

Al³⁺掺杂 0.5Li₂MnO₃-0.5LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 正极材料的研究

张文华^{1,2}, 何 巍², 裴 锋¹, 伍发元¹, 毛荣军¹, 艾新平², 杨汉西², 曹余良²

(1. 江西省电力科学研究院, 南昌 330096; 2. 武汉大学 化学与分子科学学院, 武汉 430072)

摘 要: 采用聚合热解法制备了掺入 3% Al³⁺的富锂锰基 Li[Li_{0.2}Co_{0.13}Ni_{0.13}Mn_{0.51}Al_{0.03}]O₂ 材料, 经过 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)实验表明, 掺入 3%Al³⁺样品仍然保持层状结构, 没有观察到杂质相的存在。在 2.0~4.8 V 范围内进行恒流充放电测试表明, 掺 Al³⁺样品在 30 mA/g 的电流密度下, 首周充放电比容量可达 349.1 和 303.8 mAh/g(首次库仑效率 87%); 在 100 mA/g 的电流密度下, 100 次循环后, 容量保持率为 91.7%, 显示出高的循环稳定性。这些结果表明掺杂 Al³⁺能够在一定程度上提高富锂氧化物材料层状结构的稳定性, 为发展高容量和高稳定性正极材料提供一种新途径。

关 键 词: 锂离子电池; Li₂MnO₃-LiMO₂; Al³⁺ 掺杂; 正极材料

中图分类号: O64 文献标识码: A

Improved Electrochemical Properties of Al³⁺-doped 0.5Li₂MnO₃-0.5LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ Cathode for Lithium Ion Batteries

ZHANG Wen-Hua^{1,2}, HE Wei², PEI Feng¹, WU Fa-Yuan¹, MAO Rong-Jun¹,
AI Xin-Ping², YANG Han-Xi², CAO Yu-Liang²

(1. Jiangxi Electric Power Research Institute, Nanchang 330096, China; 2. College of Chemistry and Molecular Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: The lithium-rich cathode materials Li[Li_{0.2}Co_{0.13}Ni_{0.13}Mn_{0.51}Al_{0.03}]O₂ doped with 3% Al³⁺ were synthesized by a polymer-pyrolysis method. The structure and morphology of the as-prepared material were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM). The structural analyses exhibit that the Al³⁺-doped sample maintains the layered structure of the Li-rich oxide material and no impurity is detected in XRD patterns. The charge-discharge tests show that the Al³⁺-doped sample has a high charge/discharge capacity of 349.1/303.8 mAh/g (initial coulombic efficiency of 87%) at current density of 30 mA/g. Additionally, Al³⁺-doped sample also exhibits excellent cyclability with 91.7% capacity retention over 100 cycles. The results demonstrate that Al³⁺ doping is favorable to maintain the structural stability of the layered structure during the electrochemical lithium insertion/extraction, so as to provide a promising route to develop cathode materials with high capacity and stability.

Key words: lithium ion battery; Li₂MnO₃-LMO₂; Al³⁺ doping; cathode material

锂离子电池自从商品化以来得到越来越广泛的应用, 逐渐占领了手机、笔记本电脑等便携式电子产品市场, 并逐步向电动汽车(EV)、电化学储能电

站等重大能源需求领域发展^[1-4]。目前, 锂离子电池的性能很大程度上取决于其正极材料, 但是传统的锂离子电池正极材料 LiCoO₂ 价格昂贵、有毒、实际

收稿日期: 2013-03-04; 收到修改稿日期: 2013-06-17

基金项目: 国家电网公司课题资助; 国家 973 计划(2009CB220103)

Independent Research Project of State Grid Corporation of China; National Basic Research Program of China (2009CB220103)

