

DOI: 10.13208/j.electrochem.130516

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(2): 116-120

Artical ID:1006-3471(2014)02-0116-05

Http://electrochem.xmu.edu.cn

掺铝富锂材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.543}\text{Co}_{0.078}\text{Ni}_{0.155}\text{Al}_{0.030}\text{O}_2$ 电极的电化学性能

金晓茜, 李益孝, 杨 勇, 王周成*

(厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 本文合成了掺铝富锂材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.543}\text{Co}_{0.078}\text{Ni}_{0.155}\text{Al}_{0.030}\text{O}_2$, 并使用扫描电镜(SEM)、粉末 X 射线衍射(XRD)、电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)和拉曼散射光谱(Raman)等观察表征富锂和掺铝富锂材料. 结果表明, 共沉淀法合成掺铝富锂材料, 具有 $R-3m$ 空间群结构, Al 元素进入晶格, 未单独成相. 电化学性能和非现场 XRD 测试结果表明, 4% (by mole) 掺铝富锂电极 100 周期循环容量保持率 83.7%, Al 元素掺杂有利于容量的释放, 增强了电极富锂材料的结构稳定性, 提高了循环性能.

关键词: 锂离子电池; 富锂材料; Al 掺杂; 循环性能

中图分类号: O646

文献标识码: A

富锂 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{Li}[\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}]\text{O}_2$ 材料具有高电压平台和高能量密度, 且其电极比容量超过 $250 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ [1-2], 引起人们的广泛关注. 然而, 该电极 $4.4 \sim 4.8 \text{ V}$ 高电位电化学活化的过程, 深度脱锂的同时伴随着晶格脱氧, 部分混合层的锂可迁入到锂层, 其部分八面体空位由体相的过渡金属元素通过协同作用被占据 [3]. Oishi 等 [4] 研究表明, 过充电 (4.4 V) 后, Ni 和 Co 可部分被还原, 且 Ni 迁入锂层, 使内部结构也发生变化.

金属离子掺杂是改善电极稳定性的有效方法. Al^{3+} 原子半径与 Mn^{4+} 离子半径接近, 易于掺杂, 且 Al—O 键有较高稳定性. 本文用 Al^{3+} 掺杂来稳定材料的结构, 以期改善电极的循环性能, 同时初探了掺铝材料的可能机理.

1 实 验

1.1 试剂与仪器

将 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 按摩尔比 56:16:8 溶于去离子水中. 滴加 $1.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液沉淀, 制得 $\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.2}(\text{OH})_2$ 前驱体. 将沉淀物进行抽滤、洗涤, 置于鼓风干燥箱烘干. 该前驱体与适量 Li_2CO_3 球磨 ($500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 3.5 h), 干燥得固体粉末. 该混合物置于马弗炉中 $900 \text{ }^\circ\text{C}$

煅烧 10 h , 自然降温至室温, 即得富锂产物 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{Li}(\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.4})\text{O}_2$, 标记为 a.

按上述摩尔比配制硫酸镍、硫酸锰、硫酸钴溶液, 又分别添入不同摩尔比的硫酸铝 ($0.02, 0.04, 0.06, 0.08$), 用适量的 $1.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液沉淀, 又加 2% (by mass) 的氨水沉淀得到前驱体. 洗涤、烘干后再加入锂源 Li_2CO_3 球磨混合, 烧结, 自然降至室温, 即得到掺铝富锂样品, $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{Li}(\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.4})_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ 相应标记为 b_1 、 b_2 、 b_3 和 b_4 .

1.2 电化学性能测试

充放电仪器为武汉蓝电公司生产的 CT2001A 充放电系统. 富锂材料的充放电范围为 $2.0 \sim 4.8 \text{ V}$, 测试过程中采用恒温仪控制温度为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

1.3 材料的物理表征

使用扫描电子显微镜 (LEO 1530, 德国) 观察样品形貌. 使用 X-射线衍射仪 (X'pert Pro, 荷兰 PANalytical B.V.) 表征样品. 使用激光拉曼光谱仪 (UV-Vis Raman System 1000, 英国 Renishaw 公司) 表征样品. 使用电感耦合等离子体发射光谱仪 (Optima 5300 DV, 美国 PerkinElmer) 进行 ICP 元素分析.

