

LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 的 Si/F 复合掺杂及电化学性能

黄原君 高德淑* 李朝晖 雷钢铁 苏光耀

(湘潭大学化学学院, 湘潭 411105)

摘要: 以共沉淀法合成的(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})(OH)₂ 为前驱体, 在氧气氛中合成了层状正极材料 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂, 用 F、Si 离子复合掺杂的方法对其进行改性。X 射线粉末衍射(XRD)分析表明, 复合掺杂没有改变晶体的六方单相层状结构。扫描电镜(SEM)观察到产物呈类球形且颗粒均匀, 平均粒径在 0.1~0.2 μm。循环伏安(CV)性能显示, 复合掺杂提高了该材料中 Li⁺离子脱-嵌过程的可逆性。电化学阻抗谱(EIS)测试结果表明, 复合掺杂降低了该材料的电化学极化, 抑制其在循环过程中电化学反应阻抗的增加。复合掺杂后的层状材料首次放电容量为 172.8 mAh·g⁻¹ (0.2C), 20 次循环后仍有 166.4 mAh·g⁻¹。

关键词: 锂离子电池; 层状正极材料; 共沉淀; 复合掺杂

中图分类号: O614.111; O614.81; O614.7+11

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)03-0466-07

Electrochemical Performances of the Layered Cathode Material

LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ Doped with Si/F ions

HUANG Yuan-Jun GAO De-Shu* LI Zhao-Hui LEI Gang-Tie SU Guang-Yao

(College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan, Hunan 411105)

Abstract: A modified cathode material of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ with the layered structure was prepared by composite doping with F and Si ions under oxygen atmosphere using (Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})(OH)₂ as the precursor obtained by co-precipitation method. The results of X-ray diffraction (XRD) analysis show that it remains a well-layered structure with single phase of hexagonal after composite doping. The micrographs of scanning electron microscopy (SEM) indicate that the samples with approximatively spherical shape are with a narrow particle size ranged from 0.1 μm to 0.2 μm. Cyclic voltammograms (CV) measurement suggest that the reversibility of the cathode materials enhances by composite doping during intercalating and de-intercalating. The results of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) indicate that the electrode polarization reduces and hence the increase of the electrochemical reaction impedance of cathode is restrained after composite doping during cycling. The doped materials have an initial discharging capacity of 172.8 mAh·g⁻¹ at 0.2C of discharging current, and remain the capacity of 166.4 mAh·g⁻¹ even after 20 cycles.

Key words: lithium-ion battery; layered cathode materials; co-precipitation; composite doping

锂离子电池因能量高、寿命长、污染小、质量轻、体积小等优点, 已经得到了广泛的应用。正极材料的研究与改进一直是锂离子电池研究的热点。最早商业化应用的 LiCoO₂ 由于价格较高, 且对环境有污

染, 将逐渐被价格低廉、无环境污染的其他正极材料所取代。例如, 具有 α-NaFeO₂ 型层状结构的化合物 LiNiO₂ 和 LiMnO₂, 具有尖晶石结构的 LiMn₂O₄, 具有橄榄石结构的 LiFePO₄ 等。然而, LiNiO₂ 合成困难、

