

溶胶凝胶-软模板法制备 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料及其电化学性能研究

王海燕 黄可龙* 刘素琴 罗 燕
(中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

摘要: 在溶胶凝胶法中引入了软模板十二烷基磺酸钠(SDS)制备了 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料。采用 X 射线衍射法(XRD), 扫描电镜法(SEM), 循环伏安法(CV), 交流阻抗法(EIS)及充放电测试等手段对材料进行了表征。结果表明, 在 750 °C 下煅烧 12 h 加入或不加 SDS 都能得到结晶较好具有六方层状 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 。SEM 显示引入 SDS 辅助制备的目标材料颗粒细小, 约 60~300 nm, 分散均匀, 部分颗粒呈类球状形貌。而没有添加表面活性剂制备的材料粒径范围约 250~600 nm, 并且部分颗粒有团聚现象。在 2.8~4.3 V(vs Li/Li⁺), 0.5C 倍率下, SDS 辅助制备和没有添加表面活性剂制备的材料首次放电比容量分别为 136.8、123.4 mAh·g⁻¹, 50 次循环后容量保持率分别为 90.3%、73.8%。2C 和 5C 下的充放电测试结果都显示 SDS 的加入能有效改善材料的倍率性能。归因于颗粒更细小, 分散更均匀及较小的晶胞体积, SDS 辅助制备的材料电荷传递阻抗远小于无表面活性剂辅助制备的材料是其倍率性能得到明显提高的重要原因。

关键词: 锂离子电池; $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$; 溶胶凝胶-软模板法; 十二烷基磺酸钠; 倍率性能

中图分类号: O614.111; O614.81; O614.7+11; TM911 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2009)12-2090-07

Preparation and Electrochemical Properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Cathode Material by Soft Template Assisted Sol-Gel Method

WANG Hai-Yan HUANG Ke-Long* LIU Su-Qin LUO Yan
(College of Chemical & Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract: Soft template (sodium dodecyl sulfonate, SDS) assisted Sol-Gel method was provided in this paper to obtain $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material. Related characters of products were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), cyclic voltametry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and charge-discharge testing. XRD results showed that the samples with SDS and without surfactant calcined 750 °C for 12 h both were indexed to pure $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ with well hexagonal structure ($\alpha\text{-NaFeO}_2$). As observed by SEM, the particle sizes of those with SDS surfactant and without surfactant were in a range of 60~300 nm and 250~600 nm, respectively. Meanwhile, the particle distribution of that with SDS was more uniform than that of without surfactant. It's also observed that material prepared without surfactant showed some agglomeration. Initial discharge capacity of 136.8 mAh·g⁻¹ with the capacity retention of 90.3% after 50 cycles in the range 2.8~4.3 V (vs Li/Li⁺) and at 0.5C for $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ prepared with SDS was obtained in this paper, while for the sample that prepared without surfactant, its initial discharge capacity was about 123.4 mAh·g⁻¹ and the capacity retention was about 73.8%. Moreover, the comparison of electrochemical results at 2C and 5C indicated that the sample with SDS had obviously improved rate capacity. Owing to much smaller particle, more uniform particle distribution and smaller crystal cell volume, compared with that without surfactant, less change

收稿日期: 2009-07-06。收修改稿日期: 2009-08-26。

中南大学 09 年拔尖博士学位论文创新基金及优博扶助基金资助。

*通讯联系人。E-mail: klhuang@mail.csu.edu.cn

第一作者: 王海燕, 男, 26 岁, 博士研究生; 研究方向: 功能材料及电化学。

of charge transfer resistance was considered as the main reason why rate capability of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ prepared with SDS improved obviously.

