-12-05。收修改稿日期: 2006-04-09。

科技部十五“863”计划(No.2002AA323020); 国家“973”计划(No.2002CB211807); 北京市科技计划(No.Z000410604031); 杰出青年基金(No.10125523); 国家自然科学基金-纳米重大研究计划(No.90206032)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: dgxia@bjut.edu.cn; wuzy@ihep.ac.cn Tel: 010-67396158; 010-88235996

第一作者: 刘欣艳, 女, 29 岁, 博士生; 研究方向: 锂离子电池正极材料。

逆容量^[1-12]。但是关于掺杂原子对于结构影响的研究还不多^[7-12], 本文采用 XRD 和 EXAFS 研究了掺杂 Al、Co 和 Mn 对 LiNiO₂ 结构的影响。

1 实验部分

1.1 样品制备

实验用到的原料都是分析纯的试剂: 北京益利精细化学品有限公司生产的 NiSO₄·6H₂O(99.0%)、MnSO₄·H₂O(98.0%)和 Al₂(SO₄)₃·18H₂O(98.0%), 上海试剂二厂生产的 CoSO₄·7H₂O(99.5%), 汕头市西陇化工厂生产的 LiOH·H₂O(98.0%), 北京化学试剂公司生产的 NaOH(96.0%) 和北京化学工厂生产的氨水(NH₃ 质量分数 25%~28%)。

样品 LiNiO₂ 是用前驱体 Ni(OH)₂ 与过量 5% LiOH·H₂O 充分混合后, 在氧气气氛下 700 °C 烧结 15 h 得到。Ni(OH)₂ 的制备方法是^[13]: 首先将 NiSO₄·6H₂O 溶于蒸馏水中配置成 1.2 mol·L⁻¹ 溶液 174 mL; 将一定量的氢氧化钠溶于蒸馏水中, 配置 4.6 mol·L⁻¹ 的氢氧化钠水溶液 100 mL。接着取 100 mL 的蒸馏水加入反应釜中, 氨水作 pH 值调节剂, pH 值控制在 11 ± 0.5, 反应釜恒温 60 °C。随后将 NaOH 溶液与氨水混合($V_{\text{NaOH(aq)}}:V_{\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}}=1:0.15$)形成碱液。硫酸镍溶液和碱液分别置于各自的加料容器内。在强烈搅拌的条件下, 用蠕动泵将硫酸镍溶液与碱液以 2:1 的流速同时加入反应釜中。反应完毕后, 陈化 5 h, 然后过滤、洗涤, 在 120 °C 的烘箱中烘干 12 h 后即可得到前驱体 Ni(OH)₂。

样品 LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ 是用前驱体 Ni_{0.9}Co_{0.1}(OH)₂ 与过量 5% LiOH·H₂O 充分混合后, 在氧气气氛下 700 °C 烧结 15 h 得到。Ni_{0.9}Co_{0.1}(OH)₂ 的制备方法与前驱体 Ni(OH)₂ 类似: 首先将 NiSO₄·6H₂O 和 CoSO₄·7H₂O (物质的量的比为 9:1) 溶于蒸馏水中配置成 1.2 mol·L⁻¹ 的混合溶液 174 mL; 将一定量的氢氧化钠溶于蒸馏水中, 配置 4.6 mol·L⁻¹ 的氢氧化钠水溶液 100 mL。接着取 100 mL 蒸馏水加入反应釜中, 氨水作 pH 值调节剂, pH 值控制在 11 ± 0.5, 反应釜恒温 60 °C。随后在强烈搅拌的条件下, 将混合溶液与碱液(与上述同)以 2:1 的流速同时加入反应釜中。反应完毕后, 陈化 5 h, 然后过滤、洗涤, 在 120 °C 的烘箱中烘干 12 h 后即可得到前驱体 Ni_{0.9}Co_{0.1}(OH)₂。

其余的 3 种样品 LiNi_{0.9}Al_{0.1}O₂、LiNi_{0.9}Al_{0.05}Co_{0.05}O₂ 和 LiNi_{0.9}Mn_{0.1}O₂ 的制备与样品 LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ 的制备方法相同。

