

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2022.07.014

改进方法合成钛掺杂锂离子电池三元正极材料

刘冬,赵赫,李在元

(东北大学 冶金学院,沈阳 110819)

摘要:采用改进溶胶-凝胶法合成了具有良好的晶体结构和电化学稳定性的正极材料 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$,通过优化前驱体的制备来提高原子混合程度,从而达到改善材料循环稳定性的目的。XRD测试表明,样品的 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排程度很低,TEM图片显示材料的结晶度很高,原子排列有序,这有利于实现更大的锂离子扩散系数。在0.5 C倍率下循环200次后,材料的容量保持率高达84.6%,与未掺杂的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 仅为52.0%相比,钛掺杂的材料表现出优异的电化学性能。此外,掺杂材料在0.1、0.2、0.5、1.0、2.0和5.0 C时具有更好的充放电倍率性能,分别为164.9、162.4、152.4、142.4、129.7和102.8 mAh/g。研究成果可以为设计具有更好电化学性能的锂离子电池材料提供参考。

关键词:溶胶-凝胶法;钛掺杂; $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$;电化学稳定性

中图分类号:TB34

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2022)07-0082-06

Improved Method to Synthesize Titanium-doped Lithium Ion Battery Ternary Cathode Materials

LIU Dong, ZHAO He, LI Zai-yuan

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: The cathode material $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$, which has good crystal structure and electrochemical stability, was synthesized by sol-gel method. The degree of atomic mixing was improved by optimizing the preparation of precursors, so as to achieve the purpose of improving the cyclic stability of materials. The XRD test of the material shows that $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ mixing degree of the sample is very low, and the TEM image shows that the material has a high degree of crystallinity and an orderly arrangement of atoms, which is beneficial to achieve a larger lithium ion diffusion coefficient. After 200 cycles at a rate of 0.5 C, the capacity retention rate of the material is as high as 84.6%. Compared with undoped $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, which is only 52.0%, the titanium-doped material exhibits excellent electrochemical performance. In addition, the titanium-doped material has better charge-discharge rate performance at 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 and 5.0 C, which is 164.9, 162.4, 152.4, 142.4, 129.7 and 102.8 mAh/g. The results of this research could provide reference to design lithium-ion battery materials with better electrochemical performance.

Key words: sol-gel method; titanium-doping; $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_2$; electrochemical stability

收稿日期:2022-03-20

基金项目:国家重点研发计划项目(2019YFE0123900);国家自然科学基金资助项目(51974069)

作者简介:刘冬(1996-),男,硕士研究生;通信作者:李在元(1964-),男,朝鲜族,博士,副教授

目前锂离子电池是最适合新能源汽车的储能装置^[1],市场对电动汽车的需求将进一步推动锂离子电池的持续快速发展^[2-3]。在层状三元正极材料 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ (Mn 可以被 Al 取代) 中,由于 Ti^{4+} 和 $\text{Ni}^{2+}/\text{Mn}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ 的未填充价 d 轨道的相似性,Ti 原子可以替代过渡金属镍、钴、锰原子插入晶体结构中^[4]。NURPEISSOVA 等^[5]将 NCA 前驱体和 TiO_2 粉末混合高温焙烧,实现钛掺杂,通过抑制无活性相 NiO 的形成,使得材料可以在循环试验时提供更高的容量。同样的方法也应用于钛掺杂 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的合成,将 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 前驱体和钛酸正丁酯混合制备钛掺杂的 NCM811,材料的倍率性能和循环稳定性得到提高的原因为晶体的二次粒子开裂减少^[6]。然而,这些试验都是将钛和前驱体混合直接进行固相退火处理,并没有实现 Ti 原子的均匀分布,因此材料在充放电过程中性能的改善有限。本研究采用创新的原子级混合液态前驱体的方法合成 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$,避免 Ti^{4+} 在材料中出现浓度梯度,合成的含钛材料表现出良好的晶体结构和优异的充放电性能。

