

Al 掺杂对正极材料 $\text{LiNi}_{0.33-x}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Al}_x\text{O}_2$ 结构和电化学性能的影响

李晓炜 林应斌 林莹 周婷 赖恒 黄志高*

(福建师范大学物理与光电信息科技学院,福州 350007)

摘要:以柠檬酸为螯合剂利用快速湿化学法合成了具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状结构的 $\text{LiNi}_{0.33-x}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) 正极材料,并通过 X-射线衍射、充放电测试、循环伏安和交流阻抗对材料的结构和电化学性能进行了系统研究。XRD 结果表明此方法合成的材料具有很好的层状结构且阳离子的混排度随着 Al^{3+} 含量的增加而下降。电化学测试表明, $\text{LiNi}_{0.31}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 具有很好的电化学性能和循环性能,1C 放电倍率下首次放电比容量达到 $176.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,且 Al^{3+} 的掺杂能有效提高电荷在电极界面间转移并抑制了在高压循环过程中电荷转移阻抗的增加。

关键词: 锂离子电池; 层状正极材料; 快速湿化学法; 电化学性能

中图分类号: O614.111; TM911

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)04-0643-06

Influence of Al Doping Content on the Structure and Electrochemical Behaviour of $\text{LiNi}_{0.33-x}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Al}_x\text{O}_2$

LI Xiao-Wei LIN Ying-Bin LIN Ying ZHOU Ting LAI Heng HUANG Zhi-Gao*

(School of Physics and Opto-Electronics of Technology, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract: Layered materials of $\text{LiNi}_{0.33-x}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) with $\alpha\text{-NaFeO}_2$ structure were synthesized by a fast wet-chemical process with citric acid as the chelating agent. The crystal structure and electrochemical properties were systematically investigated by X-ray diffraction (XRD), charge-discharge test, cyclic voltammetry (CV) and AC impedance. Structure analysis shows that all the resulted $\text{LiNi}_{0.33-x}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Al}_x\text{O}_2$ materials possess a well-layered hexagonal structure and the cation-mixing of Li layer in materials degrades with increasing Al content. The analysis from electrochemical tests suggests that the electrochemical performance is improved by Al substitution in $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$. $\text{LiNi}_{0.31}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ shows higher initial discharge capacity and more structure-stable than other samples. AC impedance reveals that the enhancement of electrochemical performance is attributed to the decrease of the charge transfer resistance during high-voltage cycling because of Al substitution.

Key words: lithium-ion battery; layered cathode materials; fast wet-chemical method; electrochemical performance

近几十年来,锂离子电池由于其能量高、寿命长、污染小、质量轻、体积小等优点,在混合动力电动车和便携式电子器件等方面得到越来越广泛的应用^[1]。自 Ohzuku^[2]2001 年首次成功合成层状三元

正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 以来, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 因其具有比容量高、热稳定性好和成本相对较低等优点而被广泛关注^[3-6]并取得了很好的进展。例如 Park 等^[7]以柠檬酸作螯合剂,采用喷雾热解法合成

收稿日期:2010-08-24。收修改稿日期:2010-11-18。

国家 973 项目(No.20005CB623605),国家自然科学基金(No.11074039No.11004032)和福建省青年人才项目(No.2008F3039)资助。

*通讯联系人。E-mail: zghuang@fjnu.edu.cn

的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料, 在放电电流为 $0.2\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $2.8\sim 4.5\text{ V}$ 电压区间放电比容量可达 $181\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; Santhanam 和 Rambabu^[8] 用共沉淀的方法合成的 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 在 8C 放电倍率下, 放电比容量仍可达 $124\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 且循环性能良好。然而较快的容量衰减和较差的高倍率放电性能仍是其商业化应用的障碍。

