

Zr 掺杂对正极材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 的电化学性能影响

谭潮溥¹ 黄殿华² 骆宏钧² 杜 柯^{*,1} 曹雁冰¹ 胡国荣¹

(¹ 中南大学冶金与环境学院, 长沙 410083)

(² 广州锂宝新材料有限公司, 广州 510800)

摘要: 通过控制结晶法制备类球形 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{Zr}_{0.02}(\text{OH})_2$ 前驱体, 与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 均匀混合后, 在 750 °C 下于氧气中进行高温焙烧, 最终合成正极材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$ 。扫描电子显微镜(SEM)结果显示前驱体及正极材料具有良好的形貌; X 射线衍射(XRD)表明材料具有规整的六方单相层状 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构; 能谱仪(EDXS)分析表明 Zr 元素在材料颗粒内部呈均匀分布。合成的 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_2$ 正极材料具有良好的电化学性能, 在 25 °C, 2.8~4.3 V 充放电条件下, 0.2C 首次放电比容量为 221.5 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 充放电效率 90.3%, 2C 倍率充放电条件下容量仍达到 192.7 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 100 周循环后的容量保持率为 92.2%。在 55 °C, 2.8~4.3 V 的高温充放电条件下, 该材料的 0.2C 首次放电比容量可达 236.2 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 2C 充放电倍率下循环 100 周容量保持率为 85.1%。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 共沉淀; 锆掺杂

中图分类号: O646

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)04-0647-08

DOI: 10.11862/CJIC.2018.091

Effects of Zirconium Substitution on Electrochemical Performance of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ for Lithium-Ion Batteries

TAN Chao-Pu¹ HUANG Dian-Hua² LUO Hong-Jun² DU Ke^{*,1} CAO Yan-Bing¹ HU Guo-Rong¹

(¹School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

(²Guangzhou Libode New Materials Co., Ltd., Guangzhou 510800, China)

Abstract: Spherical precursor $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{Zr}_{0.02}(\text{OH})_2$ was obtained by controlled crystallization method. A uniform mixture of $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{Zr}_{0.02}(\text{OH})_2$ and $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ was sintered under 750 °C in O_2 atmosphere to synthesize layered $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$ cathode material. SEM images show that the precursor and cathode material have well morphology. XRD patterns show that the product possesses a well-layered $\alpha\text{-NaFeO}_2$ structure. EDXS images show the Zr element in the material is distributed evenly. The cells with the material as cathode display excellent electrochemical performance: an initial discharge capacity of 221.5 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at 0.2C between 2.8 and 4.3 V with an initial coulombic efficiency of 90.3%, a discharge capacity of 192.7 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at 2C and a capacity retention rate of 92.2% after 100 cycles at 25 °C. As the temperature raised to 55 °C, the discharge capacity was 236.2 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at 0.2C in 2.8~4.3 V, and retained a capacity retention rate of 85.1% after 100 cycles at 2C.

Keywords: lithium-ion battery; cathode material; co-precipitation; zirconium substitution

收稿日期: 2017-09-27。收修改稿日期: 2018-01-23。

国家自然科学基金(No.51602352)资助项目。

*通信联系人。E-mail: csutcp@163.com

0 引言

锂离子电池正极材料正朝着高容量、低成本和高安全性能的方向发展^[1-4],目前商业化的锂离子电池正极材料仍以 LiCoO_2 为主,具有层状六方 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构的 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) 较 LiCoO_2 具有高容量和低成本的优势,因此被认为是 LiCoO_2 最具竞争力的替代材料^[5-8]。 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) 系列材料中,容量随 Ni 含量的增加而升高^[9],但过多的镍含量会加剧晶体结构中的 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排,导致材料循环性能及安全性能的恶化^[10]。因此,提高富镍正极材料的循环稳定性和热稳定性是推动其市场化应用的关键。目前主要有通过表面包覆、体相掺杂等手段来提高富镍材料的结构稳定性。

其中,研究人员通过表面包覆如 ZrO_2 ^[11]、 SiO_2 ^[12]、 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ^[13] 等化合物,掺杂 Al ^[14-15]、 Mg ^[16-17] 和 Ti ^[18-19] 等元素来提升富镍三元材料的表面稳定性或层状结构稳定性,可以实现正极材料循环稳定性及热稳定性的提升。其中体相掺杂因工艺简单及效果显著的优势大量应用于商业化生产。Duan 等^[14]研究表明,用部分 Al 替代 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 中的 Co,可减轻阳离子的混排程度,增强结构的稳定性,从而提高材料的循环性能及安全性能。Woo 等^[20]对 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 材料进行了 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 的单独掺杂及复合掺杂,根据吉布斯自由能方程,在 298 K 温度下 Al、Mg、Ni 和 Mn 元素与 O 的结合力大小依次为 $\text{Al}^{3+} > \text{Mn}^{3+} > \text{O} > \text{Mg}^{2+} > \text{O} > \text{Ni}^{3+} > \text{O}$, 因此 Al 的掺入更能够提高材料的结构稳定性。Zhou 等^[21]合成的 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.07}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 正极材料在 2.8~4.3 V 下,室温环境中首次放电容量达到 $236 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (0.1C),1C 充放电倍率循环 100 次后容量保持率为 93.2%,体现出较高的能量密度,但其热稳定性仍然较差,热分解的温度约为 200 °C,仍然达不到动力电池对材料安全性能的应用要求。因此,阳离子掺杂可以起到提升 M-O 键键能的作用,从而进一步稳定材料的层状结构,确保材料在长循环中的稳定性。