作者简介: 张文华(1983-), 女, 博士. E-mail: zhangwenhua_610@163.com

通讯作者: 曹余良, 教授. E-mail: ylcao@whu.edu.cn

放电比容量较低(~ 140 mAh/g), 难以进行大规模应用^[5-6]。因此, 寻求合适的锂离子电池正极材料成为锂离子电池发展的重要课题之一。

富锂锰基 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{LiMO}_2$ ($M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cr}$) 材料由于具有较高的容量(~ 300 mAh/g)、低廉的价格、较好的安全性而受到广泛的关注, 但要应用于电动汽车、电化学储能等体系中, 富锂锰基 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{LiMO}_2$ 材料还需解决首次不可逆容量较大、倍率性能及循环稳定性较差等问题^[7-10]。为此, 国内外探索了很多解决途径, 如 Sun 等^[11]利用 2% AlF_3 包裹的富锂锰基材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.19}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.57}]\text{O}_2$, 在 20 mA/g 的电流密度下获得了 245 mAh/g 的初始放电比容量, 首次库伦效率高达 96.3%, 在 100 mA/g 电流密度下, 首次充放电获得 199 mAh/g 的初始容量, 100 次循环后的容量保持率高达 85.9%。高学平等^[12]将制备的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.58}]\text{O}_2$ 材料在氨气气氛中 400℃ 处理 3 h 得到表面氮化的材料, 使得该材料在 30 mA/g 电流密度下首次放电容量达到了 255 mAh/g, 经过 60 次充放电循环后容量没有衰减。

本工作通过聚合物热解法合成了掺杂 3% Al^{3+} 的富锂锰基正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.51}\text{Al}_{0.03}]\text{O}_2$, 并通过 X 射线衍射(XRD), 扫描电镜(SEM), 循环伏安(CV)及恒流充放电测试对该材料进行了结构及电化学性能表征和测试, 初步探讨了 Al^{3+} 掺杂对富锂锰基材料的结构及电化学性能的影响。

1 实验方法

1.1 电极材料制备

首先将化学计量比的 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ (50%, aq), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 依次溶解在丙烯酸中形成均相溶液, 加入少量 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 作为引发剂, 混合均匀后在 80℃ 下放置 2~3 h, 进行充分的聚合反应, 以形成均匀的聚丙烯酸盐前体, 然后于 450℃ 热解 5 h 得到氧化物前驱物。将氧化物前驱物在 900℃ 下灼烧 12 h 后, 自然冷却至室温得到最终产物 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$ (简称为 LMO) 及掺杂 3% Al^{3+} 的产物 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.51}\text{Al}_{0.03}]\text{O}_2$ (简称为 Al-LMO)。经过 ICP 测试, 最终得到产品的分子式为: $\text{Li}_{1.21}\text{Co}_{0.131}\text{Ni}_{0.133}\text{Mn}_{0.535}\text{O}_2$ (LMO) 及 $\text{Li}_{1.1}\text{Co}_{0.131}\text{Ni}_{0.133}\text{Mn}_{0.504}\text{Al}_{0.0327}\text{O}_2$ (Al-LMO)。

1.2 结构与形貌表征

LMO 与 Al-LMO 样品的晶体结构由 Bruker D8 型多晶 X 射线衍射仪进行分析, 使用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.15406$ nm), Ni 滤波片, 扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$,

扫描速率为 $2^\circ/\text{min}$ 。采用 Sirion 2000 扫描电镜(SEM)对材料的颗粒大小和表面形貌进行分析。

1.3 材料的电化学性能表征

将制备的材料、乙炔黑和聚偏二氟乙烯(PVDF)按照 80:10:10 的质量比, 以 N-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂混合均匀。所制得浆液均匀地涂在光滑平整的铝箔上, 干燥后制成 $\phi 15\text{mm}$ 的电极极片, 以该极片为正极, 金属锂片为负极, 电解液为 1.2 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{EMC}$ (体积比为 3:7), 在充满氩气的手套箱中组装成 2016 扣式电池。采用武汉蓝电 T2001 测试系统进行恒电流充放电测试, 充放电截止电压为 2.0~4.8 V, 充放电电流以 $1C=300$ mA/g 计算。电化学循环伏安实验是将 LMO 与 Al-LMO 电极分别组装成三电极电池, 锂片作为对电极和参比电极, 在 CHI660A 电化学工作站上进行测试, 扫速为 0.1 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 结构及形貌分析