1.2 结构表征

用 XRD(BRUKER D8 ADVANCE, 德国)分析材料的晶相, Cu 靶 K α 射线, 扫描速度 2°·min⁻¹, 每点计数 4 s, 扫描范围 10°~80°。EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)测试在北京同步辐射装置的 4W1B 束线上进行的, 储能环电子能量为 2.2 GeV, 电流强度为 60~110 mA, 采用 Si(111)双晶单色器。采用透射模式测试 Ni-K 边 X 射线吸收谱, 电离室充混合气(25% Ar + 75% N₂)。

2 结果与讨论

2.1 LiNiO₂ 的结构

正极材料 LiNiO₂ 的晶体结构是 α -NaFeO₂ 型层状结构, 属于 $R\bar{3}m$ 空间群。Ni 占据 3a 位置, Li 占据 3b 位置, O 占据 6c 位。这种材料属于六方晶系, 沿 c 轴呈现层状结构, 为一层氧(O)原子紧邻一层锂(Li)原子, 再紧邻一层氧(O)原子和镍(Ni)原子, 即 O-Li-O-Ni-O-Ni-O... 如图 1 所示^[14]。Li⁺在层间可逆脱嵌, 从而充当锂离子电池正极材料^[10-16]。原子坐标分别是: Ni(0, 0, 0)、Li(0, 0, 1/2)和 O(0, 0, 1/4)。Ni 原子的第一近邻为 6 个 O 原子, 第二近邻为 6 个 Ni 原子, 第三近邻为 6 个 Li 原子。

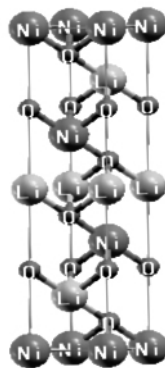


图 1 LiNiO₂ 的单胞示意图

Fig.1 Structure of unit cell of LiNiO₂

2.2 XRD 分析

图 2 给出了 5 种材料的 XRD 图。从图 2 可以看出掺杂后的材料晶型与 LiNiO₂ 类似, 仍然是 α -NaFeO₂ 型层状结构。由于 Ni²⁺较难氧化为 Ni³⁺, 在通常条件下所合成的 LiNiO₂ 材料中会有部分 Ni³⁺被 Ni²⁺占据, 为保持电荷平衡, 相应地, 一部分 Ni²⁺要占据 Li⁺的位置。这种现象即通常所说的阳离子混排(Cation mixing)和非化学计量(Non-stoichiometry)。由于存在于锂层(3b)的 Ni²⁺离子半径($r_{\text{Ni}^{2+}}=0.068$ nm)小

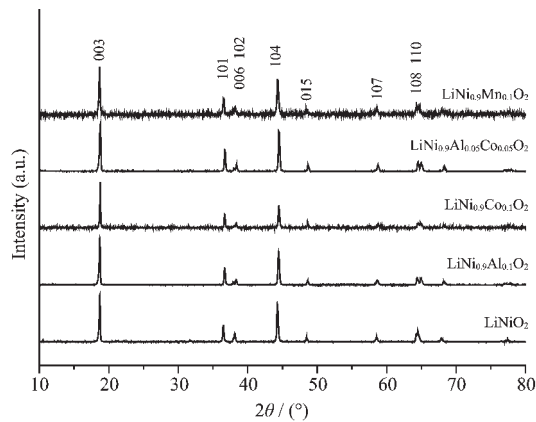


图 2 5 种材料的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of five materials

于 $\text{Li}^+(r_{\text{Li}}=0.076 \text{ nm})$, 在脱锂过程中导致层间局部结构塌陷, 使得 Ni^{2+} 周围的 6 个锂位很难再嵌入锂离子, 造成材料的容量损失, 循环性能下降^[17,18]。衍射峰

强度比 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 可以反映阳离子混排情况, 比值增大阳离子混排减弱^[19-23]。该比值在表 1 中给出。从表 1 可以看出 Al、Co 和 Mn 掺杂使得该比值增加, 表明掺杂使得阳离子排列有序增加, 其中 Co 原子的影响最为明显, Al 次之, Mn 最弱。但是 Al 和 Co 共掺强度比反而减小, 因此 Al 和 Co 共掺对于抑制正离子混排不利。