Key words: Lithium ion battery; $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$; soft template assisted sol-gel method; sodium dodecyl sulfonate; rate capability

0 引言

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料被认为是 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 3 种层状锂离子电池材料的固溶体,具有高比容量、循环性能稳定、成本相对较低、安全性能较好等特点^[1,2],被认为是取代 LiCoO_2 的理想选择之一,目前已有小批量的商业化应用^[3]。在理想的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 中, Ni, Co, Mn 分别以 +2, +3, +4 价态存在,其中 Ni, Co 会在充放电过程中发生电对反应,而 Mn 不具备电化学活性,对材料起骨架支撑保护的作用^[4]。

然而,相比于 LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的倍率性能不佳,影响了其更广泛的应用^[5,6]。制备方法的改进被认为是显著提高材料电化学性能的关键。目前, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的制备方法主要有高温固相法^[7,8]、共沉淀法^[9,10]、溶胶凝胶法^[11,12]、喷雾热解法^[13,14]等。其中,溶胶凝胶法制备正极材料具有化学成分分布均匀,颗粒细小,化学计量比容易控制,降低反应温度和时间,有利于晶体形成与生长等特点。在传统的液相法制备过程中,沉淀的基本粒子容易发生团聚形成粒径很大的二次颗粒,导致分散不均,这不利于锂离子在材料中的脱嵌。

近年来,通过硬模板法或软模板法(主要采用表面活性剂为软模板)制备高性能的具有各种纳米形貌(如纳米线,纳米管,纳米棒,介孔材料等)的正负极材料引起了研究者的密切关注^[15-24]。表面活性剂是一种具有双亲结构并具有降低表面张力、减少表面能、降低颗粒团聚的有机化合物。它可以在反应溶液体系里形成类似于“微反应器”的模板,通过控制表面活性剂的类型和浓度等条件因素就可以得到形貌可控的纳米材料^[18,19]。科研工作者已经先后通过模板辅助的方法制备了 LiCoO_2 ^[21,23]、 LiMn_2O_4 ^[20,23]、 LiNiO_2 ^[24]、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ^[23]、 LiFePO_4 ^[22]等纳米正极材料。而到目前为止,仍然没有关于以模板辅助制备 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的报道。本文在溶胶凝胶法中引入阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠为软模板,制备了颗粒更细小,分布更均匀,且电化学性能得到有效提高的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$,对比分析了材料倍率性能

得到提高的原因。

1 实验部分

1.1 材料合成

将物质的量比为 3.15:1:1:1 的适量乙酸锂、乙酸镍、乙酸锰和硝酸钴溶解于 250 mL 烧杯中,加入适量的表面活性剂十二烷基磺酸钠(浓度 $0.07 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)配成 150 mL 混合溶液,采用油溶于 40°C 左右磁力搅拌 2 h。然后逐滴加入适当过量的柠檬酸溶液,控制反应温度为 50°C 。滴加完全后,用氨水调节溶胶 pH 为 7~8,持续搅拌 2 h,然后升温至 80°C 加热形成湿凝胶,将湿凝胶置于真空干燥箱中 120°C 干燥 4 h 得到干凝胶,之后研磨得到前驱体,将前驱体在管式电阻炉中空气气氛下于 750°C 煅烧 12 h 得到 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$,为下文方便起见,该材料简记为 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{S})$ 。无表面活性剂辅助制备的材料合成路线完全一致,只是不添加任何表面活性剂,该材料简记为 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{N})$ 。

1.2 测试方法

采用日本理学 D/max 2550 型 X 射线衍射仪进行物相分析,以 Cu 靶为辐射源,管压 18 kV,扫描范围 $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$,扫描速度 $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。在 JSM-6390 型扫描电镜上进行形貌观察。

将正极活性物质、乙炔黑和粘结剂聚四氟乙烯(PTFE)按一定质量比 85:10:5 充分混合均匀, 120°C 下干燥约 8 h,然后将其制作成膜片,涂于不锈钢网上,并用油压机压成厚度均匀的正极膜。以金属锂片为负极, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF_6 的 EC:DEC(V/V 1:1)混合溶液为电解液,在 UNILAB MBRAUN 惰性气体手套箱内组装 CR2016 扣式电池。手套箱内的 H_2O 和 O_2 指标分别为 3.0×10^{-5} 和 4.5×10^{-5} 。

用蓝电充放电测试仪进行充放电测试,充放电制度如下:以一定的电流密度恒流充电至 4.3 V(本文中出现的电压都是相对 Li/Li^+ ,为了简化起见后文都不再说明),在 4.3 V 下恒压至电流小于 0.1 mA,然后以相同的电流密度恒流放电至 2.8 V。用上海辰华生产的电化学工作站进行循环伏安测试,扫描速度为 $0.2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,扫描电压范围为 2.8~4.5 V,扫描前