研究表明, 通过部分掺杂其他价态元素可改善 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 结构稳定性, 循环性能得到显著改善^[9-11]。例如, 通过对 Ni^{2+} 的部分替代(如 La^{3+} ^[12]、 Al^{3+} ^[13])可有效抑制 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 材料中 Ni^{2+} 占据 Li^{+} 的 $3a$ 位置的阳离子混排^[5]现象, 进而大大改善其电化学性能。但是, 目前关于 Al 掺杂影响 $\text{LiNi}_{1/3-x}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Al}_x\text{O}_2$ 的结构和电化学性能的报导很少, 且利用一般的溶胶凝胶方法耗时很长。本文通过一种快速湿化学法合成了 $\text{LiNi}_{0.33-x}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) 材料, 并对其电化学性能进行了系统研究。

1 实验部分

1.1 样品制备

以柠檬酸为螯合剂制备 $\text{LiNi}_{0.33-x}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) 正极材料粉末。按一定化学剂量比, 将 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (A.R.)、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (A.R.)、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (A.R.) 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (A.R.) 分别溶于 150 mL 去离子水中, 搅拌 2 h 至均匀混合, 简记为 A 液; 按化学剂量比称取 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (A.R.) 溶于 50 mL 去离子水中, 搅拌 2 h 至均匀混合, 简记为 B 液; 将 B 液缓慢滴入 A 液中, 而后逐滴滴加 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的柠檬酸溶液至混合液澄清。混合液在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下水浴搅拌 10 h 至形成紫粉色胶体。紫粉色胶体先在鼓风干燥箱中干燥 12 h , 而后在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 下大气烧结去除部分有机物形成前驱物, 前驱物磨细后置于马弗炉中 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧 5 h , 最后在大气气氛下 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 下二次煅烧 15 h 得到最终产物。利用 X 射线衍射仪 (Cu 靶, $\lambda=0.154\,056\text{ nm}$) 研究材料的相结构。

1.2 锂离子电池的封装

将活性正极材料、导电炭黑 Super P 和聚偏氟乙烯 (PVDF) 按质量比 $85:10:5$ 混合, 溶于适量 N -甲基吡咯烷酮 (NMP) 中搅拌成泥浆状并均匀刮涂于铝箔上, 于 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 12 h 后, 裁成直径为 12.5 mm 的圆片, 压实并再次置于真空干燥箱中干燥去

除水份。在充满高纯氩气的手套箱内, 将所得的电极作为正极, 锂片作为负极, 微孔聚丙烯膜作为隔膜, 以 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}+\text{EMC}(1:1:1, \text{V/V/V})$ 为电解液, 组装成 CR2025 扣式电池。组装后的电池静置 12 h 后开始进行电化学性能测试。

1.3 电化学性能测试

采用武汉蓝电电池测试系统 (LAND CT-2001A) 对实验电池进行充放电测试, 电池充放电测试采用恒流-恒压的充电方式, 电压范围: $2.8\sim 4.5\text{ V}$, 充放电倍率分别为 0.12C 和 1.0C (1C 以 $160\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 计)。利用上海华辰的电化学工作站 (CHI660C) 在 $2.5\sim 4.8\text{ V}$ 电压区间内对模拟电池进行循环伏安特性测试, 扫描速率为 $0.1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 同时也进行了交流阻抗性能测试, 频率范围从 0.01 Hz 到 100 kHz , 振幅为 5 mV 。

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射 (XRD)

图 1 给出不同 Al 掺杂含量的 $\text{LiNi}_{0.33-x}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Al}_x\text{O}_2$ 样品的 XRD 图。由图可知, 所制备的材料均为 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型结构, 属六方晶系, $R3m$ 空间群。各衍射峰高而尖锐, 且 $(006)/(102)$ 和 $(108)/(110)$ 两组衍射峰间的劈裂明显, 说明样品具有完整的层状六方晶系结构^[4]。另外, 在 XRD 图中没有观测到其他杂质相, 说明 Al^{3+} 的掺入不会引起 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 晶体结构的改变, Al^{3+} 是以替位式形式进入 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 晶格中 Ni^{2+} 的晶位。