采用 Unitcell 软件拟合 XRD 图得到晶胞参数 a 、 c 、 V 和 c/a , 各参数值在表 1 中给出。可以看出, 掺杂后晶胞体积略微变小, 掺杂原子 Co 使得晶胞收缩较大。掺杂后 c/a 比值变大, 表明层状结构得以改善, 有利于锂离子在晶胞中的扩散^[24-26], Al 原子掺杂对比值 c/a 影响明显, 其次是 Co 和 Mn, Al 与 Co 共掺影响加强, 因此 Al 和 Co 共掺对于改善层状结构有利。在表 1 中还给出了其他文献中所列的晶格参数。

表 1 依据 XRD 拟合出的晶胞参数

Table 1 Parameters of the unit cell for five materials

	Experiment					Reference ^[8,9]		
	a / nm	c / nm	c / a	V / nm^3	$I_{(104)} / I_{(003)}$	a / nm	c / nm	c / a
LiNiO ₂	0.288 7	1.422	4.93	0.102 6	1.27	0.287 39	1.486	4.936
LiNi _{0.9} Al _{0.1} O ₂	0.286 8	1.423	4.96	0.101 3	1.47	0.287 20	1.420 5	4.951
LiNi _{0.9} Co _{0.1} O ₂	0.286 9	1.418	4.94	0.101 1	2.08	0.286 85	1.417 0	4.946
LiNi _{0.9} Al _{0.05} Co _{0.05} O ₂	0.286 8	1.424	4.97	0.101 5	1.20	—	—	—
LiNi _{0.9} Mn _{0.1} O ₂	0.288 0	1.422	4.94	0.102 2	1.37	0.287 09	1.417 9	4.927

2.3 EXAFS 数据拟合

Ni-K 边的 X 射线吸收谱采用 FEFF7.0 和 Winxas3.1 程序处理。图 3 给出了经过背底扣除和归一后的 Ni-K 边的 X 射线吸收谱。然后, 用吸收谱一次倒数最大二次倒数为零的方法确定吸收边, 经过 μ_0 拟合、 $E-k$ 转换并加权 k^3 , 得到 EXAFS 震荡信号, EXAFS 在图 4 给出, 波矢范围选取 30~135 nm⁻¹。从图 4 可以看出, 由于掺杂没有改变材料的晶体结构, 谱型极为相似。

采用 Hanning 窗口函数进行 Fourier 变换得到径向结构函数, 图 5 给出径向分布函数(没有校正相移)。在图 5 中, 位置在 0.15 nm 左右的峰对应的是 Ni 原子的第一配位层, 即 Ni-O 配位, 峰的位置定性反映了配位壳层的键长。在 0.25 nm 左右的峰对应的是 Ni 原子的第二配位层, 即 Ni-Ni 配位。由于第三壳层是轻原子 Li, 所以对于 X 射线散射贡献很小, 本文中予以忽略。为了清楚比较掺杂后第一壳层

和第二壳层键长的变化, 把相应的键长(没有校正)与掺杂原子的对应关系在图 6 给出。从图 6 中可以看到, 掺杂后第一壳层和第二壳层的键长都减小, 第一层比第二层减小明显, 这表明掺杂原子对于