3 个循环。采用 IM6 电化学工作站进行交流阻抗测试,测试电位 3.6 V,频率范围 500 kHz~0.01 Hz,正弦波振幅为 5 mV。每个电池在测试之前,都在测试电位下恒压约 3 h。

2 结果与讨论

图 1 分别记录了以十二烷基磺酸钠(SDS)软模板辅助溶胶凝胶法制备的材料和没有添加表面活性剂制备的材料的 XRD 图。从图可知,在 750 °C 下煅烧 12 h 就能够合成具有较好结晶性的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 。采用两种方法制备的材料皆为六方层状 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构,属于 $R\bar{3}m$ 点群^[1]。同时,所有的特征峰都与标准 PDF 卡一一对应,没有其它杂质峰出现,说明制备的材料为纯的目标产物。本文在溶胶凝胶法中引入的 SDS 虽然无法通过煅烧除去,但是因为加入的量非常少(约 10 mg),相比于以克为单位的目标产物,可以忽略不计。我们以前的研究发现随着煅烧温度的增大,XRD 图上的(006)和(102),(018)和(110)两组峰的分裂逐渐明显,这表明材料二维结构稳定性增强,层状结构更加明显^[11]。

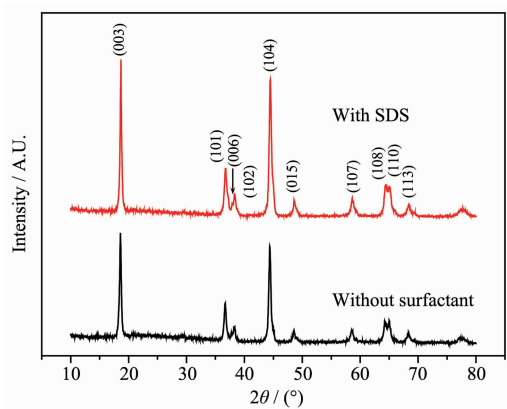


图 1 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{S})$ 和 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{N})$ 的 XRD 图

Fig.1 X-ray diffraction patterns of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{S})$ and $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{N})$

但是煅烧温度过高容易引起一次粒子的大量团聚,进而影响材料的电化学性能。因此,为了能够得到颗粒细小,分散均匀且具有较好电化学性能的目标材料,本文选取了 750 °C 煅烧温度,事实上从 XRD 曲线可知,该温度下制备的材料已具有较好的层状结构特征。 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{S})$ 和 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{N})$ 的晶胞参数分别为 $a=0.2863$ nm, $c=1.4253$ nm; $a=0.2867$ nm, $c=1.4299$ nm。前者的晶胞体积要略小于后者。在锂离子的嵌入脱出过程中,晶胞会发生膨

胀和收缩,因此,较小的晶胞体积意味着更好的结构稳定性。

为了了解 SDS 表面活性剂的加入对目标材料形貌的影响,我们分别对 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{S})$ 和 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{N})$ 两种材料进行了 SEM 检测,结果见图 2。从图 2(a)可知, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{S})$ 颗粒分布均匀,粒径细小,约为 60~300 nm,部分颗粒呈类球形。其中纳米颗粒占一定比例。图 2(b)显示 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{N})$ 颗粒形貌不是很规则,粒径约 250~600 nm,比 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{S})$ 的要大很多,另外还出现了一定程度的团聚。对比两种材料的形貌,我们认为在反应过程中 SDS 胶束起到了裁剪的作用,将反应溶液分割成了无数纳米尺寸的“微反应器”,这样使得形成的凝胶分布均匀,具有很好的分散性^[19]。另外,SDS 的加入能有效地抑制了高温煅烧过程中颗粒的长大及颗粒之间的团聚^[23]。虽然不全是纳米颗粒,但是相对于没有添加表面活性剂制备的材料,我们预测 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{S})$ 将具有更好的电化学性能。