收稿日期: 2006-11-20。收修改稿日期: 2007-01-04。

湖南省科技厅重点项目(No.200109); 湖南省自然科学基金项目(No.06JJ4093)资助。

*通讯联系人。E-mail: gaod@xtu.edu.cn

第一作者: 黄原君, 男, 30 岁, 硕士研究生; 研究方向: 电化学及其应用。

LiMnO_2 循环性能差、 LiMn_2O_4 高温性能期待改善、 LiFePO_4 导电性差等缺点阻碍了这些材料在锂离子电池中的商业化应用。因此,人们从价廉物美的角度出发,开始研究 Ni-Co-Mn 三元层状正极材料。1999 年首次报道了结构式为 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 < x < 0.5$, $0 < y < 0.5$) 镍钴锰三元过渡金属复合氧化物,该化合物具有与 LiCoO_2 类似的层状结构,综合了 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 三类材料的优点,综合性能优于任一单组分化合物^[1]。Ohzuku 等人在 2001 年首先合成了 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ^[2],由于其具有高比能和热稳定性好等优点,有望成为下一代锂离子电池的首选正极材料,引起了人们的广泛关注。采用共沉淀法^[3,4]合成的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料,其循环性能仍不理想;另外,由于该材料中的 Ni^{2+} 和 Li^+ 离子半径相近,两者容易发生相互交错占据的现象,导致材料的电化学性能恶化。为抑制这种混排现象,通常采用掺杂方法:阳离子掺杂^[5]、阴离子掺杂^[6]等,以提高材料在循环过程中的结构稳定性,达到改善材料循环性能的目的。掺杂方法中,阴阳离子复合掺杂的报道较少。本文以共沉淀法合成的镍钴锰三元复合氢氧化物为前驱体,与锂盐、氟化物及含硅化合物共混煅烧,制备阴阳离子复合掺杂的 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.96}\text{Si}_{0.04}\text{O}_{1.96}\text{F}_{0.04}$ 材料,并对其电化学性能进行研究。

1 实验部分

1.1 正极材料的制备及电池组装

用 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A.R., 广东汕头西陇化工厂)、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A.R., 广东汕头西陇化工厂)、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 50% 的溶液 (A.R., 广东汕头西陇化工厂) 为原料,按 $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Co}}:n_{\text{Mn}}=1:1:1$ 的物质的量比配成溶液,溶液金属离子总浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,与 $2.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH (A.R., 天津市科密欧化学试剂开发中心) 溶液并流加入三口烧瓶中,同时用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (A.R., 天津市化学试剂厂) 控制溶液的 pH 值在 10~11 之间,温度恒定在 55~65 °C 之间,快速搅拌,反应完成后继续陈化 18 h,将生成的沉淀过滤,经二次蒸馏水充分洗涤后 120 °C 真空干燥 10 h,得到前驱体 $(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})(\text{OH})_2$ 。将前驱体、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (A.R., 广东汕头西陇化工厂)、 LiF (C.P., 上海三爱思试剂有限公司) 按物质的量比 1:1.04:0.04 混合均匀,压片后于 650 °C 煅烧 7 h,然后冷却至室温研磨。研磨后的粉末再加入和前驱体的物质的量比为 0.04:1 的聚甲基苯基硅氧烷 (G.C., 中国医药集团上海化学试剂公司),用约 4 mL 无水

乙醇 (A.R., 湖南师范大学化学试剂厂) 混合均匀,干燥后将其压片,放在管形电阻炉 (9K-1-9U 长沙实验电炉厂) 中先于 200 °C 保温 4 h,其中氧气的流速控制在 $5 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$,压力控制在 1.2 MPa,再升温到 770 °C,保温 12 h。冷却至室温后,停止通氧气。研磨得到样品 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.96}\text{Si}_{0.04}\text{O}_{1.96}\text{F}_{0.04}$ (记为 H333D)。

采用类似工艺制备了另外几种样品: $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (H333A)、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.96}\text{Si}_{0.04}\text{O}_2$ (H333B) 和 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_{1.96}\text{F}_{0.04}$ (H333C) 和不同掺杂量的系列样品 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{2-x}\text{F}_x$ ($x=0.02, 0.03, 0.05, 0.06, 0.07$)。

按正极材料:乙炔黑 (A.R., 江苏国泰华美化工材料有限公司):粘结剂 (60wt% 聚四氟乙烯乳液) (A.R., 上海试剂二厂)=85:10:5 的质量比混合均匀,碾压成膜后,压制在不锈钢网上,然后 120 °C 真空干燥 12 h 制成正极片。将所得正极片与负极锂片 (北京有色金属研究院)、Celgard2400 微孔聚丙烯膜、电解液 [$1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 LiPF_6 (溶剂为 EC 和 DMC, 体积比为 1:1)] (江苏国泰华美化工材料有限公司),在充满氩气的手套箱中组装成模拟电池, H_2O 和 O_2 体积分数均小于 10^{-6} ,将装好的模拟电池用密封膜封好。