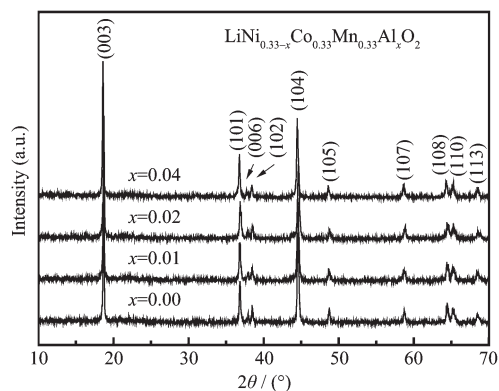


图 1 $\text{LiNi}_{0.33-x}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of $\text{LiNi}_{0.33-x}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$)

表 1 给出了基于 XRD 衍射数据计算得到的晶格参数值以及 I_{003}/I_{104} 峰强的比值。正极材料

表1 $\text{LiNi}_{0.33-x}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) 的晶胞参数及 I_{003}/I_{104} 比值表Table 1 Lattice parameters and the values of I_{003}/I_{104} for $\text{LiNi}_{0.33-x}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$)

Samples	c / nm	a / nm	c/a	I_{003}/I_{104}
$\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$	14.221 3	2.860 8	4.971 1	1.45
$\text{LiNi}_{0.32}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	14.245 9	2.860 3	4.980 6	1.57
$\text{LiNi}_{0.31}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$	14.223 0	2.855 8	4.980 4	1.64
$\text{LiNi}_{0.29}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$	14.276 5	2.856 0	4.998 8	1.71

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 中, 由于 Ni 以 +2 价存在, 且 Ni^{2+} 的半径 (70 pm) 与 Li^+ 的半径 (74 pm) 接近, 易造成一部分 Ni^{2+} 占据 Li^+ 的 3a 位置, 形成阳离子混排^[3]。(003) 峰与 (104) 峰的强度比 I_{003}/I_{104} 通常被用来衡量材料中阳离子混排的程度^[3], I_{003}/I_{104} 越大, 说明阳离子混排程度越低。对于具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构的材料来说, 当 $R=I_{003}/I_{104}<1.2$ 时, 晶体内的阳离子混排较为剧烈, 将导致材料电化学性能的恶化。本文所制备样品的 I_{003}/I_{104} 峰强比都大于 1.2, 表明其阳离子混排程度较小, 而且从表 1 可看出, 随着掺杂量的增加, I_{003}/I_{104} 峰强比越来越大, 表明阳离子混排程度越来越小, 可以说, 铝离子的掺杂, 有效地抑制了阳离子的混排, 防止 Ni^{2+} 占据锂位, 以致充放电时离子半径发生改变导致层状结构坍塌, Li^+ 通道被堵塞^[4]。从表 1 可看出, 随着 Al^{3+} 掺杂量的适量增加, 反映金属原子层间距离的晶胞参数 a 值不断减小, 这是因为 Al^{3+} 半径 (53.5 pm) 小于 Ni^{2+} 半径 (70 pm), 随着 Al^{3+} 替代 Ni^{2+} 数量的增加, 层间的距离逐渐缩小。但是 a 值的减小并没有导致表征层状结构完整性的 c/a 值减小。通常人们认为 c/a 的比值大于 4.96 时, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 具有良好的层状结构和较好的循环性能^[15-16]。所有样品 c/a 值都大于 4.96, 且掺杂 Al^{3+} 的样品 c/a 值都大于未掺杂的 4.97。这再次表明掺杂 Al^{3+} 后的样品具有更稳定的层状结构。由此可见, 铝离子的掺杂可以起到稳定晶体结构的作用, 提高了晶体材料阳离子排列的有序程度。

2.2 充放电性能分析

图 2 给出了 $\text{LiNi}_{0.33-x}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) 样品在室温下 0.12C (20 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) 的首次充放电曲线。由图可以看出, $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 首次放电比容量高达 195 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 而掺后样品的初始放电比容量有所降低, 分别为 185.1 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ($x=0.01$), 180 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ($x=0.02$) 和 172 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ($x=0.04$)。初始放电比容量随着掺杂量的增加而下降, 这与正极材料中参与电化学反应活性物质的减少有关^[17], 因为 Al^{3+} 在充放电前后价态保持不变, 不参