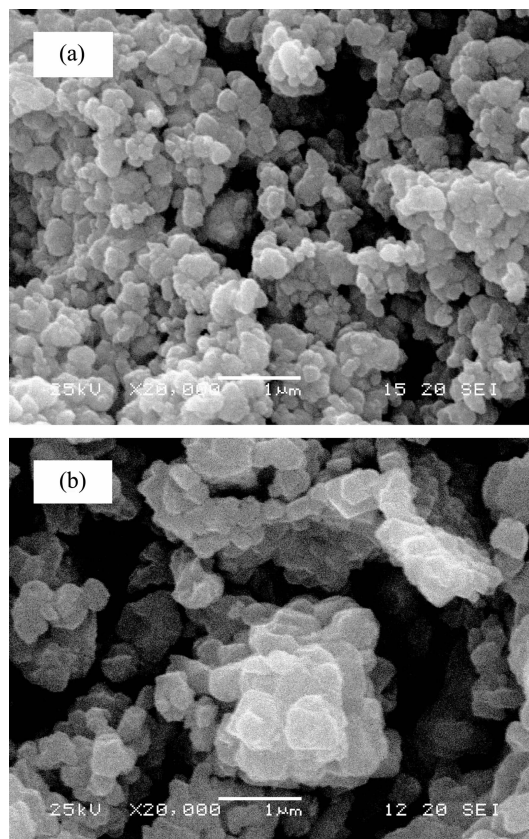


图 2 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{S})$ 和 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{N})$ 的扫描电镜图

Fig.2 SEM image of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{S})$ and $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{N})$

图 3 是以锂片为负极, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{S})$ 为正极组成的半电池在前 3 次的循环伏安曲线图, 扫描速度为 $0.2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 电压范围为 $3.0 \sim 4.5 \text{ V}$ 。从图可知, 首次循环曲线中在 4.0 V 和 3.61 V 出现了第 1 对氧化峰和还原峰, 归因于 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 氧化还原电对的反应, 而在 4.4 V 左右出现的第 2 对弱氧化还原峰则对应着 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 电对反应^[2]。首次 CV 曲线中第 1 对峰的峰间距和氧化峰的面积都要明显大于之后循环的, 而第 2 次和第 3 次的 CV 曲线变化很小, 氧化峰和还原峰都分别位于 3.96 和 3.62 V 左右。在循环伏安曲线中, 氧化峰和还原峰的峰间距越大, 表明极化越大, 电对反应的不可逆性越大^[11]。从图可知电极首次氧化过程中的极化要大于后面的两次的。另外, 因为首次 CV 中电解液和电极材料会发生不可逆反应消耗部分的锂在电极表面形成一层致密的 SEI 膜, 而之后的循环因为 SEI 膜已经生成, 活性锂的损失就会很少, 所以后 2 次 CV 曲线的变化相对首次的要小得多。

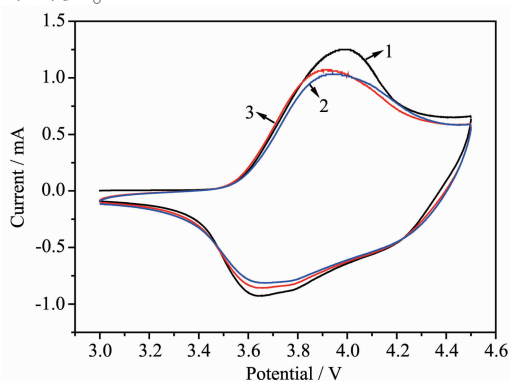


图 3 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{S})$ 的循环伏安曲线

Fig.3 Cyclic voltammetric curves of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{S})$

SDS 辅助制备的材料和无表面活性剂辅助制备的材料在 $0.5\text{C}(75 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1})$ 倍率下循环次数和放电比容量的关系如图 4 所示。本文定义 1C 在 $2.8 \sim 4.3 \text{ V}$ 范围内等效 $150 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。从图可看出, 无表面活性剂辅助制备的材料首次放电比容量为 $123.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 50 次循环以后放电比容量降到了 $91.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率仅 73.8% 。而 SDS 辅助制备的材料首次放电比容量为 $136.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 50 次循环后放电容量为 $123.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率 90.3% 。值得指出的是 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{S})$ 首次放电比容量比 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{N})$ 的高 $13.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。相关研究报道纳米正极材料因为极大的比表面积可以使电极与电解液浸泡充分, 另外较短的离子迁移路径和电子传导路径可以极大地降低电极内部的极化, 减少了因为极化