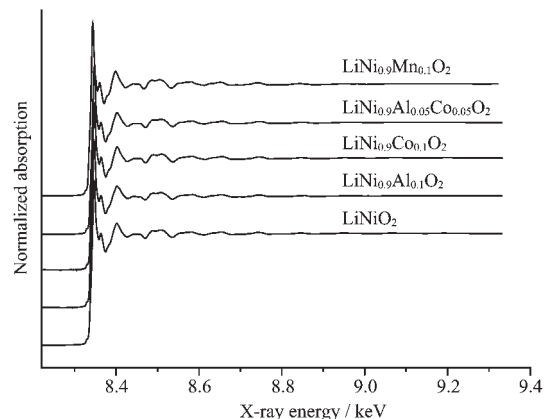


图 3 5 种材料的 Ni-K 边的 X 射线吸收谱

Fig.3 Normalized X-ray absorption spectra on Ni-K edge of five materials

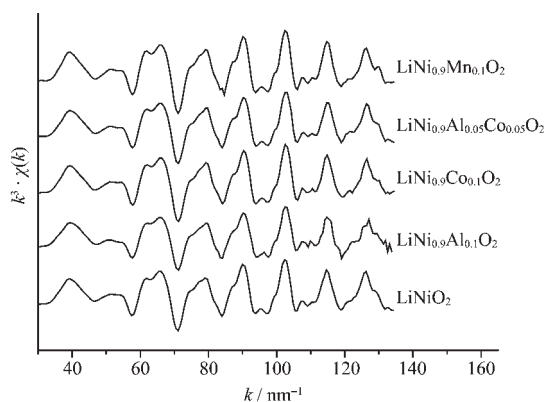


图 4 5 种材料的 EXAFS 振荡信号

Fig.4 EXAFS on Ni-K edge of five materials

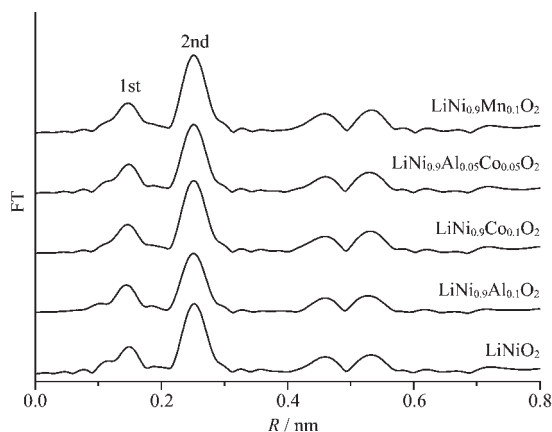


图 5 5 种材料的傅立叶变换径向分布函数

Fig.5 Magnitude of the Fourier transform of five materials

LiNiO₂ 结构的影响主要表现在对 Ni-O₆ 配位的调整上。掺杂 Al 对于键长的影响最为明显。

在傅立叶径向分布函数上选取第一壳层和第二壳层数据,经过 Fourier 反变换到 k 空间得到相应的 EXAFS 数据。LiNiO₂ 材料的晶体结构属于 $R\bar{3}m$ 群,因而吸收原子 Ni 第一壳层为 6 个 O 原子,第二壳层为 6 个 Ni。在本文中,Al、Co 和 Mn 原子占据 Ni (3a)位形成替代掺杂,因而这 4 种掺杂材料的拟合采

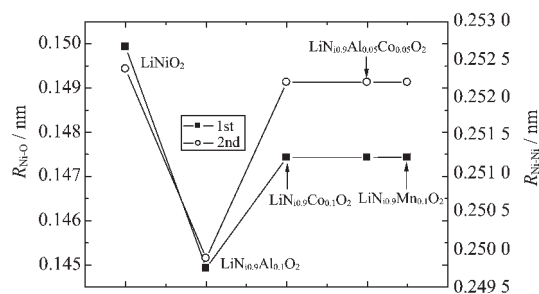


图 6 掺杂后第一壳层和第二壳层键长变化 (没有校正相移)

Fig.6 Length of bonds of the first and the second shells for five materials

用与 LiNiO₂ 相同的结构模型。固定配位数和 E_0 拟合第一、二配位层的键长 R 和 Debye-Waller 因子 σ^2 。图 7 是第一、第二壳层 EXAFS 数据和拟合曲线,拟合结果在表 2 中给出。

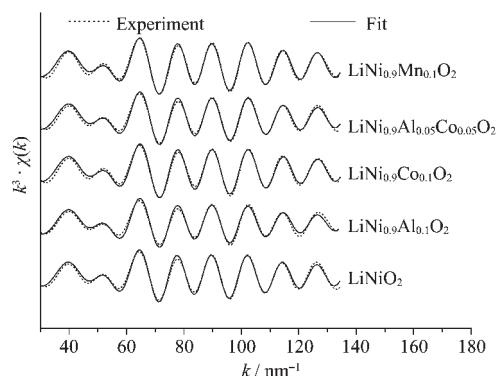


图 7 5 种材料的第一、第二壳层 EXAFS 和拟合曲线

Fig.7 EXAFS and fit curves of the first and the second shells for five materials

从表 2 可以看出:引入 Co、Al 原子使得 $R_{\text{Ni-O}}$ 键长减小,表明过渡金属 Ni 与 O 的距离减小结合力增强,其中 Al 原子的影响比较明显,Co 次之,而引入 Mn 原子则变化不明显;但是这 3 种原子的引入都使得 Debye-Waller 因子 σ^2 减小,表明引入掺杂原子提高了 NiO₆ 八面体的对称性,这是由于 Ni(III)O₆