与氧化还原反应, 用惰性 Al^{3+} 替代具有化学活性的 Ni^{2+} , 使得电极材料中参与氧化还原反应的活性物质相对减少。

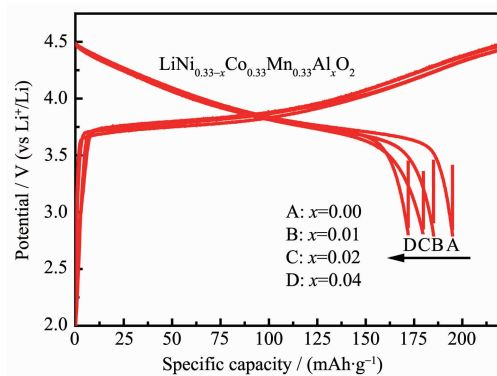
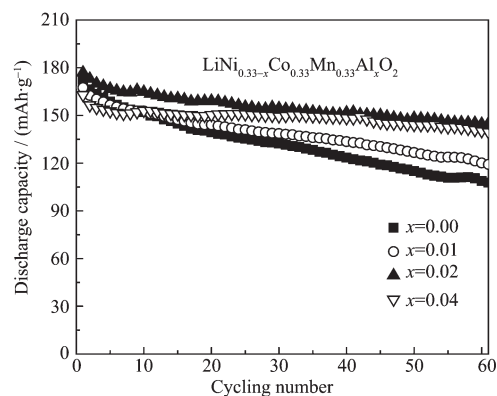


图2 样品的首次充放电曲线

Fig.2 First cycle charge-discharge curves of the samples at 0.12C

图 3 为 $\text{LiNi}_{0.33-x}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) 样品的室温充放电循环特性曲线, 充放电倍率为 1C (160 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), 电压范围 2.8~4.5 V。从图中可以发现, 在 4.5 V 高压下以 1C 倍率充放电时, 4 个样品的首次放电比容量分别为 172.3, 167.5, 176.9 和 162.9 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。 $\text{LiNi}_{0.31}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 在 1C 充

图3 $\text{LiNi}_{0.33-x}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) 样品在 1C 下的电化学循环寿命图 (2.8~4.5 V)Fig.3 Cycle performance of $\text{LiNi}_{0.33-x}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) at 1C rate in the potential range between 2.8 and 4.5 V (vs Li^+/Li)

放电下放电容量最大。这可能是由于在大电流充放电下,掺杂适量的铝离子,减少 Ni^{2+} 占据 Li^+ 层概率,使得阳离子无序度降低,易于锂离子脱嵌和插入。经过 60 次循环以后,4 个样品的放电比容量分别降到了 108.7, 120.1, 144.6 和 140.1 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率分别为 63%, 72%, 82% 和 86%。总体而言 $\text{LiNi}_{0.31}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 电化学性能最佳。其原因归结为 3 点: 之一、在高压(4.5 V)下,电解液的分解将导致循环性能变差^[18], 铝离子在高电压充放电下价态维持不变,起到了“骨架”作用,维持了材料的层状结构,因此适当增加 Al^{3+} 掺杂量能显著改善材料在高压下的循环性能。之二、Sun 等^[19-21]研究表明, Al-O 键能 $>$ Ni-O 键能,随着铝离子掺杂量的进一步增加,材料的层状结构将趋于更加稳定。之三、样品 XRD 分析表明, 铝离子对部分 2 价镍离子的替代,降低了阳离子的无序度,使得层状结构在锂离子的脱嵌过程中不容易坍塌,从而提高了材料的循环性能。因此, $\text{LiNi}_{0.31}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 正极材料具有最佳的电化学性能。

2.3 循环伏安分析(CV)