表 1 样品的 ICP 元素分析结果
Tab. 1 ICP elemental analysis results of samples

Sample	(Mn/M) _{exp}	(Co/M) _{exp}	(Ni/M) _{exp}	(Al/M) _{exp}
a. $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$	0.696	0.103	0.200	0
b ₁ . $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.552}\text{Co}_{0.079}\text{Ni}_{0.158}\text{Al}_{0.015}\text{O}_2$	0.700	0.100	0.200	0.0196
b ₂ . $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.543}\text{Co}_{0.078}\text{Ni}_{0.155}\text{Al}_{0.030}\text{O}_2$	0.698	0.101	0.201	0.0381
b ₃ . $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.536}\text{Co}_{0.077}\text{Ni}_{0.153}\text{Al}_{0.043}\text{O}_2$	0.699	0.102	0.199	0.0572
b ₄ . $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.529}\text{Co}_{0.076}\text{Ni}_{0.151}\text{Al}_{0.055}\text{O}_2$	0.695	0.103	0.202	0.0735

Note: M refers to the total amount of transition metals including Mn, Ni and Co in a smaple

2 结果与讨论

2.1 粉末样品的表征

表 1 为掺铝样品的电感耦合等离子体原子发射光谱 ICP-AES 元素分析值, 结果表明合成样品的元素含量与理论配比值相近.

图 1 为富锂材料和掺铝富锂样品的扫描电镜照片. 从图 1 可以看出, 样品颗粒比较均匀, 表面光滑平整, 一次颗粒粒径约 200 nm. 掺铝前后颗粒大小基本没有变化, 表面形貌相似, 可能铝元素已进入了晶格, 未单独成相.

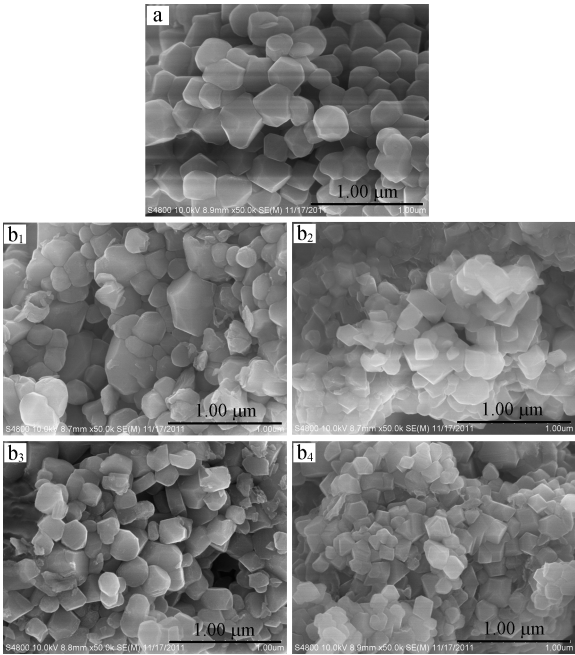


图 1 a、b₁、b₂、b₃ 和 b₄ 样品的 SEM 照片
Fig. 1 SEM images of a, b₁, b₂, b₃ and b₄ samples

图 2 为掺铝富锂材料体系样品的 XRD 谱. 由图 2 可知, 富锂材料属六方晶系 ($R\text{-}3m$ 空间群) 结构, $20^\circ \sim 25^\circ$ 超晶格峰为 $C2/m$ 空间群单斜晶胞结构, 对应于材料 Li_2MnO_3 组分, 其过渡金属层中的锂离子倾向于和锰离子包围形成 LiMn_6 的超晶格有序排列^[5]. 掺铝样品的 XRD 谱图并未发生明显改变, 说明 Al^{3+} 并未单独成相, 峰的位置未发生明显偏移, 这可能归因于 Al^{3+} 原子半径 ($r = 0.0535 \text{ nm}$) 与 Mn^{4+} 原子半径 ($r = 0.0530 \text{ nm}$) 相近.