1.2 测试与表征

粉末样品的 XRD 图,在日本理学电机 D/MAX-3C 型 X-射线衍射仪 (铜靶, $K\alpha$ 射线扫描角度为 $10^\circ \sim 70^\circ$) 上测试,数据通过 PowderX 程序处理,分析样品的晶型和计算样品的晶胞参数。样品的形貌用飞利浦 (Philips) XL30D6716 型扫描电子显微镜观察。模拟电池在室温条件下,Arbin BT-2000 型电池测试仪上进行充放电性能测试,电压范围:2.8~4.3 V,充放电倍率分别为 0.2C 和 1.0C (2.67 mA, 1C 以 $160 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 计)。按 85:15 的比例将活性物质与乙炔黑混合均匀,粉末填入自制的铂微电极中,以金属锂片做辅助电极和参比电极,在 EG&G M273 电化学分析系统上进行循环伏安性能测试 (扫描范围为 2.5~4.5 V,扫描速度为 $0.05 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)。模拟电池的交流阻抗测试在美国普林斯顿公司 EG&G M273 型电化学分析系统上进行,频率范围为 $0.1 \text{ mHz} \sim 10^5 \text{ Hz}$ 。

将样品溶于浓盐酸后配制标准液进行元素含量测试。本实验采用经典的原子吸收方法测定化合物中 Li、Ni、Co、Mn 的含量,所采用的仪器为日本日立公司的 Z-8000 型原子分光光度计。硅含量的测定采用硅钼蓝比色法 (SL91.2-1994) 测定其含量, (UV-9200 紫外可见分光光度计,北京确利分析仪器公

司)。氟含量的测定采用氟离子选择电极标准曲线法(PF-1 型,PHS-3C 精密 pH 计,上海精密科学仪器有限公司)测定。

2 结果与讨论

2.1 样品的元素含量分析

元素分析结果表明当控制上述的反应条件时,产品 H333D 中锂、镍、钴、锰、硅、氟的物质的量比近似为 1.000:0.323:0.327:0.331:0.042:0.041,与产物的化学式基本一致。

2.2 XRD 分析

图 1 为样品的 XRD 图。 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{2-x}\text{F}_x$ 对应的 x 取值在 XRD 图中标出。由图可知,各衍射峰强且尖锐,衍射峰数、位置基本相同,没有杂质峰的出现,峰(006)、(102)和(108)、(110)分裂明显,说明所制备的样品均具有 $R\bar{3}m$ 空间群特征的层状结构,掺杂后的样品晶型结构基本没有变化。由 XRD 图所给信息计算出样品的晶胞参数 a 、 c 和 R 因子,各样品的具体数据见表 1。 R 因子被定义为六方晶胞特征谱线中的(006)峰和(102)峰的强度之和与(101)峰的强度之比。 R 数值越小,六方结构越有序,电化学循环性能就越好^[7,8]。XRD 图中衍射峰(003)和(104)的强度比($I_{(003)}/I_{(104)}$)反映了阳离子排列的有序程度^[9],比值增大,表明阳离子排列有序程度越高,材料结构越稳定。通常认为, c/a 的比值 >4.96 时, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 具有良好的层状结构,具有较好的循环性能^[10,11]。由表 1 可知,H333D 的 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 比值较大, R 因子数值

最小, c/a 比值最大(5.027),表明复合掺杂后晶体具有更稳定的层状结构,结晶度较高。由此可见,硅和氟的复合掺杂可以起到稳定晶体晶格结构的作用,提高了晶体材料阳离子排列的有序程度。由表 1 还说明复合掺杂量在 $x \leq 0.04$ 时使晶胞体积收缩,其层状结构特征更加明显。当 Si 和 F 的掺杂量增加时,各衍射峰的衍射角度逐渐向高角度方向移动,表明 Si 和 F 的复合掺杂能缩小样品的层间距,增大 c 轴方向的变形程度。通过计算,由表 1 可以看出, c 值在 $x=0.04$ 时增加最大,随着掺杂量的增加, a 值开始增加,晶胞体积在 0~0.04 是呈缩小的趋势,而大于 0.04 由于 a 值的迅速增加则使晶胞体积明显增加。当掺杂量高于 0.04 时, R 值增加,表明体系的六方排列规整性降低。综合考虑,当掺杂量在 $x=0.04$ 时,样品可能会有较好的电化学性能。