相比 Al^{3+} (离子半径 0.057 nm), Zr^{4+} 的具有更大的离子半径 (0.072 nm),同时,具有更强键能的 Zr-O 键可进一步提升材料的层状结构稳定性。Lin^[22] 等通过掺 Zr 合成 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1-x/3}\text{Zr}_{x/3}]\text{O}_2$ 研究表明 Zr 的掺入引起晶格体积的增大,从而改善了材料的电化学性能。本文通过共沉淀法在前驱体合成阶段实现 Zr 元素在材料中的均匀分布,通过与未掺杂的样品

对比研究 Zr 元素的掺入对材料电化学性能及热稳定的影响。

1 实验部分

1.1 样品制备

本实验采用控制结晶法在 $\text{NH}_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ 体系下合成 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02}(\text{OH})_2$ 前驱体。根据前驱体的配比设计,首先将 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($n_{\text{Ni}}:n_{\text{Co}}:n_{\text{Al}}:n_{\text{Zr}}=0.9:0.05:0.03:0.02$) 溶于去离子水中配制成 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液,共沉淀反应过程中,在氮气保护下将金属溶液以 $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度连续泵入 50 L 搅拌反应釜中,同时将 NaOH 溶液 ($4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和作为配位剂的氨水 ($4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 分别泵入反应釜,采用在线 pH 计实时监测反应釜内 pH 值并且将其稳定于 11.8 ± 0.1 ,反应釜采取夹套加热,保持反应体系 55 °C 恒温,搅拌速度 $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。进料结束后降低反应釜搅拌速度至 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,保持温度不变,使反应釜中物料陈化 4 h,之后将取出的氢氧化物粉末过滤、洗涤,并在 120 °C 下烘干 24 h 后过筛 (400 目) 得到目标前驱体。

将得到的 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02}(\text{OH})_2$ 前驱体与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (物质的量之比为 1.05:1) 均匀混合,将混合物首先在马弗炉中 500 °C 下焙烧 6 h,然后在 O_2 气氛保护的管式炉中于 750 °C 焙烧 12 h,升温的速度为 $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,经自然冷却后取出物料粉碎、过筛 (400 目) 最终得到 Zr 掺杂型 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$ 正极材料。未掺杂的样品 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 正极材料的合成同样按照上述共沉淀及固相烧结过程进行。

1.2 物化性能表征

采用日本 Rigaku, D/Max2500X 射线衍射仪对材料晶体结构进行分析,以 $\text{Cu K}\alpha$ 射线为辐射源, $\lambda=0.154 \text{ 05 nm}$,电压为 40 kV,电流为 80 mA,扫描范围 $2\theta=10^\circ \sim 80^\circ$,扫描速度为 $0.5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$;使用美国 FEI Quanta F250 型扫描电子显微镜 (SEM) 对材料的微观结构及形貌进行分析,工作电压为 30 kV;使用激光衍射分析仪 (Malvern-Mastersize2000, 英国) 来测定材料粉体的粒度分布;采用 X 射线能谱分析仪 (EDX, Shimadzu, EDX-720, 日本) 分析材料粉体颗粒的化学成分;采用北京钢铁研究院生产的 FZS4-4B 型振实密度测试仪对材料的振实密度进行测试。