图 3 为掺铝富锂材料样品的拉曼光谱图. 富锂样品在 479 cm^{-1} 和 589 cm^{-1} 呈现了两个峰, 分别代表层状 $\text{LiMn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 结构的弯曲振动 E_g 模式和伸缩振动 A_{1g} 模式^[6]. 在掺铝样品中此二峰发生了蓝移(如附表数据), 这说明掺铝后原子之间的键能增强. 与过渡金属相比, Al 原子半径较小, 掺铝样品减小层间距, 过渡金属层和氧层的键能作用增

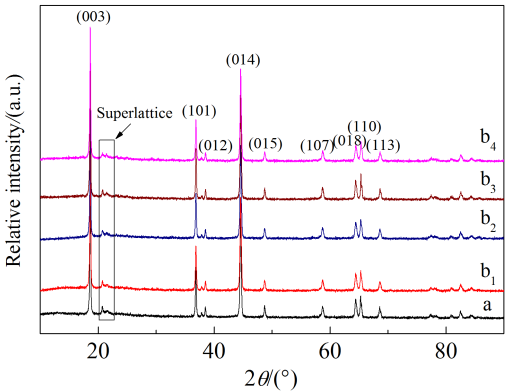


图 2 a、b₁、b₂、b₃ 和 b₄ 样品的 XRD 谱图
Fig. 2 Powder XRD patterns of a, b₁, b₂, b₃ and b₄ samples

强. 再者, Al—O 键能本身较强, 有增强结构的稳定作用.

2.2 电极电化学性能

图 4 为富锂材料(a)与掺铝富锂材料(b₂)电极 1C 倍率(180 mA·g⁻¹)下的充放电曲线. 首周期充电曲线上均呈现两个平台, 2.0~4.4 V 平台为层状结构 Mn、Co、Ni 的氧化平台, 而 4.4~4.8 V 平台, 为富锂电极的脱氧过程. 其曲线较平滑, 掺铝电极电位也没明显下降.

图 5 为富锂电极的电化学循环性能曲线. 由图

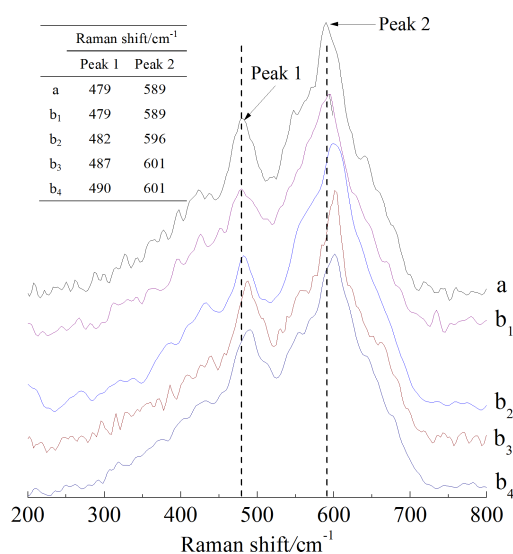


图 3 a、b₁、b₂、b₃ 和 b₄ 样品的拉曼光谱图

Fig. 3 Raman spectra of a, b₁, b₂, b₃ and b₄ samples

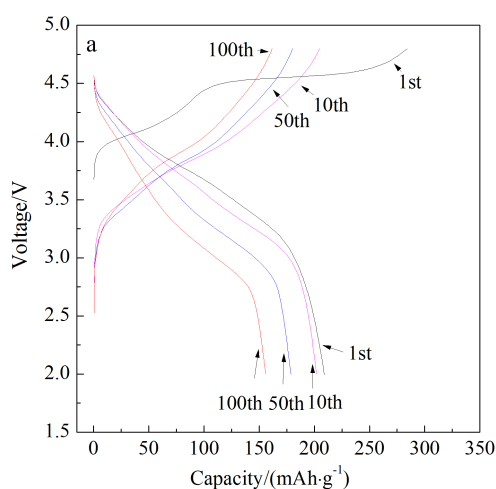


图 4 a 电极和 b₂ 电极的充放电曲线

Fig. 4 The charge and discharge curves of a and b₂ electrode

5 可见, 掺铝电极的循环性能得到了明显的改善. 掺铝量为 2% (b₁, by mole) 和 4% (b₂, by mole) 时, 其比容量 (b₁, b₂) 和富锂电极 (a) 比容量相近, 约 210 mAh·g⁻¹, 100 周期循环掺铝富锂电极 (b₂) 比容量仍保持 83.7%. 而富锂电极 (a) 的循环性能衰减迅速, 100 周期循环仅 74.5%. 若掺铝量过多, 其活性物质含量减少, 导致容量损失.