图 4(A)~(D)分别给出了扫描速率为 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 、扫描范围 2.5~4.8 V 下以锂片为负极、 $\text{LiNi}_{0.33-x}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) 为正极组成的模拟半电池的前 3 次的循环伏安曲线。从图中可以看到, A、B、C、D 曲线上都有 2 对明显的氧化还原峰。研究表明, 3.9 V 附近的氧化还原峰对应于 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 电对的氧化还原反应, 而 4.4 V 左右出现的弱氧化还原峰则对应着 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 电对反应^[22]。4 幅图在 3 V 的区间均无明显氧化还原峰, 这表明锰离子未发生氧化还原变化, 始终保持 +4 价态^[23]。4.8 V 附近的峰可能源于是由于电解液的分解^[24]。由图中可知, 掺杂铝离子后的样品在 3.9 V 附近的首次氧化还原峰的峰电流有所减少, 表明掺杂后样品初始放电比容量有所下降, 这与首次充放电曲线得出结论一致。初始放电比容量的下降可能是由于 Al^{3+} 部分替代了活性元素 Ni^{2+} 。表 2 给出了样品的极化情况。由表 2 可知, 未掺杂的样品 A 的 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 电对氧化还原电位差 0.54 V, 而样品 B、C 和 D 的 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 电对氧化还

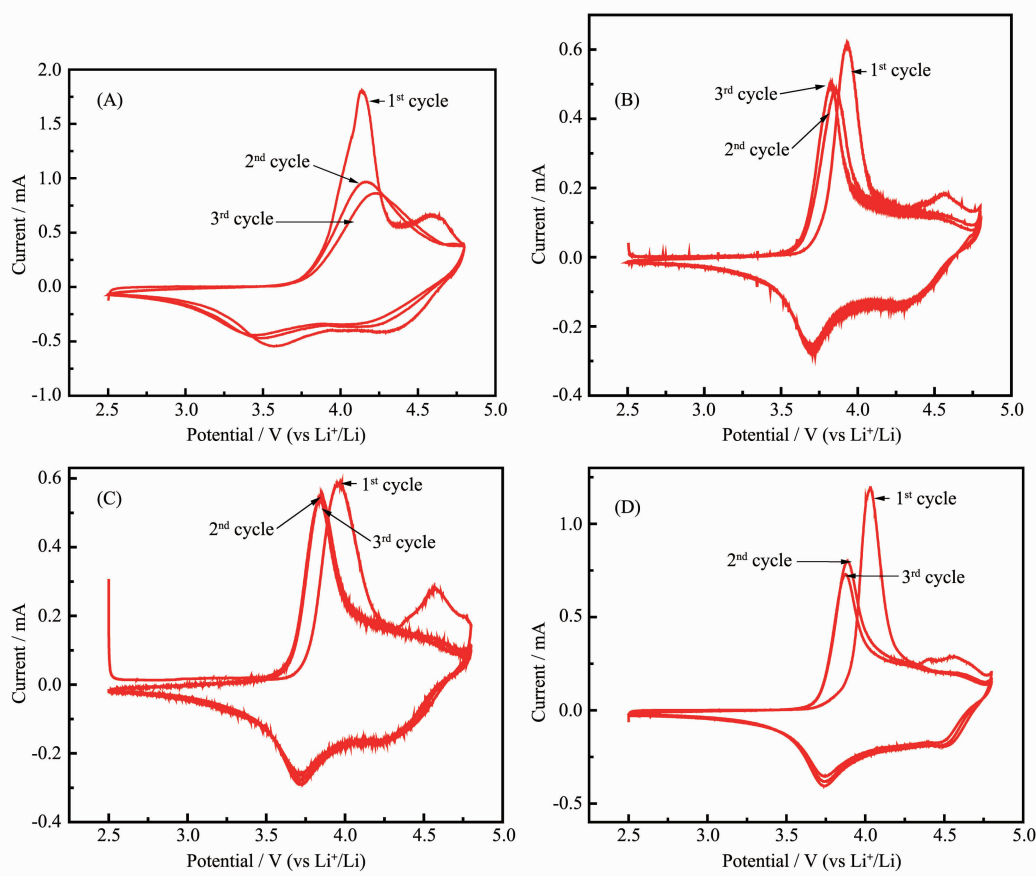


图 4 $\text{LiNi}_{0.33-x}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Al}_x\text{O}_2$ 的循环伏安曲线, 扫描速率为 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Fig.4 Cyclic voltammogram of $\text{LiNi}_{0.33-x}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Al}_x\text{O}_2$ at a scan rate of $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ in the voltage range of 2.5~4.8 V