1.3 电化学性能测试

将材料制成电极,进而组装成 CR2025 型扣式

电池对其进行电化学性能测试。按质量比 8:1:1 称取正极材料、PVDF(聚偏二氟乙烯)及导电碳,以 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂,于玛瑙研钵中将其充分混合并制成具有流动性的料浆,将料浆均匀的涂覆在表面平整的铝箔(厚度 14 μm)上后转移至 110 $^{\circ}\text{C}$ 的真空烘箱内,12 h 后取出干燥的极片冲压打孔得到直径 11 mm 的圆形极片,极片的膜密度为 3.5 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。在高纯氩气保护的手套箱内,以直径 15.4 mm、厚度 1.0 mm 的圆形金属锂片为负极,以上述极片为正极,以 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 LiPF_6 有机溶液(乙基甲基碳酸酯、碳酸乙烯酯、二甲基碳酸酯体积比为 1:1:1 的混合溶剂)为电解液,以多孔聚丙烯膜(Celgard 2400)为隔膜,进行扣式电池的组装。制作完成的电池经过 4 h 的静置后,使用 Land 电池测试系统对其进行电化学性能测试,充放电电压范围为 2.8~4.3 V,电流密度为 $1\text{C}=180\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$,测试环境为 25 $^{\circ}\text{C}$ 。采用美国 PerkinElmer 的 Model 2273A 型电化学工作站进行电池的交流阻抗测试(EIS),测试频率范围为 10 mHz~100 kHz,扰动电位为 5 mV。

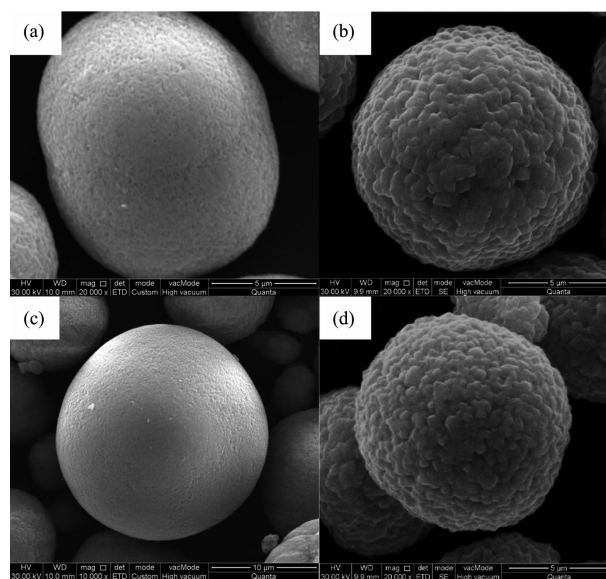
2 结果与讨论

如表 1 所示,通过 ICP 分析可知本实验制备的 Zr 掺杂型前驱体中 Ni、Co、Al 和 Zr 四种元素的总平均化学组分 $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Co}}:n_{\text{Al}}:n_{\text{Zr}}=0.901:0.049:0.031:0.019$,与设计配比接近,说明 Zr 元素在前驱体合成阶段与 Ni、Co 和 Al 三种元素实现了共沉淀。各个样品的前驱体及成品组分分析如表 1 所示,其测试结果与目标成分均接近一致,其中 Zr 掺杂型正极材料中 $n_{\text{Ni}}:n_{\text{Co}}:n_{\text{Al}}:n_{\text{Zr}}=0.901:0.050:0.029:0.020$,与材料的目标组分一致,其分子式可以写成 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$ 。

图 1 所示为 Zr 掺杂前驱体与未掺杂前驱体及其对应烧结成品的 SEM 图。如图 1(a),未掺杂前驱体 $(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05})(\text{OH})_2$ 颗粒由细针状的一次粒子团聚而成,其表面光滑且呈良好的球形形貌;与未掺杂的前驱体一致,前驱体 $(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02})(\text{OH})_2$ 颗

粒的形貌同样为球形,Zr 元素的引入并未引起前驱体颗粒形貌的明显变化,其一次粒子与未掺杂的样品相似,均为细针状(图 1(c)),说明在沉淀过程中没有异相形核现象,Ni、Co、Al 和 Zr 四种元素在前驱体颗粒中实现了共沉淀,其振实密度测试达到 2.03 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。如图 1(b,d)所示,经过高温固相烧结后,未掺杂型正极材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 与 Zr 掺杂型正极材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$ 分别保持了与前驱体颗粒一致的球形形貌及粒径尺寸($\sim 11\text{ }\mu\text{m}$),其球形颗粒由微米尺寸的一次颗粒聚集而成,因相似的化学组分及合成过程,两种样品具有尺寸接近的一次颗粒。

为了表征 Zr 掺杂型正极材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$ 颗粒内部的元素分布情况,我们对材料颗粒进行了切面处理并进行了 EDXS 面扫描。通过将少量正极材料粉末置于两块载玻片中间进行挤压的方式制得颗粒的切面样品并进行 SEM 表征(图 2(a))^[23],并通过 EDXS 扫描对样品中各主要元素进行表征,



$\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ (a), $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ (b),
 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02}(\text{OH})_2$ (c) and $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$ (d)