图 1 为 LMO 与 Al-LMO 样品的 XRD 图谱, 从图中可以看到, 两种样品的谱图基本类似, 主要的衍射特征峰与标准的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构基本吻合, 在 $20^\circ\sim 25^\circ$ 也能清楚地观察到属于 Li_2MnO_3 超晶格结构的衍射峰。另外, 在 Al-LMO 样品的谱图中并未发现其他杂质峰, 说明 Al^{3+} 的引入并没有引起结构的明显变化。图 2 为 LMO 与 Al-LMO 样品的扫描电镜照片。LMO 与 Al-LMO 样品形貌均呈现不规则颗粒状, 且具有一定程度的团聚现象。SEM 放大照片(图 2c, d)显示, 两种样品颗粒分布较为均匀, 尺寸约在 100~150 nm 之间。

2.2 循环伏安测试(CV)

图 3 为 LMO 与 Al-LMO 样品的首次循环伏安扫描(CV)曲线。两种样品在首次阳极扫描过程中

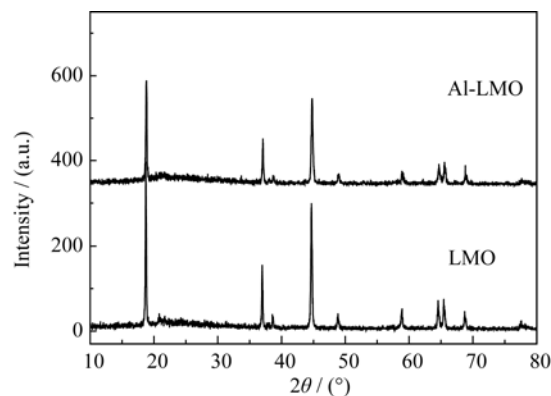


图1 LMO 与 Al-LMO 样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of LMO and Al-LMO

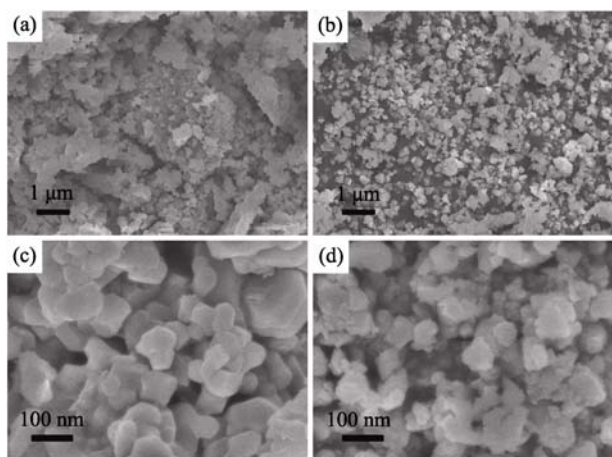


图 2 LMO(a, c)与 Al-LMO(b, d)样品的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of LMO (a, c) and Al-LMO (b, d) samples

出现两个明显的氧化峰, 根据文献报道^[13-14], 位于 4.0 V 左右的氧化峰对应于 Co、Ni 的氧化, 4.5 V 左右出现的氧化峰对应于 Li_2MnO_3 不可逆活化过程。然而, 从图 3 可以观察到 Al-LMO 样品在 4.5 V 处的氧化峰并没有 LMO 样品的明显, 这可能是由于 Al-O 的化学键解离能($\Delta H_f = 512 \text{ kJ/mol}$)要大于 Mn-O($\Delta H_f = 402 \text{ kJ/mol}$)、 Al^{3+} 的掺入抑制了 4.5 V 处的不可逆氧化过程, 从而导致了 Al-LMO 样品在 4.5 V 左右的不可逆反应容量比 LMO 样品低, 这将有利于提高首次充放电效率。

2.3 恒流充放电测试

图 4 为 LMO 和 Al-LMO 样品的首次充放电曲线。LMO 样品的首次放电比容量为 295 mAh/g, 库仑效率为 79.2%, 而 Al-LMO 样品的首次放电比容量为 303.8 mAh/g, 库仑效率提高到 87%。掺 Al^{3+} 样品首次库仑效率提高的原因可能是: (1) 掺 Al^{3+} 样品 4.5 V 充电平台容量明显低于未掺杂材料, 这一结果与 CV 曲线分析结果一致。(2) 在放电过程中, 掺 Al^{3+} 样品在 3.5 V 以下的容量高于未掺杂样品, 表明 Al^{3+} 掺杂有利于 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 的氧化还原反应。图 5 为两种材