表 2 各样品的 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 电对氧化还原电位差值表

Table 2 Values of potential different of CV peaks for samples which correspond to the $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$

Sample ($\text{LiNi}_{0.33-x}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Al}_x\text{O}_2$)	$x=0.00$	$x=0.01$	$x=0.02$	$x=0.04$
1 st cycle	0.54 V	0.21 V	0.25 V	0.29 V
2 nd cycle	0.67 V	0.15 V	0.13 V	0.14 V
3 rd cycle	0.65 V	0.14 V	0.13 V	0.13 V

原电位差分别为 0.21 V、0.25 V 和 0.29 V。氧化峰和还原峰的峰间距的减小,表明铝离子掺杂使样品的极化程度减少,循环可逆性得到了较大提高^[25]。从图中还可以看出,虽然样品 B 首次 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 电对氧化还原电位差较小,但是从第 2 次循环开始,样品 C 的 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 电对氧化还原电位差缩小到 0.13 V,小于样品 B 的 0.15 V。而且随着循环次数的增加,样品 A 氧化还原峰的峰间距越来越大,只有样品 C 氧化还原峰的峰值电流和电位基本没有发生变化。这表明 Li^+ 在样品 C 脱出/插入的可逆性最好^[26],Al 掺杂量为 0.02 的样品 C 的具有最佳循环性能。

2.4 交流阻抗分析(EIS)

交流阻抗分析是一种识别锂离子在电极中插入插出的基本研究方法^[3,27]。图 5(a)~(c)分别给出了 $\text{LiNi}_{0.33-x}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) 在未充放电前、首次在 1C 电流下充电到 4.5 V 和在 1C 充放电倍率下循环 80 次后的的交流阻抗图谱及相应的等效电路图。等效电路中, R_s 表示电解液的总电阻,即欧姆电阻, C_f 代表 SEI 膜电容; R_f 代表 SEI 钝化膜膜电阻; C_d 代表双电层电容; R_{ct} 表示电荷传递极化电阻,即电化学阻抗, W 代表扩散阻抗^[28]。在图 5(a)中,未充放电前的模拟电池交流阻抗图由一个高频区压缩半圆和低频区一条斜线组成。在高频区的压缩半圆表征电极-电解液界面上锂离子吸附形成的表面膜阻抗^[29],在低频区的一条斜率为 45° 的

直线反映的是锂离子在固体电极材料中的扩散能力,即 Warburg 阻抗^[30]。对图 5(a)中的交流阻抗谱数据采用 Zsimp Win 进行图谱模拟解析,表征电化学阻抗的 R_{ct} 分别为: $151.3\ \Omega$ ($x=0.02$) $< 356.2\ \Omega$ ($x=0.01$) $< 815.1\ \Omega$ ($x=0.00$) $< 1\ 006\ \Omega$ ($x=0.04$)。这表明掺杂后样品的电化学阻抗明显减小,而且随着掺杂量的适当增加,电荷在电极界面间转移越来越容易,整个电池内部阻抗越来越小。