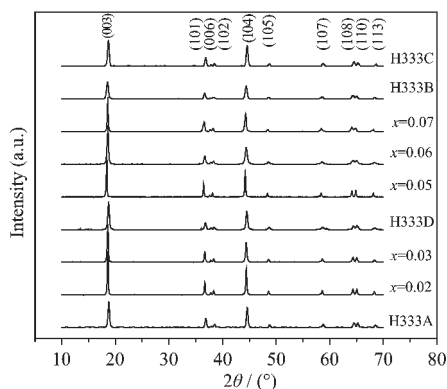


图 1 样品 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{2-x}\text{F}_x$ 的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of different samples

表 1 样品 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{2-x}\text{F}_x$ 的晶胞参数及 R 值

Table 1 Lattice parameters and the values of R factor for $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_{2-x}\text{F}_x$

Sample No.	a / nm	c / nm	c/a	Cell volume / nm^3	R factor	$I_{(003)}/I_{(104)}$
H333A	0.2859	1.4188	4.961	0.1005	0.48	1.12
$x=0.02$	0.2853	1.4229	4.987	0.1003	0.39	1.73
$x=0.03$	0.2849	1.4259	5.004	0.1003	0.45	1.71
H333D	0.2844	1.4298	5.027	0.1002	0.38	1.35
$x=0.05$	0.2861	1.4230	4.974	0.1008	0.44	1.48
$x=0.06$	0.2862	1.4235	4.974	0.1009	0.52	1.35
$x=0.07$	0.2868	1.4266	4.974	0.1081	0.51	1.31
H333B	0.2839	1.4342	4.956	0.1001	0.49	1.23
H333C	0.2859	1.4232	4.9787	0.1007	0.39	1.22

2.3 样品的外观形貌

图 2 为样品 H333A、H333B、H333C 和 H333D 的 SEM 照片。由图可知,制备的所有样品分散性均较好,颗粒轮廓清晰,表面光滑,为类球形。颗粒有少

量团聚现象,但粒径变化范围较窄,颗粒大小均匀,大部分颗粒粒径在 0.1~0.2 μm 之间。F 和 Si 复合掺杂的粉末,颗粒分散度最好,有利于材料电化学性能的改善。

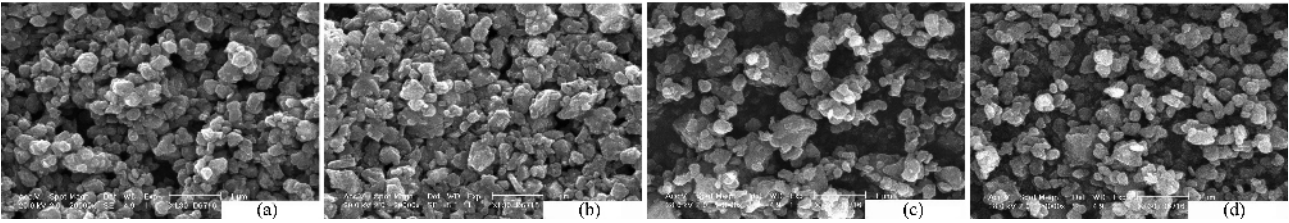


图 2 样品 H333A(a)、H333B(b)、H333C(c)、H333D(d) 的 SEM 图
Fig.2 SEM images of samples (a) H333A, (b) H333B, (c) H333C, (d) H333D.