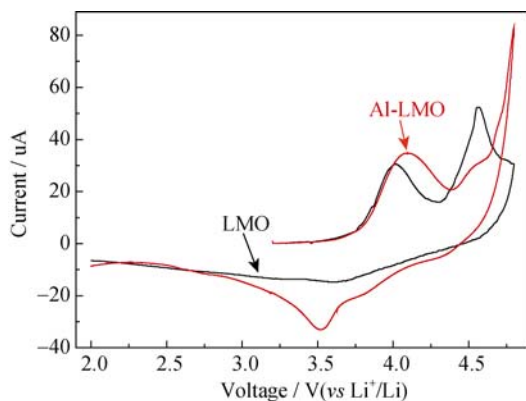


图 3 LMO 与 Al-LMO 的循环伏安谱图

Fig.3 Cyclic voltammogram curves of LMO and Al-LMO

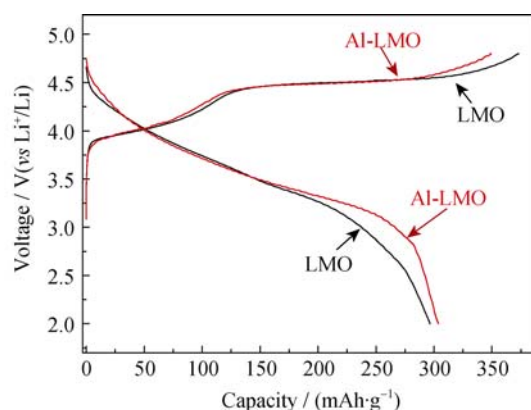


图 4 LMO 与 Al-LMO 材料首次充放电曲线

Fig. 4 First charge-discharge curves of LMO and Al-LMO at current density of 30 mA/g

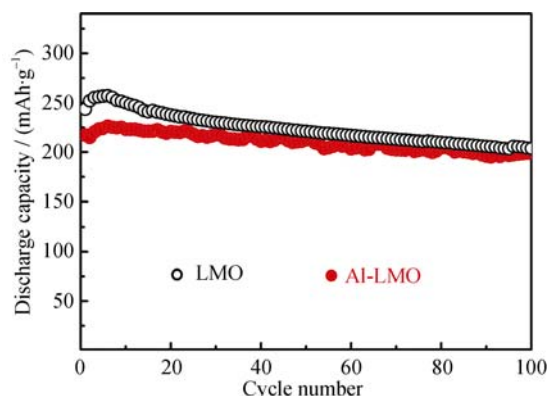


图 5 LMO 与 Al-LMO 材料的放电容量-循环次数关系图

Fig. 5 Discharge specific capacity-cycle number curves of LMO and Al-LMO at current density of 100 mA/g

料在电流密度 100 mA/g 下的循环曲线。100 次循环后, LMO 材料的放电容量由 245 mAh/g 衰减为 204 mAh/g, 容量保持率为 83.2%。而 Al-LMO 样品的放电容量由 217 mAh/g 衰减为 199 mAh/g, 容量保持率为 91.7%。掺 Al^{3+} 富锂锰基样品的放电容量相比未掺杂样品有所下降, 这可能是由于 Al^{3+} 掺杂减小了活性过渡金属元素的含量, 使得理论可逆容量降低。然而, Al^{3+} 掺杂可以起到稳定晶格的作用, 故而得到更好的循环稳定性。为了探讨 Al^{3+} 掺杂对倍率性能的影响, 本课题组研究了 LMO 与 Al-LMO 两种样品在不同电流密度下的倍率性能(图 6)。由图 6 可知, Al-LMO 样品在 4C(1200 mA/g) 电流密度下仍可获得 129 mAh/g 的放电比容量, 显示出 Al-LMO 与 LMO 材料的倍率性能相当, 当电流密度重新降为 0.1C 时, AL-LMO 样品表现出更高的放电容量和循环稳定性表明 Al^{3+} 掺杂并未影响样品的倍率性能, 而样品的倍率循环性能有所提高。

3 结论

采用聚合热解法制备了掺入 3% Al^{3+} 的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.51}\text{Al}_{0.03}]\text{O}_2$ 。实验表明, 在 2.0~