2.3 掺铝富锂材料的 XRD 表征

图 6 为富锂电极(a)和掺铝富锂电极(b₂)充放电前后样品的非现场 XRD 谱图, 其相应参数列于表 2. 表 2 中 I_a 和 I_b 分别表示电极循环前后样品 003 峰的强度, 掺铝富锂电极样品峰强度比为 0.6050, 晶格参数 c 变化仅 0.1288, 而富锂样品峰强则下降较快, 峰强度比为 0.4385, 晶格参数 c 变

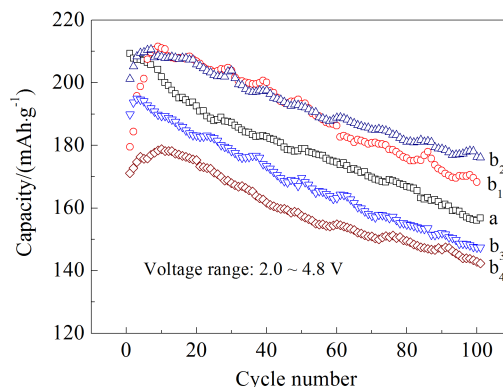
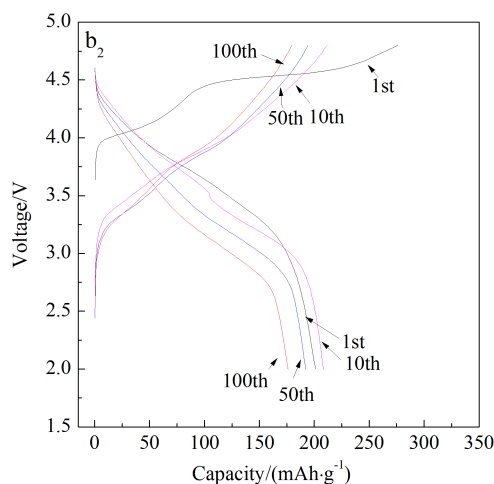