2.4 电化学性能分析

图 3 为样品在 0.2C 和 1C 倍率下循环 20 次后的放电曲线。在 0.2C 下, F 和 Si 复合掺杂的 H333D 的首次放电容量为 $172.82\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 20 次循环后容量仍有 $166.45\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率为 96.31%。H333D 经 20 次循环后容量衰减量仅为 $6.37\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 在 4 个样品中容量衰减最少。以 1C 放电时, H333D 的首次放电容量为 $178.61\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 20 次循环后放电容量仍有 $166.44\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率为 93.07%, 具有较高的容量保持率, 材料的循环性能得到了改善。其他样品的数据见表 2。由图 4 可知, 1C 大电流充放电的循环过程中, 首次放电容量的顺序为 $\text{H333D}>\text{H333B}>\text{H333C}>\text{H333A}$, 经过 20 次循环后, 放电容量的顺序变为 $\text{H333D}>\text{H333B}>\text{H333A}>\text{H333C}$, 复合掺杂样品的放电平台比未掺杂样品的放电平台均有一定程度的上升和增长, 复合掺杂样品显示了良好的平台保持能力和高倍率循环性能。复合掺杂样品的放电平台升高, 暗示电池的内阻减少, 放电比容量有一定的提高。从图中可以看出, 掺氟的样品在低倍率下显示了良好的循环性能, 但其大电流放电时容量衰减较快; 而掺硅的样品显示了良好的大电流性能, 但其循环性能有待改善; 而硅、氟复合掺杂综合了二者的优点, 从而改善材料的电化学性能, 这与 XRD 的结果是一致的。

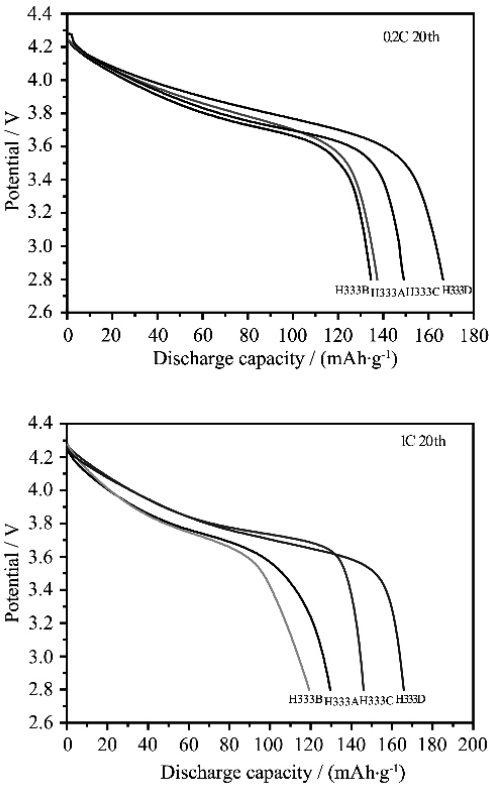


图 3 0.2C 和 1.0C 电流密度下样品的放电曲线(20th)

Fig.3 Discharging curves of the 20th cycle for samples at 0.2C and 1.0C current densities

表 2 不同倍率下样品的首次和 20 次循环放电容量以及容量保持率

Table 2 Discharging capacity of the first and the 20th cycle at different current for all of samples and their retention ratio

Sample No.	0.2C			1.0C		
	1 st cycle discharge capacity / ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	20 th cycle discharge capacity / ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	Retention ratio / %	1 st cycle discharge capacity / ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	20 th cycle discharge capacity / ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	Retention ratio / %
H333A	170.58	166.45	96.3	163.82	134.68	84.2
H333B	165.22	134.65	81.4	175.36	149.09	85.0
H333C	162.24	149.09	91.8	162.49	136.99	84.3
H333D	172.82	166.45	96.3	178.61	166.44	93.1

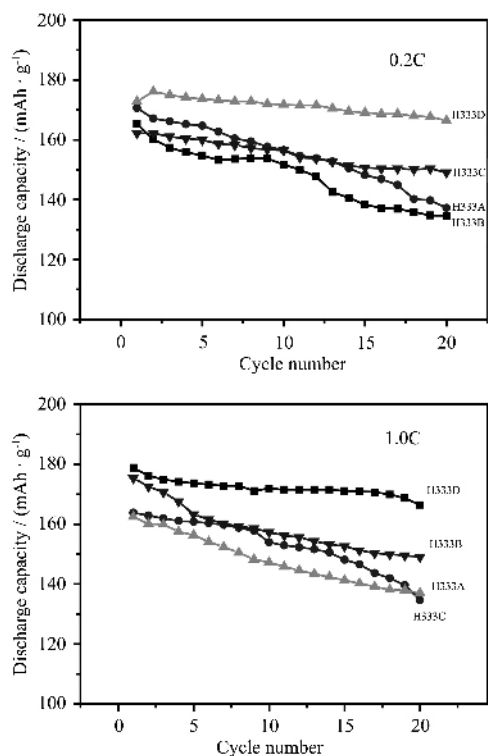


图 4 0.2C 和 1.0C 电流密度下样品的循环性能
Fig.4 Cyclic performance of samples at 0.2C and 1.0C current density