1 试验

1.1 材料的合成

采用改进的溶胶-凝胶法制备试验材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 和 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ ^[7]。将乙酸锂、乙酸镍、乙酸钴和乙酸锰以摩尔比溶解在去离子水中(其中锂过量 5%)。为避免钛酸正丁酯与水发生水解反应生成 TiO_2 沉淀,需先将其溶解于无水乙醇中,然后将钛酸正丁酯乙醇溶液倒入柠檬酸溶液中,再与乙酸盐溶液混合,80 °C 水浴搅拌至凝胶状态,之后干燥并研磨。将干凝胶粉末放入马弗炉中,500 °C 加热 6 h,得到前驱体进行二次煅烧 12 h,温度设置为 850 °C,最终得到样品粉末。

1.2 样品表征

使用 X 射线粉末衍射(XRD)表征结构,步长 0.02° ,扫描速度 $5^\circ/\text{min}$,扫描范围 2θ 从 10° 到 80° 。使用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和能量色散 X 射线光谱仪(XPS-EDS)分析晶体形貌和元素分布。通过 X 射线电子能谱(XPS)分析镍、钴、锰和钛的价态。

1.3 电化学测试

使用 LAND 测试系统在 25 °C 下进行充放电测试,电压范围设置为 3.0~4.3 V,使用电化学工作站对纽扣电池进行循环伏安(CV)和交流阻

抗(EIS)测试。

2 结果与讨论

2.1 结构和形态

图 1 为样品的 XRD 图谱,两个样品均具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 六方层状结构,属 $R\bar{3}m$ 空间群,没有其他物质的杂质峰。 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 的 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 值为 1.458,高于 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的 1.334,说明含钛样品 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排程度较低^[8-9]。两种材料(006)/(102)和(108)/(110)的衍射峰的分裂均比较明显,说明都具有较好的结晶度,但掺钛材料的晶胞参数 c (1.4287397) 大于不含钛材料 c (1.4260906),因此钛掺杂材料晶体的结晶度更好,且 c/a 比值高于 4.899,表明材料具有良好的层状结构^[10]。

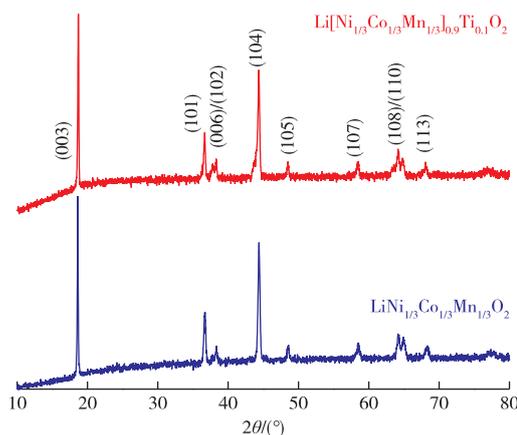


图 1 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ and $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

图 2a 和图 2d 为材料的 SEM 形貌,材料表面光滑无杂质且大小比较均匀,它们的形态为多晶二次颗粒,与 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 相比,Ti 掺杂材料的晶体棱角变圆,晶粒尺寸相对均匀,约为 $1\ \mu\text{m}$ 。晶粒尺寸更小、更均匀,这有利于高温烧结时原子扩散,且晶体与电解液的接触面积更大,有利于锂离子的转移,因此这种材料能够实现更快的化学反应动力学。从样品的透射电子显微镜(TEM)的扫描结果可以观察到晶体的更多细节,排列良好的晶格条纹显示出晶体具有很高结晶度(图 2c 和图 2f)。晶面沿 c 轴方向生长,其中含钛材料(003)晶面层间距为 0.476 nm,要高于不含钛材料的 0.473 nm,说明含钛材料的晶面层间距更大,为锂离子快速稳定地传输提供了更好的条