而产生的容量损失, 因此纳米级的材料往往具有比普通形貌材料更高的比容量^[18,22]。 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{S})$ 虽然不全是纳米粒子, 但是颗粒粒径均在 300 nm 以下, 且分散均匀, 无明显团聚等特点有效减少了首次充放电过程中的容量损失, 相对提高了放电比容量。相比相关文献报道^[29,11], 本文制备得到的目标材料的放电比容量要低一点, 作者认为手套箱内较高的水压和氧压会产生一定的影响。

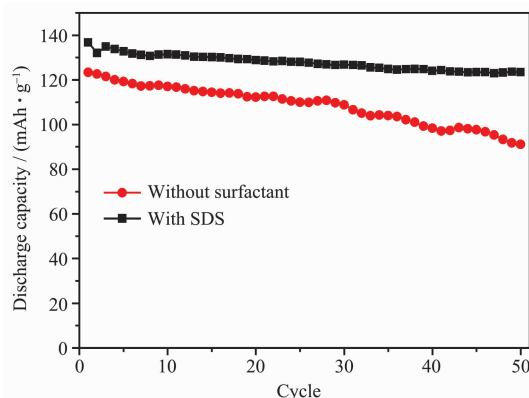
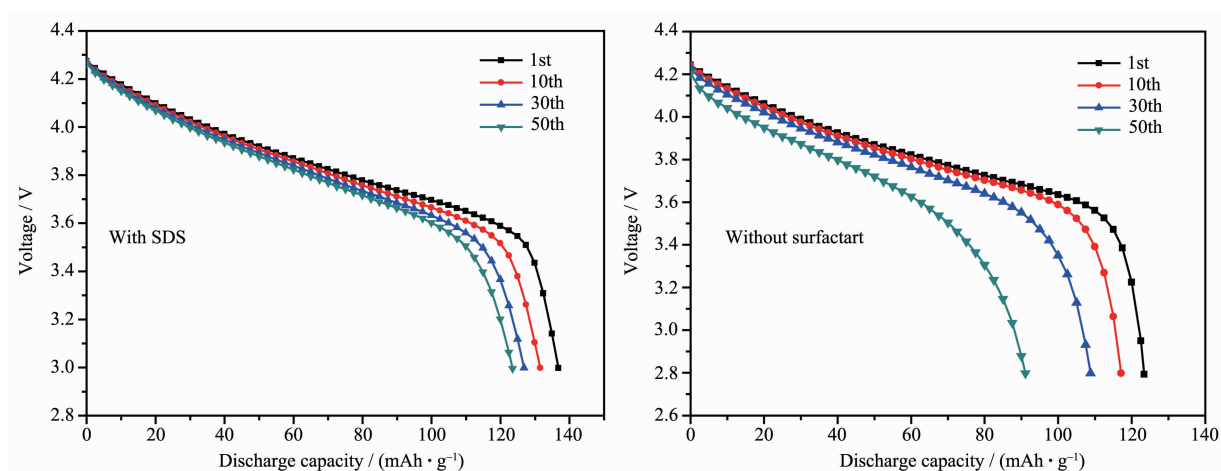


图 4 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{S})$ 和 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{N})$ 分别在 0.5C 下的循环性能

Fig.4 Cyclic performance of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{S})$ and $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{N})$ at 0.5C rate, respectively

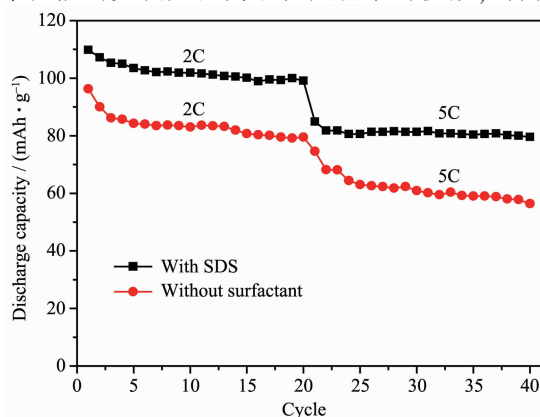
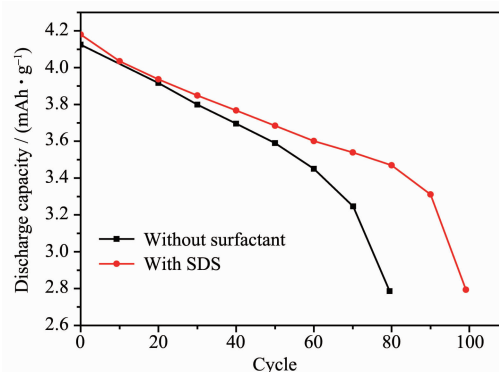
图 5 为 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{S})$ 和 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{N})$ 分别在不同循环次数(1st, 10th, 30th, 50th)下的放电曲线比较。随着循环次数的增加, 没有添加表面活性剂制备的材料放电平台逐渐变的陡峭, 而 SDS 辅助制备的材料放电平台变化小。很明显 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{S})$ 的充放电平台保持能力要比 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{N})$ 的强。充放电测试结果表明 SDS 软模板的引入有效地提高了 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 在 0.5C 下的充放电比容量和循环稳定性能。