表 2 EXAFS 数据拟合结果

Table 2 Fit parameters of EXAFS on Ni-K edge for five materials

	Ni-O		Ni-Ni	
	R / nm	$\sigma^2 / (\times 10^{-4} \text{ nm}^2)$	R / nm	$\sigma^2 / (\times 10^{-4} \text{ nm}^2)$
LiNiO ₂	0.195(1)	1.09(1)	0.287(9)	0.50(2)
LiNi _{0.9} Al _{0.1} O ₂	0.194(3)	1.03(5)	0.287(2)	0.56(8)
LiNi _{0.9} Co _{0.1} O ₂	0.194(5)	0.99(3)	0.287(4)	0.47(9)
LiNi _{0.9} Al _{0.05} Co _{0.05} O ₂	0.194(5)	1.01(6)	0.287(4)	0.51(6)
LiNi _{0.9} Mn _{0.1} O ₂	0.194(9)	1.02(4)	0.287(4)	0.45(7)

存在 Jahn-Teller 畸变^[27-31]而 Co(III)O₆ 和 Al(III)O₆ 不存在 Jahn-Teller 效应。但是引入 Mn 原子使得 Debye-Waller 因子 σ^2 减小的原因是在掺杂材料中 Mn 原子以 Mn(IV)存在^[32,33],虽然 Mn(III)O₆ 也同样存在 Jahn-Teller 畸变^[34-36],但是 Mn(IV)O₆ 没有 Jahn-Teller 畸变,所以 Mn⁴⁺替代部分 Ni³⁺提高了 NiO₆ 八面体的对称性。

Al、Co 和 Mn 3 种原子的引入使得第一壳层 $R_{\text{Ni-O}}$ 和第二壳层 $R_{\text{Ni-Ni}}$ 键长减小,表明掺杂后晶胞体积减小,这与 XRD 拟合所得的晶胞参数结果一致。从第二壳层拟合结果来看,分别引入 Co 和 Mn 原子降低了 Debye-Waller 因子 σ^2 ,表明 Co 或 Mn 掺杂提高了 Ni-Ni(Co/Mn)配位层的局域有序性。而 Al 的引入则提高了 Debye-Waller 因子 σ^2 ,表明 Al 的引入使得 Ni-Ni(Al)配位层局域有序性降低。

3 结 论

从 XRD 和 EXAFS 试验结果可以看出:掺杂 Al、Co 和 Mn 原子没有改变 LiNiO₂ 的晶型结构,但使得材料晶胞体积略微缩小,并对 Ni 原子的局域结构有不同程度的调整。依据 XRD 结果可以得出结论,引入掺杂原子,晶胞参数比值 c/a 增大,表明层状结构提高;衍射峰(003)和(104)强度比值增加,表明掺杂使得阳离子排列有序度增强,从而有利于锂离子的扩散。从 EXAFS 数据拟合结果可以看出,引入掺杂原子 Al 和 Co 使得第一壳层 Ni-O 配位键长减小,Mn 原子没有影响,但是这 3 种原子掺杂使得 NiO₆ 八面体畸变减弱,提高了第一壳层的局域对称性。Co、Mn 和 Al 掺杂使第二壳层 Ni-Ni 配位键长减小,Co 和 Mn 使得 Debye-Waller 因子 σ^2 降低,表明局域有序性提高,而轻元素 Al 的引入使得第二壳层 Debye-Waller 因子 σ^2 增大,这表明局域有序性降低。

参考文献:

- [1] Fey G T K, Chen J G, Osaka T, et al. *J. Power Sources*, **2002**, **112**:384~394
- [2] Park S H, Park K S, Sun Y K, et al. *Electrochim. Acta*, **2001**, **46**:1215~1231
- [3] Liu H S, Li J, Yang Y, et al. *Electrochem. Acta*, **2004**, **49**: 1151~1159
- [4] Kalyani P, Kalaiselvi N, Muniyandi N. *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, **150**:A759~A764
- [5] Kannan A M, Manthiram A. *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, **150** (3):A349~A353
- [6] LIU Xin-Yan(刘欣艳), XIA Ding-Guo(夏定国), ZHAO Yu-Juan(赵煜娟). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2006**, **25**:142~146
- [7] Lee K K, Yoon W S, Kim K B, et al. *J. Power Sources*, **2001**, **97-98**:308~312
- [8] Kim J, Amine K. *J. Power Sources*, **2002**, **104**:33~39
- [9] Arai H, Masayuki T, Sakurrai Y. *J. Power Sources*, **2000**, **90**: 76~81
- [10] Wang G X, Zhong S, Liu H K, et al. *Solid State Ionics*, **1999**, **116**:271~277
- [11] Pouillier C, Croguennec L, Delmas C, et al. *Solid State Ionics*, **2000**, **132**:15~29
- [12] Wang M J, Navrotsky A. *Solid State Ionics*, **2004**, **166**:167~173
- [13] ZHAO Yu-Juan(赵煜娟). *Thesis for the Doctorate of University of Science and Technology Beijing*(北京科技大学博士学位论文). **2002**.
- [14] Arroyo y de Dompablo M E, Wan der Ven A, Ceder G. *Physical Review B*, **2002**, **66**:064112
- [15] GU Da-Ming(顾大明), SHI Peng-Fei(史鹏飞), SONG Zhen-Ye(宋振业), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**, **21**:725~728
- [16] WANG Jian(王 剑), QI Lu(其 鲁), CHEN Hui(晨 辉), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**, **20**:635~340
- [17] Delmas C. *J. Power Sources*, **1997**, **68**:120~125
- [18] Saadounne I, Delmas C J. *Solid State Chemistry*, **1998**, **136**:8~15
- [19] Zhecheva E, Stoyanova R. *Solid Station Ionics*, **1993**, **66**:143~149
- [20] Fey G T K, Shui R F, Subramanian V, et al. *J. Power Sources*, **2002**, **103**:265~272
- [21] Kim W S, Chung K, Sung Y E, et al. *J. Power Sources*, **2003**, **115**:101~109
- [22] Hwang B J, Santhanam C H, Chen C H, et al. *J. Power Sources*, **2003**, **114**:244~252
- [23] Guilmard M, Pouillier M, Delmas C, et al. *Solid State Ionics*, **2003**, **160**:35~50
- [24] Broussely M, Perton F, Biensan P, et al. *J. Power Sources*, **1995**, **54**:109~114
- [25] Suresh P, Rodrigues S, Nunichandraiah N, et al. *J. Power Sources*, **2002**, **112**:665~670
- [26] Moshtew R, Zlatilova P, Bakalova I, et al. *J. Power Sources*, **2002**, **112**:30~35
- [27] Rougier A, Delmas C, Chadwick A V. *Solid State Communications*, **1995**, **94**(2):123~127

- [28] Demourgues A, Delmas C. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, **1997**, **133**:39~44
- [29] Nakai I, Takahashi K, Shiraishi Y, et al. *J. Power Sources*, **1997**, **68**:536~539
- [30] Johnson C S, Kropf A. *J. Electrochimica Acta*, **2002**, **47**:3187~3194
- [31] Peres J P, Demourgues A, Delmas C. *Solid State Ionics*, **1998**, **111**:135~144
- [32] Kang S H, Kim J, Stoll M E, et al. *J. Power Sources*, **2002**, **112**:41~48
- [33] Kang S H, Amine K. *J. Power Sources*, **2002**, **119~121**:150~155
- [34] Hwang B J, Tsai Y W, Santhanam R, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, **150**(3):A335~340
- [35] Nakai I, Nakagome T. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1998**, **1**:259~262
- [36] Lee J F, Tsai Y W, Hwang B J, et al. *J. Power Sources*, **2003**, **119~121**:721~726