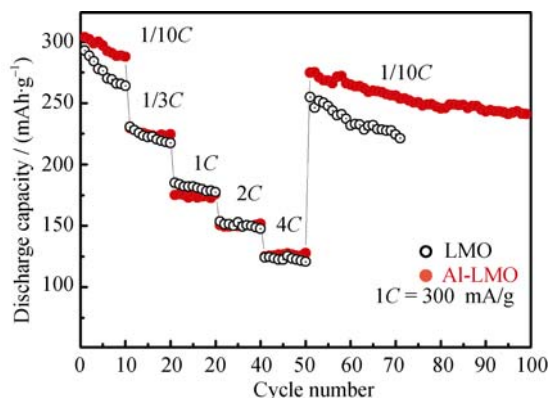


图 6 LMO 和 Al-LMO 材料的倍率性能曲线

Fig. 6 Rate capability curves of LMO and Al-LMO

4.8 V 范围内, 以 30 mA/g 电流密度进行充放电测试, 掺 Al^{3+} 样品的首次充放电比容量分别可达到 349.1/303.8 mAh/g, 首次库仑效率(87%)明显高于未掺杂样品; 同时掺杂 Al^{3+} 也提高了样品的循环稳定性, 对样品的倍率性能并未有大的影响。由此可以看出, 掺杂样品展现出良好的电化学性能, 可为高比容量正极材料的发展提供可选体系。

参考文献:

- [1] Winter M, Brodd R J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors. *Chem. Rev.*, 2004, **104**(10): 4245–4269.
- [2] Liu C, Li F, Ma L P, *et al.* Advanced materials for energy storage. *Advanced Materials*, 2010, **22**: E28–E62.
- [3] Kang B, Ceder G. Building batter batteries. *Nature*, 2009, **458**(5): 190–193.
- [4] LIU Jing, WEN Zhao-yin, WU Mei-mei. Progress on studies of the cathode materials for Li-ion battery. *Journal of Inorganic Materials*, 2002, **17**(1): 1–9.
- [5] LIU Jing, WEN Zhao-yin, WU Mei-mei. Synthesis by a complexation route and characterization of LiCoO_2 cathode materials. *Journal of Inorganic Materials*, 2002, **17**(6): 1157–1162.
- [6] YANG Hai-bo, LIANG Hui, HUANG Ji-cheng,. Research onstructure and properties of LiCoO_2 prepared from spent lithium ion batteries. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2006, **35**(5): 836–840.
- [7] Wu Y, Manthiram A. Effect of surface modifications on the layered solid solution cathodes $(1-z)\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2-(z)\text{Li}[\text{Mn}_{0.5-z}\text{Ni}_{0.5-z}\text{Co}_{0.5-z}]\text{O}_2$. *Solid State Ionics*, 2009, **180**(1): 50–56.
- [8] Wang Q Y, Liu J, Murugan A V, *et al.* High capacity double-layer surface modified $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ cathode with improved rate capability. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, **19**(10): 4965–4972.
- [9] He W, Qian J F, Cao Y L, *et al.* Improved electrochemical performances of nanocrystalline $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ cathode material for Li-ion batteries. *RSC Adv.*, 2012, **2**(5): 3423–3429.
- [10] WU Feng, LI Ning, AN Ran, The review of lithium rich cathode materials based on Li_2MnO_3 . *Transactions of Beijing Institute of Technology*, 2012, **32**(1): 1–11.
- [11] Sun Y. K, Lee M J, Yoon C S, *et al.* The Role of AlF_3 coatings in improving electrochemical cycling of Li-enriched nickel-manganese oxide electrodes for Li-ion batteries. *Advanced Materials*, 2012, **24**(9): 1192–1196.
- [12] Zhang H Z, Qiao Q Q, Li G R, *et al.* Surface nitridation of Li-rich layered $\text{Li}(\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.58})\text{O}_2$ oxide as cathode material for lithium-ion battery. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**(18): 13104–13109.
- [13] Deng Z Q, Manthiram A. Influence of cationic substitutions on the oxygen loss and reversible capacity of lithium-rich layered oxide cathodes. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**(11): 7097–7103.
- [14] 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. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, **17**(8): 3112–3125.