硅、氟的复合掺杂对材料电化学性能的改善,可能是复合掺杂使晶格的 c 轴参数增加,扩大了 Li^+ 的扩散通道,同时使材料结构维持相对稳定。因为在充放电过程中, Li^+ 的脱出与嵌入会引起晶体较大的体积变化,晶格 c 轴方向膨胀与收缩引起层状化合物结构不稳定,导致材料的粉化和内阻增大,容量减少,循环性能下降。当嵌入 Li^+ 离子与电子(或空穴)组成一对协同迁移的荷电粒子时,由于电子一般具有较高的迁移率,而离子的迁移率要慢得多,因此,后者的迁移速度决定了电极反应速度^[12]。为了保证离子的高迁移速率,晶体结构中需要具有畅通开放的离子通道,即晶格骨架中具有可供迁移离子部分占据且相互连通的空间间隙。同时,电子转移通畅实现较高的活性物质利用率。前面的计算已经证明,硅和氟的复合掺杂使晶格的 c 轴参数增加,扩大了 Li^+ 的扩散通道,有利于 Li^+ 嵌入和脱出,从而提高 Li^+ 的扩散速率,使电池材料可利用容量增加。我们认为,在大电流密度下,掺氟的样品由于缺少硅的支撑, Li^+ 来不及从晶体表面扩散或者转移走,粒子的表面层状结构造成不可逆的破坏,导致容量衰减较快。因为在 2.8~4.3 V 充放电过程中,硅和锰均不参与电

化学反应,硅的电负性要强于锰,硅的离子半径更小^[13],能够加强 Ni^{3+} 位置的晶体场作用,从而减弱 Ni-O 层内 Ni^{3+} 向 Ni^{2+} 转变的能力,层间 Ni^{2+} 则相应减小,降低了因混排阳离子在充放电过程中价态变化引起的晶胞畸变程度。硅的存在起到了强化支撑稳定层状结构的作用,有利于在充放电的过程中晶体结构的稳定,从而改善材料的循环性能^[11]。氟掺杂能减少正极材料和电解液的作用,增加材料的稳定性,减少容量的衰减^[14]。复合掺杂使材料在 Li^+ 的脱出、嵌入过程中的固相结构维持相对稳定,因此具有较好的循环性能。

图 5 为 H333A 和 H333D 由粉末微电极所做的循环伏安曲线。由图可知, H333A 的氧化峰电位为 3.98 V,还原峰电位为 3.78 V;而 H333D 的氧化峰电位为 3.82 V,还原峰电位为 3.66 V,2 个样品的氧化还原峰电位之差分别为 0.20 V 和 0.16 V。掺杂后的样品较未掺杂样品峰型尖锐,说明锂离子在该材料中脱出和嵌入数量较大,掺杂样品较未掺杂样品的电化学可逆性较好, F、Si 复合掺杂对电极材料的电化学性能有明显的改善效果。

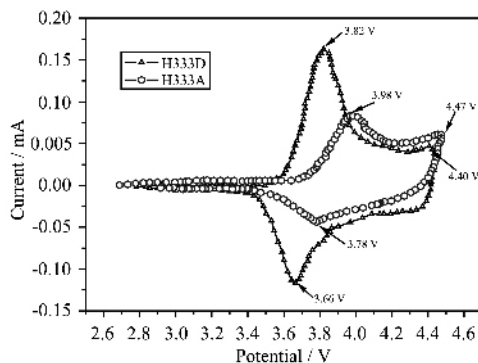


图 5 H333A 和 H333D 的循环伏安曲线(2.8~4.5 V)
Fig.5 Cyclic voltammograms of H333A and H333D (2.8~4.5 V vs Li^+/Li)