图 6 分别记录了 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{S})$ 和 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{N})$ 依次在 $2\text{C}(300 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1})$ 和 $5\text{C}(750 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1})$ 倍率下的循环性能。充放电电位范围 $2.8 \sim 4.3 \text{ V}$ 。 2C 倍率下第 20 次循环的放电曲线对比见图 7。新鲜的电极都需要在低电流密度下进行充放电, 这样有利于提高材料首次充放电效率和循环性能, 该过程叫做电极的活化。首次循环的充放电电流越大, 容量损失越多。因此, 本文研究的电极都先在 $0.1\text{C}(15 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1})$ 倍率下循环 1 次进行活化。另外, 需要说明的是, 图 6 记录的高倍率循环是同一电极连续在 2C 和 5C 下的充放电过程, 包括连续的两步骤充放电制度。从图 6 可知, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{S})$ 和

图 5 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{S})$ 和 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{N})$ 在 0.5C 下的放电曲线Fig.5 Discharge curves of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{S})$ and $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{N})$ at 0.5C rate

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{N})$ 在 2C 倍率下首次放电比容量分别为 109.8 和 96.3 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 20 次循环后放电比容量分别为 99.1 和 79.5 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率分别为 90.3% 和 82.6%。从图 7 可知, 2C 倍率下 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{S})$ 电极有更好的放电平台。而在 5C 倍率下, 上述 2 种材料首次循环的放电比容量分别为 84.9 和 74.6 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 20 次循环后放电比容量分别为 79.6 和 56.4 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率分别为 93.6% 和 75.6%。值得注意的是 5C 下第 2 次循环后, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{S})$ 的放电比容量变化非常小, 显示了较好的容量保持性能。电化学结果显示 SDS 加入后制备的目标材料在高倍率下的容量保持率都要明显优于没有加入表面活性剂制备的材料, 说明在溶胶凝胶过程中加入适量的 SDS 表面活性剂为软模板可以有效改善材料的倍率性能。Li 等^[23]认为决定材料倍率性能的关键是锂离子在固相中的扩散, 材料粒

径越小, 扩散路径越短, 动力学过程越快。因此, 他们认为活性材料的尺寸和表面形貌直接影响材料的放电比容量, 循环寿命以及安全性能。本文中随着倍率的大幅度的提高两种材料的放电比容量都有较大程度的减少。由于 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 本身的电导率较低^[3], 当在大电流密度下充电时, 材料内部的极化显著增大导致许多活性物质没有被利用起来从而造成容量的降低。除了材料自身的原因外, 手套箱内较高的水压和氧压可能会影响电解液和锂片的性能, 导致在高倍率下首次充放电的容量损失较大。不过, 在 2C 和 5C 下, SDS 辅助制备的材料的首次放电比容量比没有添加制备的材料容量分别要高约 13.6、10.3 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。相关课题组的研究表明降低材料的平均粒径可以有效提高 LiMn_2O_4 的放电容量^[25,26]。Wang 等^[27]发现模板合成的 V_2O_5 纳米管阵列的放电比容量高达 300 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 是普通 V_2O_5 膜的 2 倍。结合 SEM,

图 6 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{S})$ 和 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{N})$ 在高倍率下的循环稳定性能Fig.6 Cyclic performance of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{S})$ and $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{N})$ at high rate图 7 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{S})$ 和 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{N})$ 2C 下第 20 次的放电曲线Fig.7 20th discharge curves of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{S})$ and $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{N})$ at 2C rate