图 1 样品的 SEM 图

Fig.1 SEM images of samples

表 1 样品的化学成分设计与分析

Table 1 Chemical composition of the expected and observed samples

Chemical formula of the designated samples	Main elements ratio of the prepared samples as analyzed
$(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{Zr}_{0.02})(\text{OH})_2$	$n_{\text{Ni}}:n_{\text{Co}}:n_{\text{Al}}:n_{\text{Zr}}=0.901:0.049:0.031:0.019$
$(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05})(\text{OH})_2$	$n_{\text{Ni}}:n_{\text{Co}}:n_{\text{Al}}=0.902:0.049:0.049$
$\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$	$n_{\text{Ni}}:n_{\text{Co}}:n_{\text{Al}}:n_{\text{Zr}}=0.901:0.050:0.029:0.020$
$\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$	$n_{\text{Ni}}:n_{\text{Co}}:n_{\text{Al}}=0.901:0.048:0.051$

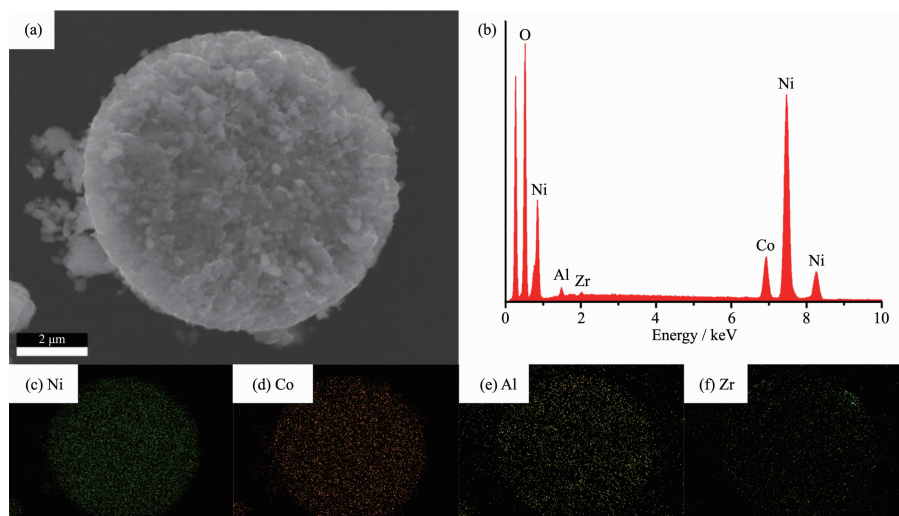


图 2 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_2$ 正极材料的切面 SEM 图(a)及 EDX 扫描图(b~f)

Fig.2 SEM image of the cross-section (a) and EDX images (b) of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$

如图 2(b), 测试结果显示在样品中有 Zr 元素的引入。图 2(c~f)所示为元素在颗粒内部的分布表征, Ni, Co, Al 和 Zr 四种元素在颗粒内部均匀分布, 表明在控制结晶法合成 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02}(\text{OH})_2$ 前驱体过程中, 几种金属元素在前驱体颗粒中实现了均匀的共沉淀, 并通过高温焙烧实现了在正极材料中的均匀分布, 结合 XRD 图中材料特征峰的分析, 进一步确认了 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$ 固溶体的形成。

图 3(a, b)为未掺杂前驱体 $(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05})(\text{OH})_2$ 与 Zr 掺杂型前驱体 $(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02})(\text{OH})_2$ 的 XRD 图, 如图所示, 这 2 种前驱体的特征衍射峰基本一

致且无杂峰存在, 具有典型的六方层状结构特性, 表明 Zr 元素的引入并未导致其它杂相的生成。图 3 (c, d) 分别是固相烧结后正极材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$ 与 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 的 XRD 图, 从图中可以看出, 两种材料的(006)/(102)的特征分裂峰及(008)/(110)的特征分裂峰均比较明显, 表明 Zr^{4+} 成功地掺入到了晶格中, 并没有单独沉淀形成晶核, 且并无明显杂峰, 晶格类型接近于镍酸锂, 都属于空间群为 $R\bar{3}m$ 的典型六方 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状结构^[19]。表 2 为 2 种正极材料的晶格参数对比, 从表中可以看出, 经过 Zr^{4+} 掺杂后的正极材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$