图 5(b)所示为样品首次 4.5 V 充电态时的交流阻抗谱和相应的等效电路图。图中高频区较小的压缩半圆对应于电极材料表面膜阻抗,中频区较大的压缩半圆对应于电荷传递阻抗,低频区近 45° 直线对应于锂离子扩散阻抗。从图中可以看出:(一) 前 3 个样品($x=0.00, 0.01, 0.02$)首次充电后的高频区压缩半圆大小变化并不明显,但 $\text{LiNi}_{0.29}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ 变化较大,这可能是由于在高压下,掺杂较多 Al^{3+} 将有利于 SEI 钝化膜形成。(二) 4 个样品的中频区压缩半圆变化较大,电荷传递阻抗分别为 $12.08\ \Omega$ ($x=0.02$) $< 23.87\ \Omega$ ($x=0.01$) $< 27.28\ \Omega$ ($x=0.00$) $< 94.75\ \Omega$ ($x=0.04$)。和未活化的模拟电池一样,随着 Al^{3+} 掺杂量的适量增加,电化学阻抗 R_{ct} 阻值越来越小。这表明在高压下,随着 Al^{3+} 掺杂量的适量增加,电荷转移越来越容易。因此 $\text{LiNi}_{0.31}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 在 1C 充放电下的充放电比容量最高,这与前面充放电性能分析结果吻合。

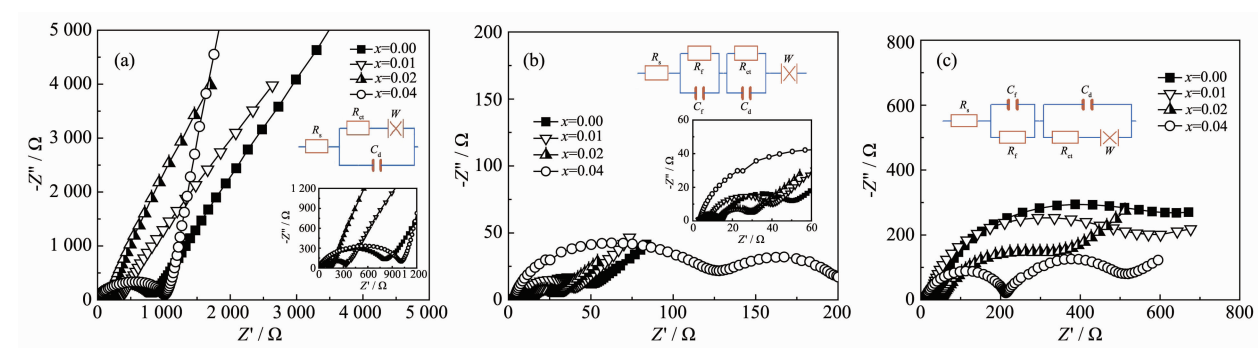


图 5 不同状态 $\text{LiNi}_{0.33-x}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) 电极材料的 Nyquist 图及等效电路图

Fig.5 Nyquist plots and equivalent circuit of $\text{LiNi}_{0.33-x}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($x=0.01, 0.02, 0.04$) electrode materials at (a) pristine state, (b) first charged state (to 4.5 V) and (c) after 80 cycles charged state (to 4.5 V)

图 5(c)给出了样品经历 1C 充放电倍率循环 80 次后的的交流阻抗谱和相应的等效电路图,开路电压为 4.5 V。拟合发现,相比于充放电前的样品,80 次循环后的样品的 SEI 钝化膜电阻变化不大,但电化学反应阻抗 R_{ct} 有了较大变化,分别为 671.8 Ω ($x=0.00$)、487.6 Ω ($x=0.01$)、363.9 Ω ($x=0.02$) 和 215.7 Ω ($x=0.04$)。明显可以看出,掺杂后电化学反应阻抗增加量减小,这表明了 Al^{3+} 的掺杂,有效抑制了在高压循环过程中电荷转移阻抗的增加,因此材料的循环稳定性得到了明显的改善。

3 结 论

以柠檬酸为螯合剂的快速湿化学法成功制备了铝掺杂三元层状 $LiNi_{0.33-x}Mn_{0.33}Co_{0.33}Al_xO_2$ ($x=0.00, 0.01, 0.02, 0.04$) 正极材料。XRD 表明 Al^{3+} 的掺杂能提高材料的层状结构完整性和降低阳离子的混排度。电化学性能测试表明, Al^{3+} 掺杂虽然使得材料的初始放电比容量有所下降,但却改善了其高倍率充放电性能和充放电过程中的结构稳定性,同时, Al^{3+} 掺杂有效地提高了电荷在电极界面间转移,抑制了在高压循环过程中电荷转移阻抗的增加,提高了 Li^+ 在脱出/插入的可逆性。其中, $LiNi_{0.31}Mn_{0.33}Co_{0.33}Al_{0.02}O_2$ 表现出最佳循环性能和倍率放电性能。