我们知道 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{S})$ 相比 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{N})$ 颗粒粒径更细小,分散更均匀,并且无明显团聚,且从 XRD 结果可知,前者的晶胞体积要稍小于后者,材料在大电流充放电下的结构稳定性要好于后者,因此 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{S})$ 在高倍率下充放电的极化要小的多,使得充放电比容量损失要小,从而有效地提高了材料的放电比容量并改善了高倍率下的循环稳定性能。

为了解释 SDS 加入后制备的材料倍率性能得到明显提高的原因,本文对比研究了依次在 2C 和 5C 循环后的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{S})$ 和 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{N})$ 电极分别在 3.6 V 的交流阻抗图谱。从图 8 中可以看到在每 1 个交流阻抗图谱在高频区域有 2 个部分重叠的半圆弧,在中频处有 1 个较好的半圆弧,紧接着的是在低频成一定角度的直线。目前,已有的研究证明高频处的复合圆弧归因于像电极的表面膜贡献及材料本体阻抗,中频处的半圆弧是电极表面电荷传递阻抗的影响^[28],而低频下的直线归因于 Warburg 阻抗。电极的总阻抗被认为是高频区、中频区、低频区分别代表的阻抗之和。通过圆弧的半径及代表 Warburg 阻抗的直线的斜率,我们可以简单推测各部分对应的阻抗的大小。圆弧半径越大,代表阻抗越大。直线斜率越小,代表阻抗越大。因此,从图上可知, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{N})$ 在高频处的半圆弧和中频处的大半圆弧都要明显大于 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{S})$ 的,而前者代表 Warburg 阻抗的直线斜率要小于后者的,说明经过高倍率下的长循环后, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{N})$ 电极的表面膜电阻和本体阻抗,电荷传递电阻及 Warburg 阻抗都要比十二烷基磺酸钠辅助制备的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{S})$ 材料对应的阻抗大。通过累加,我们可以发现在高倍率下多次循环后 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{N})$ 电极的总阻抗明显要大于 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{S})$ 的。阻抗越大,或多或少会对电极过程产生负面作用。而其中变化最大的有可能是影响电极过程的关键因素。值得注意的是,高倍率循环后电化学性能要好的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{S})$ 电极的电荷传递阻抗要远远小于 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{N})$ 的,而且相比于 SEI 膜阻抗和 Warburg 阻抗的变化幅度,电荷传递阻抗的变化要明显大的多。Shaju 等^[29]发现 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 电极的电荷传递阻抗随循环次数的增加而呈比例增加。相比于没有包覆的 LiCoO_2 ,Sun 等^[30]认为低的电荷传递阻抗变化与抑制 Co 的溶解可以解释 AlF_3 包覆后的 LiCoO_2 电化学性能为什么得到了明显提高。

结合 SEM, XRD 与充放电数据,我们认为循环后的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{S})$ 电荷传递阻抗明显小于 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{N})$ 的是前者具有更好电化学性能的重要原因,而阻抗变化小则可能归因于其颗粒更细小,分散更均匀及较小的晶胞体积。

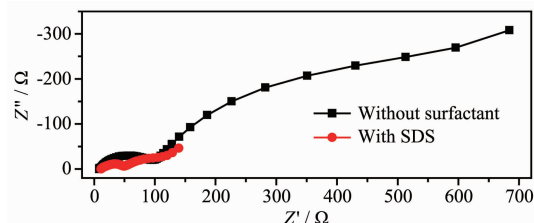


图 8 高倍率循环后 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{S})$ 和 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{N})$ 电极的交流阻抗图谱

Fig.8 Nyquist plots of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{S})$ and $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2(\text{N})$ after cycles at high rate