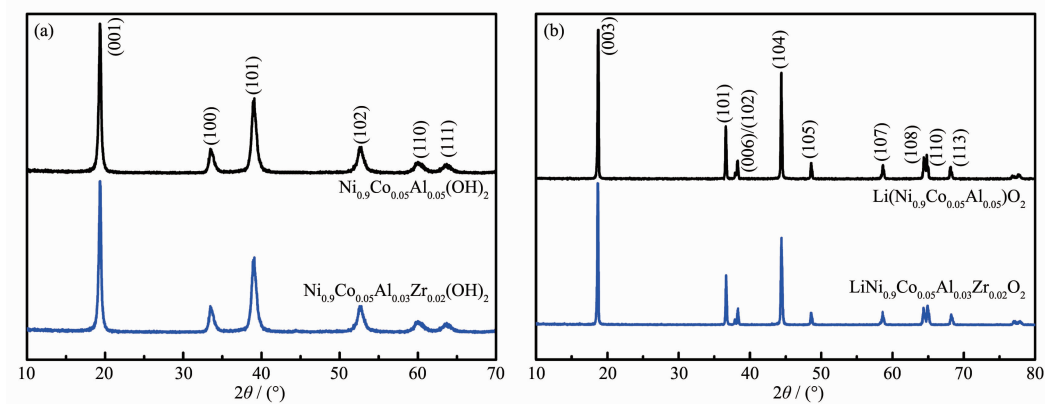


图 3 前驱体(a)和正极材料(b)的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of the precursors (a) and cathode materials (b)

表 2 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 和 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$ 的晶格参数

Table 2 Lattice parameters of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ and $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$

Samples	a / nm	c / nm	c / a	$I_{(003)} / I_{(104)}$
$\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$	0.287 2	1.417 3	4.935	1.586
$\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$	0.287 6	1.419 6	4.936	1.617

$\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$ 的 c/a 值及 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 值均较高。层状镍基材料的 XRD 图中, $I_{(003)}/I_{(104)}$ 为 (003) 和 (104) 峰的强度比值, 通常用于反映材料的阳离子混排程度, $I_{(003)}/I_{(104)}$ 值和晶格常数 c/a 值越大阳离子混排程度越低^[24-25]。阳离子混排是镍基锂离子电池正极材料在充放电过程中结构不稳定、循环性能和安全性能差的主要因素之一。因此, 相比未掺杂的正极材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$, Zr 掺杂型正极材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$ 具有更少的阳离子混排和更规则的层状结构, 有利于提高其电化学性能。

在常温 25 °C、2.8~4.3 V 电压范围及充放电倍率均为 0.2C 的测试条件下, 未掺杂型正极材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 与 Zr 掺杂型正极材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$ 的充放电曲线如图 4(a) 所示, 未掺杂型 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 材料为 $218.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 掺杂型 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$ 材料为 $220.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。当测试温度上升至 55 °C 时, 未掺杂型正极材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$

与 Zr 掺杂型正极材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$ 的 0.2C 首次放电比容量分别为 233.8 和 $235.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (图 4(b))。由于化学组成类似, 2 种材料的 0.2C 放电比容量比较接近, 这是由于非电化学活性的 Zr^{4+} 及 Al^{3+} 不参与氧化还原反应, 在材料的充放电过程中均不提供电子, 因此 Zr^{4+} 对 Al^{3+} 的部分取代并不影响材料的容量发挥。

图 5 为 2C 充放电倍率 ($360 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$), 常温 25 °C 和高温 55 °C 条件下, 正极材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 和 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$ 的循环曲线。常温 25 °C 下, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 的首次放电比容量为 $190.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 100 次保持率为 86.9% ($165.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$); Zr 掺杂型正极材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$ 的首次放电比容量为 $192.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 100 次循环后保持 92.2% ($177.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) (图 5(a))。可见, Zr 掺杂型正极材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$ 具有更好的循环稳定性, 说明材料的晶体结构稳定性更好。研究表明,