件。含钛材料拥有稳定的晶面结构还归因于 Ti^{4+} 的半径(0.068 nm)与 Ni^{2+} 的半径(0.069 nm)相似^[11], Ti^{4+} 优先占据 Ni^{2+} 的位置,抑制了阳离子混排现象,

因此该材料具有优异的倍率性能和循环稳定性能。从样品的 EDS 元素分布图(图 2g~2k)可以看出,镍、钴、锰和钛均匀分布在材料中。

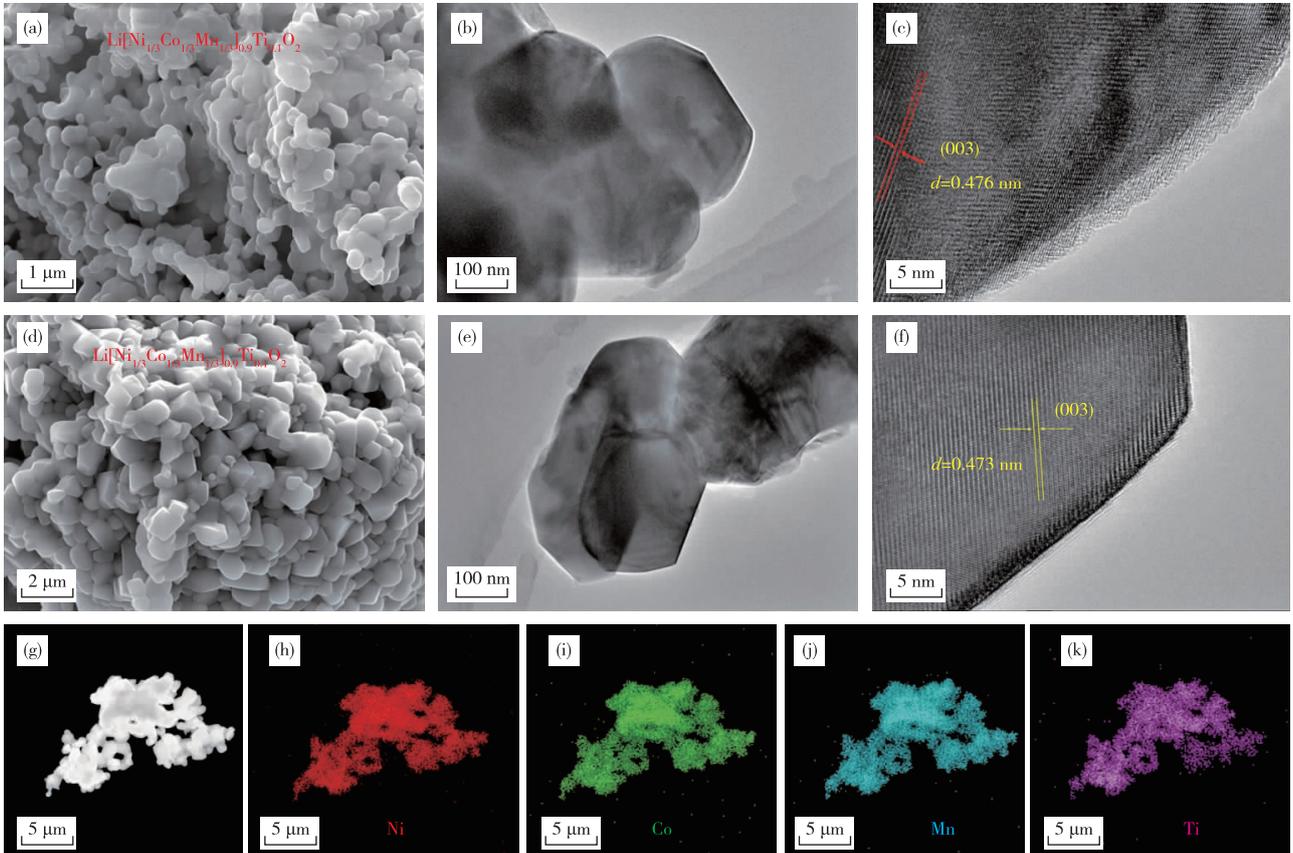


图 2 (a~c) $Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]_{0.9}Ti_{0.1}O_2$ 的 SEM 和 TEM 形貌; (d~f) $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 的 SEM 和 TEM 形貌; 其中 (b, c, e, f) 分别为高倍率透射电镜下原子的晶体表面结构图; (g~k) 晶体中各种元素的分布图

Fig. 2 (a-c): The SEM and TEM of $Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]_{0.9}Ti_{0.1}O_2$; (d-f) The SEM and TEM of $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$; (b, c, e, f): The crystal surface structure diagram of atoms under high magnification transmission electron microscope; (g-k): Distribution diagram of various elements in the crystal