参考文献:

- [1] Tarascon J M, Armand M. *Nature*, **2001**, **414**:359-367
- [2] Ohzuku T, Makimura Y. *Chem. Lett.*, **2001**, **7**:642-643
- [3] Shaju K M, Subba R G V, Chowdari B V R. *Electrochim. Acta*, **2002**, **48**:145-151
- [4] Kim J M, Chung H T. *Electrochim. Acta*, **2004**, **49**:937-944
- [5] Lee M H, Kang Y J, Myung S T. *Electrochim. Acta*, **2004**, **50**:939-948
- [6] WEI Ni-Ni(韦旒妮), LAI Qiong-Yu(赖琼钰), GAO Yuan(高媛), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**, **21**(7):999-1003
- [7] Park S H, Yoon C S, Kang S G, et al. *Electrochim. Acta*, **2004**, **49**(4):557-563
- [8] Santhanam R, Rambabu B. *J. Power Sources*, **2010**, **195**(13):4313-4317
- [9] Liu D T, Wang Z H, Chen L Q. *Electrochim. Acta*, **2006**, **51**:4199-4203
- [10] Kim G H, Myung S T, Kim S H, et al. *Electrochim. Acta*, **2006**, **51**:2447-2453
- [11] Sang H P, Sung W O, Yang K S. *J. Power Sources*, **2005**, **146**(1/2):622-625
- [12] Ding Y H, Zhang P, Jiang Y. *J. Rare Earths*, **2007**, **25**:268-270
- [13] Wu F, Wang M, Su Y F, et al. *J. Power Sources*, **2010**, **195**:2900-2904
- [14] Gao Y, Yakovleva M. *US Patent*, 6277521B1. 2001.
- [15] Cho J, Kim G, Lim H S. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, **146**(10):3571-3576
- [16] Ngala J K, Chernova N A, Ma M, et al. *J. Mater. Chem.*, **2004**, **14**(2):214-220
- [17] ZHANG Ping(杨平), ZHANG Chuan-Fu(张传福), DAI Xi(戴曦), et al. *Chin. J. Nonferr. Metals. (Zhongguo Youse Jinshu Xuebao)*, **2009**, **19**:101-107
- [18] WEN Jian-Wu(温建武), TENG Yuan-Cheng(滕元成), LI Xiang-Yu(李香玉), et al. *Electr. Compon. Mater. (Dianzi Yuanjian Yu Cailiao)*, **2009**, **28**(12):30-32
- [19] Park S H, Sun Y K. *J. Power Sources*, **2003**, **161**:119-121
- [20] Xu C Q, Tian Y W, Zhai Y C, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2006**, **98**:532-538
- [21] Song D, Ikuta H, Uchida T, et al. *Solid State Ionics.*, **1999**, **117**:151-157
- [22] Yabuuchi N, Ohzuku T. *J. Power Sources*, **2003**, **119**:121-171-176
- [23] Kang S H, Amine K. *J. Power Sources*, **2003**, **119**:150-155
- [24] Xia H, Tang S B, Lua L. *J. Alloys Compd.*, **2008**, **449**:296-299
- [25] 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
- [26] Amatucci G G, Tarascon J M, Klein L C. *Solid State Ionics*, **1996**, **83**:167-173
- [27] Levi M D, Gamolsky K, Aurbach D, et al. *Electrochim. Acta*, **2000**, **45**:1781-1789
- [28] 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
- [29] SU Ji-Tao(苏继桃). *Thesis for the Doctorate of Central South University* (中南大学博士论文). **2007**.
- [30] Wu X M, Li X H, Wang Z, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2004**, **83**:78-81