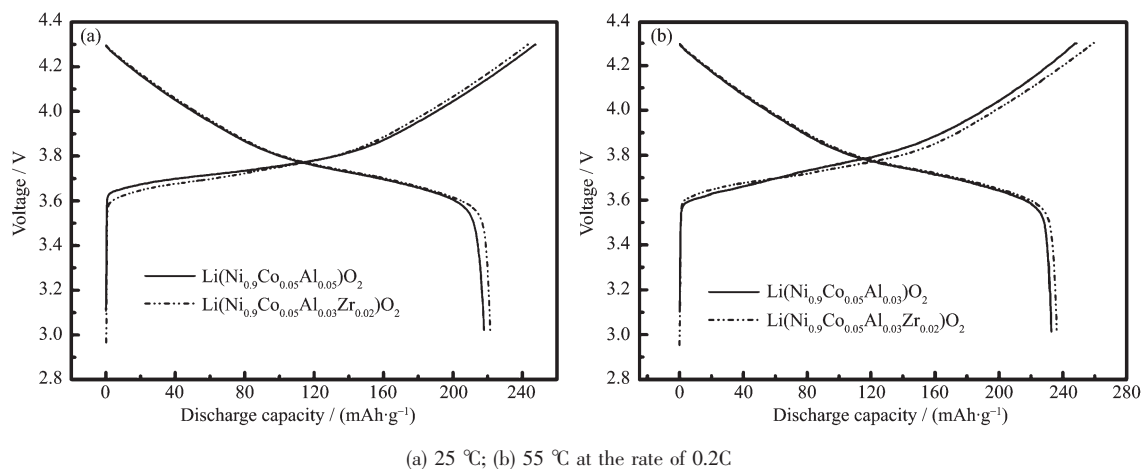
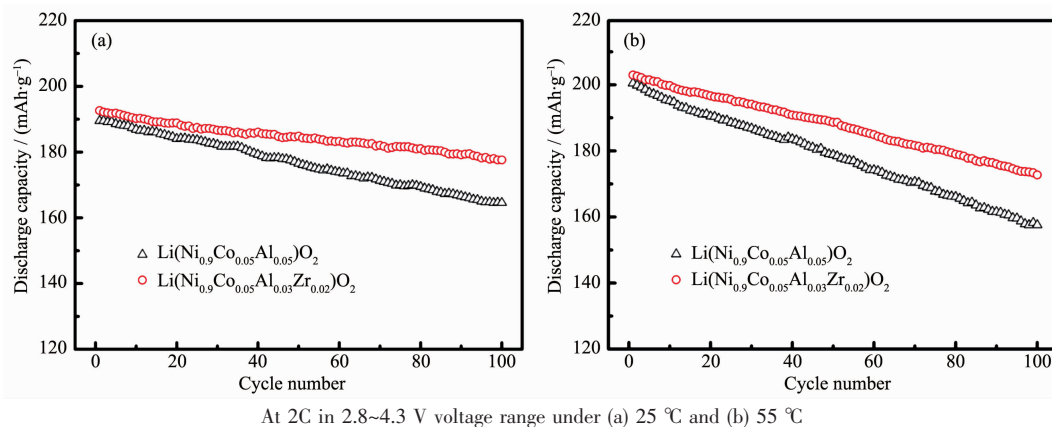


图 4 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 和 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$ 的充放电曲线

Fig.4 Charge-discharge curves of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ and $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$



At 2C in 2.8~4.3 V voltage range under (a) 25 °C and (b) 55 °C

图 5 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 和 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$ 的循环曲线

Fig.5 Cyclic performance of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ and $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$ cells

Zr^{4+} 的掺杂可以抑制在充放电过程中电池体系因 Li^+ 的过渡嵌入或者脱出而导致的相变, 从而保持晶格完整的二维性, 减小了电池的极化, 同时在循环过程中, Zr-O 键较强的键能使得电极材料的六方晶型结构更加稳定^[22]。在高温条件下, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$ 的循环稳定性优势表现得更加明显, 其首次放电比容量为 $202.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 100 次循环后保持 85.1% ($172.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$); 而对应的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 循环 100 次后只保持首次放电比容量 ($200.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 的 78.6% ($157.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) (图 5(b))。由此可以看出, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$ 即使在较高温度下仍然能保持较好的循环性能, 结合图 2 中对材料 XRD 图的分析, 进一步证明了 Zr 元素的掺杂可以提高材料的晶体结构稳定性。

采用电化学交流阻抗测试(EIS)来分析锂离子电池内部 Li^+ 的脱出和嵌入动力学过程。图 6(a) 为 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 和 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$ 正极材料初装电池静置 4 h 后, 在常温下由 EIS 分析而得的 Nyquist 图及对应的等效电路图; 6(b) 为电池在常温、2C 倍率下经过 100 次循环后的 Nyquist 图及其对应的等效电路图。交流阻抗图谱主要由高频区的近似半圆和低频区的直线两部分组成。高频区的阻

抗谱为一个较小半圆弧, 代表由于电解液和电极表面的极化反应形成的 SEI 膜阻抗 R_{sf} ; 中高频区的阻抗谱是一个较大的半圆弧, 代表电荷转移阻抗 R_{ct} ; 低频区的斜线表示在 Li^+ 固相材料中的扩散时所引起的 Warburg 阻抗 Z_{w} ^[26]。常相位角元件(CPE1 和 CPE2)代替电容元件。 R_{s} 代表电解液和电池组件的欧姆电阻; 对于未循环电极材料, 只有一个较大的半圆弧, 其与实轴的交点值即可被看作电荷转移阻抗 R_{ct} ^[27]。可以看出, 随着循环过程的逐步进行, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 和 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$ 电池体系的 R_{sf} 值相差不大且增加幅度较小, 这是因为电解液主要充当 Li^+ 迁移和运输的介质, 当电池经几次循环活化后, 电解液体系趋于稳定。但是, 电池的电荷转移阻抗 R_{ct} 值却随着循环过程的进行而迅速增大。

表 3 为交流阻抗分析得到的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 和 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$ 的 R_{sf} 和 R_{ct} 值, 从表中可以看出, 无论是在循环之前还是在循环 100 次后, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$ 的界面阻抗 R_{sf} 都比 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 的小, 表明 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$ 材料更规则的层状结构有利于 Li^+ 在表面膜之间来回转移。随着充放电过程的进行, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$