为了进一步研究材料中过渡金属 Ti、Ni、Co 和 Mn 的氧化态,采用 XPS 检测分析方法。图 3a 中 460.8 eV 处的峰是 Ti 2p 氧化峰,证明 Ti 已经存在于材料 $Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]_{0.9}Ti_{0.1}O_2$ 中。在结合能为 854.61、779.95 eV 处的峰分别对应于 Ni 2p_{3/2} 和 Co 2p_{3/2},两个样品中 Ni 和 Co 的氧化态分别为 +2 和 +3。同时,在结合能分别为 642.48、640.31 eV 处的峰对应 Mn 2p_{3/2} 的氧化态分别为 +3 和 +4。与不含钛材料相比, $Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]_{0.9}Ti_{0.1}O_2$ 中 Mn^{3+} 含量明显增加, Ti^{4+} 取代会降低 Mn 的平均价态,这是由于 Ti^{4+} 化学价比较高,晶体为了维持总电荷稳定,所以会出现较多的 Mn^{3+} 。但通常来说, Mn^{3+} 含量过多由于其简并度问题更容易发生 Jahn-Teller 效应,由于 Mn 迁移到 Li 层,

形成不可逆的尖晶石结构,尖晶石结构会使电压不稳定^[12]。

2.2 电化学测试结果与讨论

通过 CV 进行材料的化学动力学分析^[13],测试电压为 3.0~4.3 V。图 4a 是两种材料的循环伏安 CV 曲线,两种材料的氧化还原峰基本一致,说明 Ti 掺杂并没有改变电化学反应机理,第一次和第二次的氧化还原峰重合度很高,说明材料在充放电过程中氧化还原反应具有良好的可逆性。此外,含钛材料分别在 3.861、3.776 V 处发现了一对与 Ni^{2+}/Ni^{+} 相关的氧化还原峰($\Delta E=0.085$ V),而不含钛材料的氧化还原峰分别在 3.846、3.726 V($\Delta E=0.120$ V),这表明含钛材料中 Li^{+} 的扩散和电极反应可逆性更好,掺钛可以降低材料的极化反应。图 4b