图 5 a、b₁、b₂、b₃ 和 b₄ 电极的循环性能曲线

Fig. 5 Cycling performance of a, b₁, b₂, b₃ and b₄ elec-



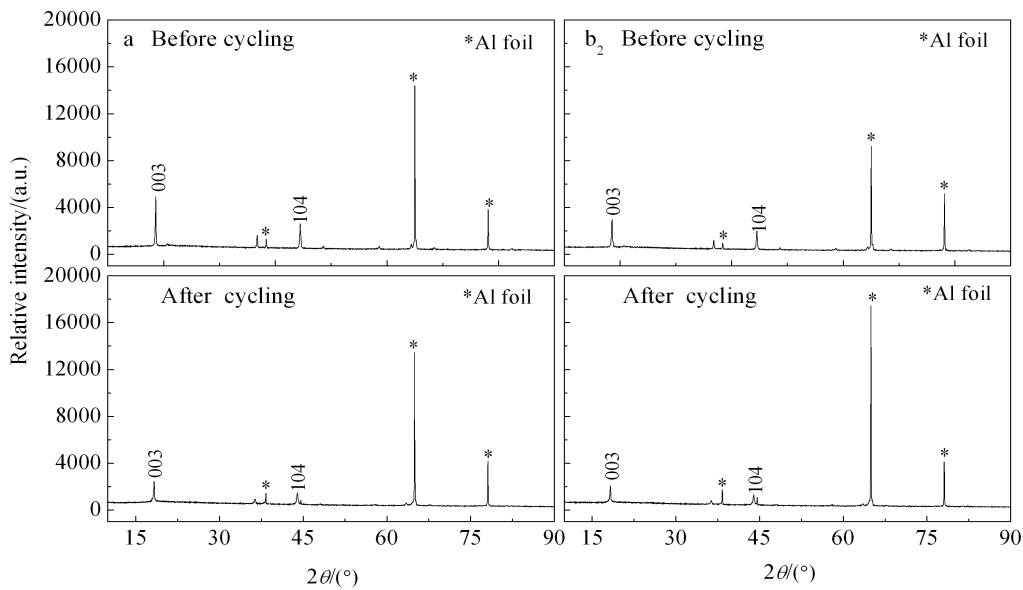


图 6 a、b₂ 样品充放电前后的非现场 XRD 表征

Fig 6 *Ex-situ* XRD patterns of a and b₂ samples before and after cycling

表 2 初始与 60 周期循环 a 与 b₂ 样品的晶胞参数值

Tab. 2 Lattice parameters of a and b₂ samples before and after 60 cycles

	Lattice parameter <i>c</i> /nm		Change in parameter (<i>c</i> ₂ - <i>c</i> ₁)/nm	Intensity/(a.u.)		<i>I</i> _b / <i>I</i> _a
	Before cycling (<i>c</i> ₁)	After cycling (<i>c</i> ₂)		Before cycling (<i>I</i> _b)	After cycling (<i>I</i> _a)	
a	1.42470(1)	1.44516(6)	0.02046	4030.77	1767.32	0.4385
b ₂	1.42698(6)	1.43986(2)	0.01288	2362.59	1429.43	0.6050

化为 0.2046. 这说明掺铝样品结构改变减小, 非晶化程度减小, 而这正是掺铝富锂电极性能稳定的重要原因.

3 结 论

用共沉淀法合成掺铝富锂材料. 掺铝富锂电极 b₂(掺铝量为 4%,by mole)性能最佳,100 周期循环比容量保持率为 83.7%. 因此, 掺铝可稳定富锂材料的晶格,从而改善电极的电化学性能.

参考文献(References):

[1] Bruce P, áRobert Armstrong A, Gitzendanner R. New intercalation compounds for lithium batteries: Layered LiMnO_2 [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 1999, 9 (1), 193-198.

[2] Thackeray M M, Johnson C S, Vaughey J T, et al. Ad-

vances in manganese-oxide ‘composite’ electrodes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2005, 15(23): 2257-2267.

[3] Thackeray M M, Kang S H, Johnson C S, et al. Li_2MnO_3 -stabilized LiMO_2 (M = Mn, Ni, Co) electrodes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17(30): 3112-3125.

[4] Oishi M, Fujimoto T, Takanashi, Y, et al. Charge compensation mechanisms in $\text{Li}_{1.16}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.19}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ positive electrode material for Li-ion batteries analyzed by a combination of hard and soft X-ray absorption near edge structure [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 222: 45-51.

[5] Yoon W S, Iannopollo S, Grey C P, et al. Local structure and cation ordering in O_3 lithium nickel manganese oxides with stoichiometry $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Mn}_{(2-y/3)}\text{Li}_{(1-2y/3)}]\text{O}_2$ NMR studies and first principles calculations[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2004, 7(7): A167-A171.

- [6] Abdel-Ghany A, Zaghib K, Gendron F, et al. Structural, magnetic and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ as positive electrode for Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(12): 4092-4100.

Effect of Al-Doping in Li-Rich Material $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.543}\text{Co}_{0.078}\text{Ni}_{0.155}\text{Al}_{0.030}\text{O}_2$ for Lithium-Ion Batteries

JIN Xiao-xi, LI Yi-xiao, YANG Yong, WANG Zhou-cheng*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: The Al-doped $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{Li}(\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.4})\text{O}_2$ compounds were successfully synthesized as cathode materials for lithium-ion batteries. The pristine and Al-doped materials were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) and laser Raman spectroscopy. The results indicated that all the prepared materials were indexed as a hexagonal structure with $R\bar{3}m$ space group, and Al element had been introduced into lattice. When cycled at $180 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ (1 C-rate), the capacity retention of 4% (by mole) Al-doped $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{Li}(\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.4})\text{O}_2$ electrode was as high as 83.7% after 100 cycles. The Al-doped materials could enhance the structural stability of electrodes, which contributes to high stabilized performance of cathode material for lithium ion batteries.

Key words: lithium-ion battery; lithium enriched material; Al-doping; cycling performance