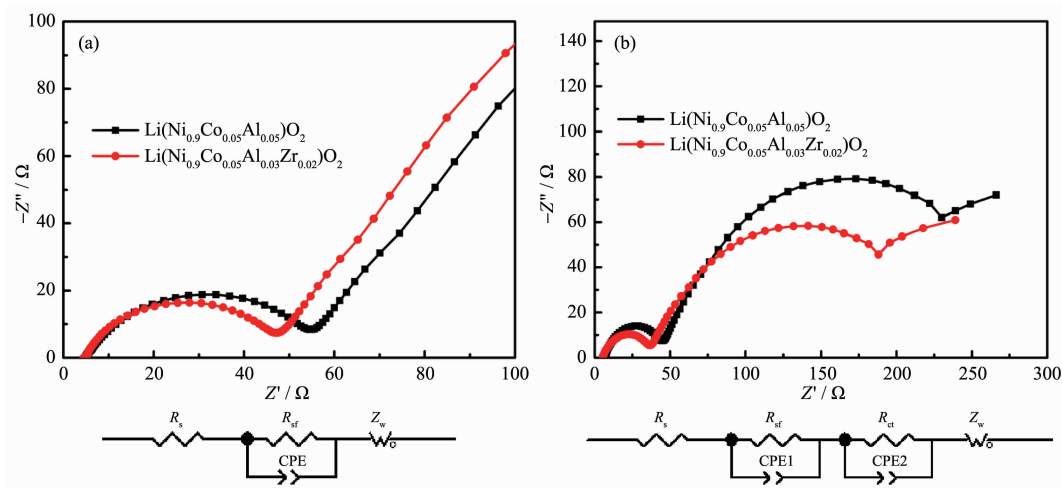


图 6 材料在循环前(a)和 100 次循环后(b)的 Nyquist 图及对应的等效电路模型

Fig.6 Nyquist plots of samples before cycle (a), after 100 cycles (b) at 2C and the Simplified equivalent circuits models relatively

表 3 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 和 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$ 材料的 R_{sf} 和 R_{ct} 值

Table 3 EIS parameters (R_{sf} and R_{ct}) of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ and $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$

Samples	R_{sf} / Ω	R_{ct} / Ω
$\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ (before cycle)	—	56.3
$\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$ (before cycle)	—	48.2
$\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ (after 100 cycles)	73.4	330.1
$\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$ (after 100 cycles)	54.9	274.8

电池体系在经历 100 次循环后, R_{ct} 值较低, 为 274.8Ω 。这主要是因为具有更大离子半径的 Zr^{4+} 取代了 Al^{3+} , 从而减小了 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排, 提高了材料层状结构的稳定性, 使得电池体系经过较长的循环后, 锂离子和电子仍能较快的在材料的表面层传递, 降低了电荷转移阻抗。

图 7 显示了 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 和 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$ 电极在充电状态下 (4.3 V) 的 DSC 曲线, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 在 200°C 附近开始分解, 在 221.8°C 显示出较大的放热峰, 反应释放出 $2867 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 的热量。相比之下, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$ 的热稳定性较好, DSC 曲线显示, 其放热峰出现在 237.8°C , 且放热量减少, 所产生的热量约为 $2632 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。据文献报道, 当充电至 4.3 V 时, 初始状态下富镍材料中的 Ni^{3+} 大部分被氧化为 Ni^{4+} , 同时, 脱锂状态下的 Li_xNiO_2 ($0 \leq x \leq 0.5$) 极易被还原为 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$, 该过程伴随着氧气的释放, 因此放出了大量的热^[28]。 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$ 材料中 Zr-O 的键能较强, 抑制了氧从晶体结构中的释放, 从而使材料的热稳定性得以显著提升。

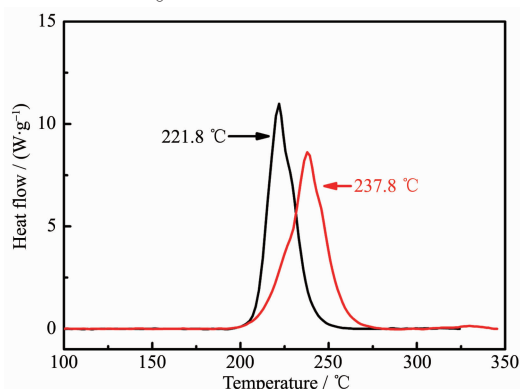


图 7 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 和 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$ 材料的 DSC 曲线

Fig.7 Differential scanning calorimetry (DSC) traces of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ and $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$