3 结 论

采用表面活性剂十二烷基磺酸钠(SDS)辅助的溶胶凝胶-软模板法制备了倍率性能得到改善的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料。XRD 表明微量 SDS 的加入并没有带入新的杂质。SEM 显示表面活性剂辅助制备的材料颗粒约 60~300 nm,粒径分布较均匀,分散性好,部分颗粒呈类球状。而没有添加表面活性剂制备的材料颗粒形貌不规则,粒径范围约 250~600 nm,并且部分颗粒有团聚。在 0.5C 倍率下,SDS 辅助制备的材料首次放电容量为 $136.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,50 次循环后容量保持率为 90.3%,而没有添加表面活性剂制备的材料首次放电比容量为 $123.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持率为 73.8%。2C 和 5C 下的充放电测试结果都显示 SDS 的加入不仅能相对提高目标材料的放电比容量而且能有效改善材料的循环稳定性能。我们认为颗粒更细小,分散更均匀及较小的晶胞体积是 SDS 表面活性剂加入后制备的材料倍率性能得到提高的重要原因。

参考文献:

- [1] Ohzuku T, Makimura Y. *Chem. Lett.*, **2001**,**30**:642~645
- [2] Yabuuchi N, Ohzuku T. *J. Power Sources*, **2003**,**119**~**121**: 171~176
- [3] TANG Ai-Dong(唐爱东), WANG Hai-Yan(王海燕), HUANG Ke-Long(黄可龙), et al. *Prog. Chem. (Huaxue Jingzhan)*, **2007**,**19**:1313~1321
- [4] Shaju K M, Subba G V, Chowdari B, et al. *Electrochim. Acta*, **2002**,**48**:145~151

- [5] WEI Xuan-Ni(韦旋妮), LAI Qiong-Jie(赖琼钰), GAO Yuan (高媛), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**(7):999~1003
- [6] Luo X F, Wang X Y, Liao L, et al. *J. Power Sources*, **2006**, **158**:654~658
- [7] Sun Y K, Kang S H, Amine K. *Mater. Res. Bull.*, **2004**, **39**: 819~825
- [8] Yoshio M, Noguchi H, Itoh J I. *J. Power Sources*, **2000**, **90**: 176~181
- [9] Cho T H, Park S M, Yoshio M. *Chem. Lett.*, **2004**, **3**(6):704~705
- [10] Myung S T, Lee M H. *Electrochim. Acta*, **2005**, **50**:4800~4806
- [11] WANG Hai-Yan(王海燕), TANG Ai-Dong(唐爱东), HUANG Ke-Long(黄可龙), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**:593~599
- [12] Chen C H, Wang C J, Hwang B J. *J. Power Sources*, **2005**, **146**:626~629
- [13] Oh S W, Park S H, Park C W, et al. *Solid State Ionics*, **2004**, **171**:167~172
- [14] Li D C, Muta T, Zhang L Q, et al. *J. Power Sources*, **2004**, **132**:150~155
- [15] Armstrong A R, Armstrong G, Canales J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, **43**:2286~2288
- [16] Fonseca C P, Fantini M C, Neves S. *Thin Solid Films*, **2005**, **488**:68~73
- [17] Yue W, Zhou W. *Chem. Mater.*, **2007**, **19**:2359~2363
- [18] Bruce P G, Scrosati B, Tarascon J M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, **47**:2930~2946
- [19] Cheng F Y, Tao Z L, Liang J, et al. *Chem. Mater.*, **2008**, **20**(3):667~681
- [20] Jiao F, Bao J, Hill A H, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, **47**:9711~9716
- [21] Feng J, Shaju K M, Bruce P G. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, **44**:6550~6553
- [22] Lim S, Yoon C S, Cho J. *Chem. Mater.*, **2008**, **20**(14):4560~4564
- [23] Li X X, Cheng F Y, Guo B, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**(29):14017~14024
- [24] Zhou Y K, Huang J E, Shen C M, et al. *Mater. Sci. Eng. A*, **2002**, **335**:260~267
- [25] Tarascon J M, Wang E, Shokoohi F K, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1991**, **138**:2859~2863
- [26] Kumar V G, Gnanaraj J S, Ben-David S, et al. *Chem. Mater.*, **2003**, **15**:4211~4216
- [27] Wang Y, Takahashi K, Shang H M, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**:3085~3088
- [28] Shaju K M, Subba Rao G V, Chowdari B V R. *J. Mater. Chem.*, **2003**, **13**:106~113
- [29] Shaju K M, Subba Rao G V, Chowdari B V R. *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, **151**:A1324~A1332
- [30] Sun Y K, Han J M, Myung S T, et al. *Electrochem. Commun.*, **2006**, **8**:821~826