图 6 为由 H333A 和 H333D 为正极材料组成的模拟电池在 1C 放电倍率下,首次和第 20 次循环后的交流阻抗谱及等效电路图。其中 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,用于描述多孔电极产生的压缩半圆, C 为双电层容抗^[15]。高频区的半圆对应于 Li^+ 迁出表面膜的阻抗及表面膜的容抗,反映了 Li^+ 在表面膜中的迁移;中频区的变形半圆反映 Li^+ 在膜和活性物质界面电荷的传递;低频区的半圆对应于电荷转移阻抗,低频区的部分斜线反映 Li^+ 在固体中的扩散。更低频部分反映的是锂离子在晶

格中的累积^[16,17]。从图中可以看出, H333D 首次和 20 次循环后的高频端半圆都明显低于 H333A 的高频端半圆, 高频区的半圆在循环过程中大小变化并不明显, 低频区半圆变化很大。在低频区, H333A 第 1 次循环后的 R_{ct} 为 $72.7\ \Omega$, 20 次循环后上升为 $110.5\ \Omega$, 表明该电极表面传荷阻抗和界面电容随充放电次数增加而不断增大, 而且在脱锂状态下容易与电解液发生反应以至于表面钝化层不断增加, 由此造成的不可逆容量损失也相应增大。而相比之下, 以 H333D 做正极的电池阻抗谱在第 1 次循环后的第 2 个半圆弧直径是电化学反应阻抗(R_{ct}), 为 $40.4\ \Omega$, 说明该电极材料在第 1 次脱锂到 $4.3\ \text{V}$ 时, 其与电解液的反应弱于 H333A, 随后的循环, 第 2 个半圆弧直径虽也缓慢增加, 直至 20 次循环后才上升为 $82.6\ \Omega$ 。由此可见, 复合掺杂后的电极材料在循环过程中 R_{ct} 得到了有效的抑制, 源于界面反应的不可逆容量损失也随之大大减小, 充放电循环性能相应提高。由于电极反应的本质是界面反应, 因而凡影响界面上反应粒子的组成、在界面上的排列方式及界面反应速度的因素, 都有可能改变金属离子的电极反应速度。颗粒半径越小, 比表面积也相应增大, 有利于材料与电解质充分接触, 从而改善 Li^+ 的脱出和嵌入性能。在嵌脱过程中, Li^+ 的扩散路径越短, 比容量越大。如果材料的粒径分布不均匀, 那么在充电时, 过大的粒径使脱锂不彻底, 放电时, Li^+ 在大小晶粒之间的迁移距离也不同, 而粒径分布均匀能避免这种现象。F 和 Si 复合掺杂的粉末, 颗粒分散度最好, 便于 Li^+ 的嵌入和脱出, 减小电极极化, 降低界面阻抗,

有利于材料充放电过程中保持结构的稳定性, 对电极的制作和电化学性能的改善非常有利。嵌入反应的界面步骤是嵌入 Li^+ 离子从电极表面溶液中转移到电极表面固相层中的过程, 决定这一过程的热力学和动力学性质的主要因素包括: 电极电势、电极附近液相中嵌入离子浓度以及固体表面空位的占据率。在 Li^+ 离子和电子嵌入层状结构的过程中(放电过程), 电子由于迁移速度高而超前于离子, 因此在短距离内造成电荷分离而产生一个强大的局部电场, 驱动离子加速迁移^[18]; 同时复合掺杂晶格的 c 轴参数增加, 扩大了 Li^+ 的扩散通道, 使得固体电极表面空位占据率上升, 这两个因素共同作用使得复合掺杂样品的 R_{ct} 阻抗降低。

3 结 论

(1) 采用液相共沉淀方法合成了具有 $R\bar{3}m$ 空间群特征的复合掺杂改性层状化合物 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.96}\text{Si}_{0.04}\text{O}_{1.96}\text{F}_{0.04}$ 。

(2) XRD 结果表明少量氟元素和硅元素的复合掺杂使得 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的六方单相层状结构的 c 轴长度略有增加, 晶胞体积发生收缩, 抑制了材料在充放电过程中晶格的膨胀与收缩, 显著改善了样品的电化学性能, 所得到的产物晶格完整。SEM 测试显示所合成的材料的颗粒分布窄, 其球形形貌规整。