3 结 论

本实验通过控制结晶法成功合成了正极材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$, 与未掺杂的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 正极材料相比, 该材料具有良好的形貌及优异的电化学性能。对 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$ 材料颗粒切面进行的元素 EDXS 面扫描图显示, Zr 元素在颗粒内部均匀分布, ICP 测试材料组分与设计一致。Zr 元素的引入增强了材料的结构稳定性, 从而提升了材料在常温及高温下的循环性能。在 2.8~4.3 V 电

压范围内, 2C 充放电倍率下, 首次放电比容量为 $202.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (55°C), 100 循环次后容量保持率达 85.1%, 而 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 的放电比容量则衰减幅度很大, 55°C 下循环 100 次后容量保持率仅有 78.6%。交流阻抗测试结果说明 Zr 元素的掺杂减缓了电池体系的电荷转移阻抗 R_{ct} 值的增大速率。DSC 测试表明在充电状态下, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_2$ 的热稳定性相比 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 材料明显改善。具有较强键能的 Zr-O 键的存在抑制了循环过程中材料电荷转移阻抗的增加及充电状态下氧的释放, 从而体现出优异的电化学稳定性。

参考文献:

- [1] Xu B, Qian D N, Wang Z Y, et al. *Cheminform*, **2013**, *44*(12): 51-65
- [2] Scrosati B, Garche J. *J. Power Sources*, **2010**, *195*(9):2419-2430
- [3] WANG Ling(王玲), GAO Peng-Zhao(高朋召), LI Dong-Yun(李冬云), et al. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐通报), **2013**, *32*(1):77-84
- [4] Fergus J W. *J. Power Sources*, **2010**, *195*(4):939-954
- [5] GU Yi-Jie(谷亦杰), WU Hui-Kang(吴惠康), MA Xiang-Yang(麻向阳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2006**, *22*(3):494-497
- [6] Du K, Hua C S, Tan C P, et al. *J. Power Sources*, **2014**, *263*(4):203-208
- [7] Jo M, Noh M, Oh P, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2014**, *4*(13): 13072-13078
- [8] HU Guo-Rong(胡国荣), LIU Qiang(刘强), DU Ke(杜柯), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**, *28*(6): 1171-1176
- [9] Wu F, Tian J, Su Y F, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, *7*(14):7702-7708
- [10] Majumder S B, Nieto S, Katiyar R S. *J. Power Sources*, **2006**, *154*(1):262-267
- [11] HUANG Ji-Chun(黄继春), MEI Lin(梅琳), MA Zheng(马峥), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**, *33*(7):1236-1242
- [12] Liang L W, Hu G R, Jiang F, et al. *J. Alloys Compd.*, **2016**, *657*:570-581
- [13] Lee D J, Scrosati B, Sun Y K. *J. Power Sources*, **2011**, *196*(18):7742-7746
- [14] Duan J G, Hu G R, Cao Y B, et al. *J. Power Sources*, **2016**, *326*(1):322-330
- [15] Chen C H, Liu J, Stoll M E, et al. *J. Power Sources*, **2004**, *128*

- (2):278-285
- [16]Kondo H, Takeuchi Y, Sasaki T, et al. *J. Power Sources*, **2007**,**174**(2):1131-1136
- [17]Huang B, Li X H, Wang Z X, et al. *Ceram. Int.*, **2014**,**40**(8):13223-13230
- [18]Mo Y, Li D, Chen Y, et al. *RSC Adv.*, **2016**,**6**(79):75293-75298
- [19]Xiang M W, Tao W, Wu J H, et al. *Ionics*, **2016**,**22**(7):1003-1009
- [20]Woo S W, Myung S T, Bang H, et al. *Electrochim. Acta*, **2009**,**54**(15):3851-3856
- [21]Zhou P F, Meng H J, Zhang Z, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2017**,**5**(6):2724-2731
- [22]Lin B, Wen Z Y, Gu Z H, et al. *J. Power Sources*, **2007**,**174**(2):544-547
- [23]PENG Mei-Xun(彭美勋), WANG Ling-Sen(王零森), SHEN Xiang-Qian(沈湘黔), et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报), **2003**,**13**(5):1130-1135
- [24]Kim K J, Jo Y N, Lee W J, et al. *J. Power Sources*, **2014**,**268**(3):349-355
- [25]Cho S W, Kim G O, Ju J H, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2012**,**47**(10):2830-2836
- [26]Tang S B, Lai M O, Lu L. *Mater. Chem. Phys.*, **2008**,**111**(1):149-153
- [27]Du K, Huang J L, Cao Y B, et al. *J. Alloys Compd.*, **2013**,**574**(27):377-382
- [28]Geder J, Hoster H E, Jossen A, et al. *J. Power Sources*, **2014**,**257**(3):286-292