(3) 循环伏安曲线表明复合掺杂降低了电极的极化, 交流阻抗研究表明硅元素和氟元素的复合掺杂抑制了循环过程中电化学反应阻抗的增加, 提高了锂离子脱嵌过程的可逆性。复合掺杂增加固体表面空位占据率改善了材料的循环性能。

(4) 复合掺杂样品在不同倍率下充放电测试表明, 复合掺杂化合物较单一掺杂和未掺杂化合物具有更好的容量、循环性能以及高倍率性能, Si、F 复合掺杂对材料性能提高有明显的协同作用。

参考文献:

- [1] Liu Z L, Yu A S, Lee J Y. *J. Power Sources*, **1999**, *81*~*82*:416~419
- [2] Ohzuku T, Makimura Y. *Chem. Lett.*, **2001**, *7*:642~643
- [3] WEI Ni-Ni(韦妮妮), LAI Qiong-Yu(赖琼钰), GAO Yuan(高媛), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**, *21*(7):999~1003
- [4] LI Gai-Bian(李改变), Chen Bai-Zhen(陈白真), LI Yi-Bing

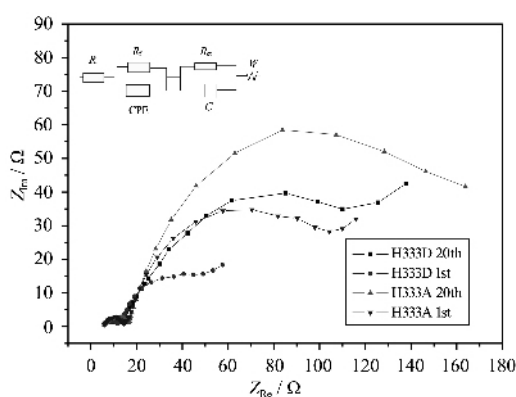


图6 样品 H333A 和 H333D 在不同循环次数的 $4.3\ \text{V}$ 荷电态的 Nyquist 图及等效电路图(2)

Fig.6 Nyquist plots and equivalent circuit of H333A and H333D samples charged to $4.3\ \text{V}$ at various cycles

- (李义兵), et al. *Cailiao Daobao*(*Materials Review*), **2005**,**19** (F05):266~268
- [5] Sang H P, Sung W O, Yang K S. *J. Power Sources*. **2005**,**146** (1~2):622~625
- [6] Kageyama M, Li D C, Kobayakawa K, et al. *J. Power Sources*. **2006**,**157**:494~500
- [7] Mladenov M, Stoyanova R, Zhecheva E, et al. *Electrochem. Commun.*, **2001**,**3**(8):410~416
- [8] YUAN Chao-Qun(袁超群), LI Dao-Cong(李道聪), SHEN Yu-Fang(沈玉芳), et al. *Wuji Huaxue Xuebao*(*Chinese J. Inorg. Chem.*), **2006**,**22**(9):1646~1650
- [9] Shaju K M, Subba Rao G V, Chowdari B V R. *Electrochimica Acta*, **2002**,**48**:145~151
- [10] Cho J, Kim G, Lim H S. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**,**146**(10): 3571~3576
- [11] Ngala J K, Chernova N A, Ma M, et al. *J. Mater. Chem.*, **2004**, **14**(2):214~220
- [12] Wang H F, Jang Y I, Huang B, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**,**146**(2):473~480
- [13] ZHOU Gong-Du(周公度), DUAN Lian-Yun(段连运). *Basic Structural Chemistry, Second Edition*(结构化学基础,第二版). Beijing: Peking University Press, **1995**.80~432
- [14] Asaki Y, Hideyuki N, Okda T M. *J. Power Sources*, **2000**,**90** (2):176~181
- [15] SHI Mei-Lun(史美伦) *AC Impedance Spectroscopy Principles and Applications*(交流阻抗谱原理及应用). Beijing: National Defence Industry Press, **2001**.21~32
- [16] Aurbach D, Levi M, Levi E, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, **145**:3024~3034
- [17] Levi M, Salitra G, Markovsky B, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**,**146**(4):1279~1289
- [18] ZHA Quan-Xing(查全性) *Electrochemical Kinetics, Third Edition*(电极过程动力学,第三版). Beijing: Science Press, **2002**.406~418