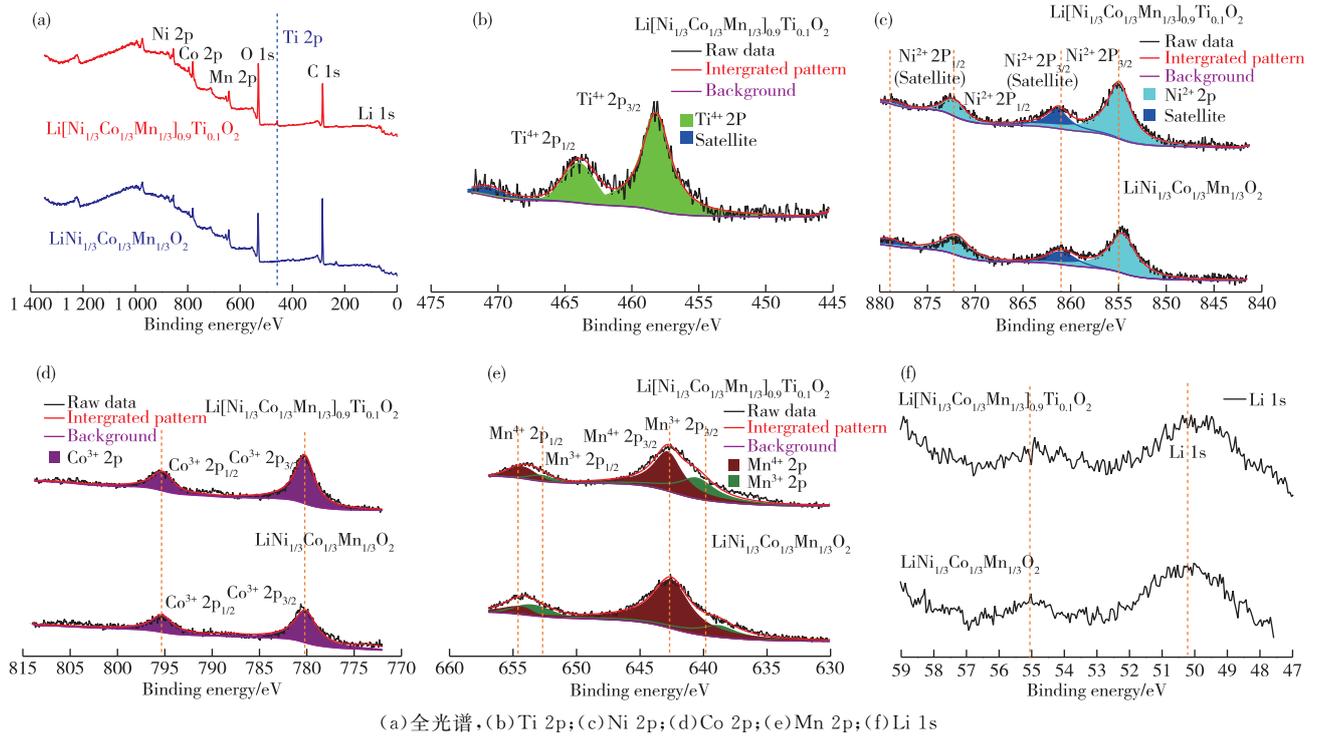


图 3 两种材料的高分辨率 XPS 光谱的全光谱

Fig. 3 Full spectrum of high-resolution XPS spectra of two materials

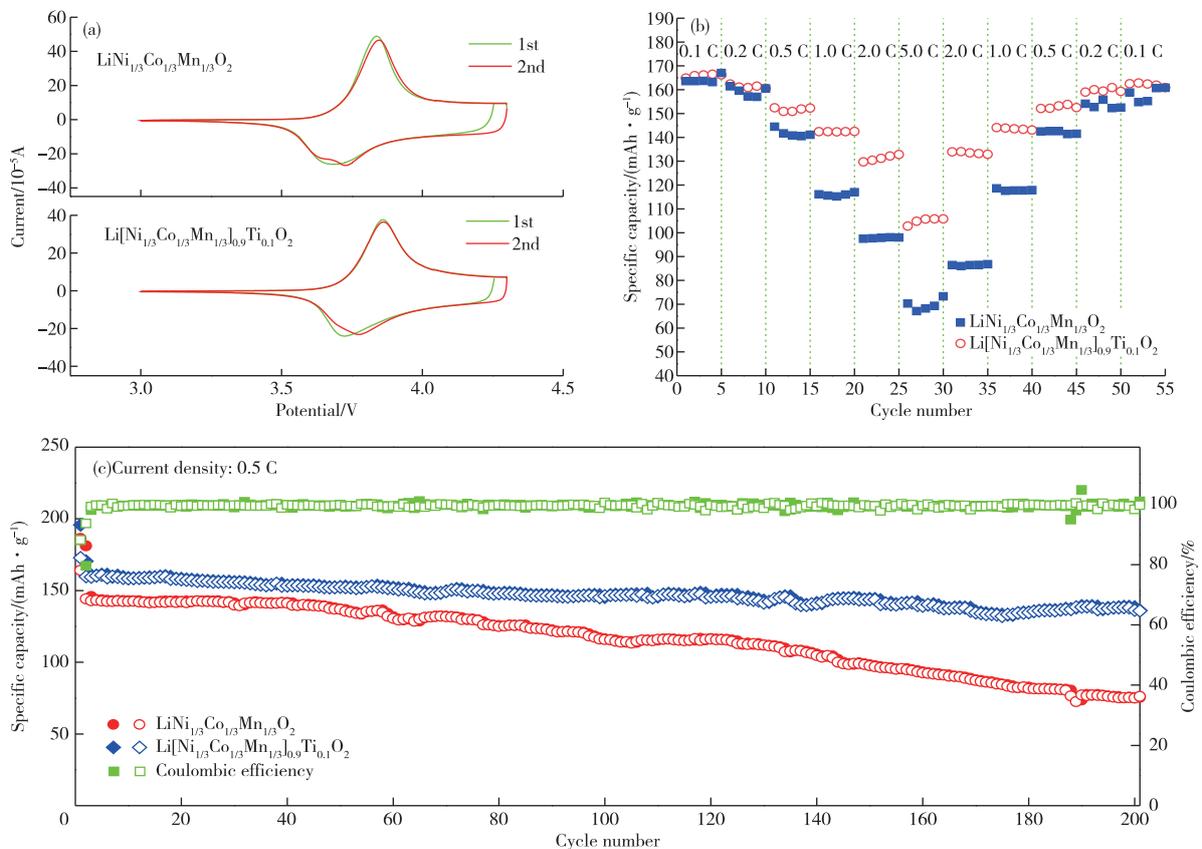


图 4 两种材料在 0.1 mV/s 扫描速率下的 CV 图(a)、倍率性能(b)及 0.5 C 倍率的循环性能(c)

Fig. 4 CV diagrams at a scan rate of 0.1 mV/s(a), rate performance(b), and cycle performance(c) at rate of 0.5 C of two materials

显示了两种材料在不同倍率下的放电比容量,在0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、5.0 C时的放电比容量分别为164.9、162.4、152.4、142.4、129.7、102.8 mAh/g (1 C=160 mA/g),而不含钛材料在相同测试条件下的放电比容量仅分别为163.6、161.4、144.5、116.1、97.5和70.3 mAh/g。结果表明,与不含钛材料相比,含钛材料Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]_{0.9}Ti_{0.1}O₂具有更好的倍率性能,这是因为,含钛材料抑制了锂镍混排,且含钛材料的晶粒尺寸较小,比表面积较大,在充放电时晶体与电解液的接触面积变大,锂离子的移动速度更快。图4c显示了两种材料在0.5 C倍率下的循环性能,不含钛材料在充放电循环200次后放电比容量从144.2 mAh/g下降到76.1 mAh/g,容量保持率为只有52.8%,而含钛材料仅从159.7 mAh/g下降到135.9 mAh/g,容量保持率高达85.1%。

2.3 锂离子的扩散系数

采用循环伏安法测量材料的锂离子扩散系

数^[14],图5a和图5b分别代表两种材料在不同扫描速率下的CV曲线,其中电压范围为3.0~4.3 V,图5c和图5d显示出两种材料的峰值电流 I_p 与 $v^{1/2}$ 成线性关系,锂离子扩散系数(D_{Li^+})通常使用公式(1)计算:

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A (D_{Li^+})^{1/2} v^{1/2} C_{Li} \quad (1)$$

式中, I_p 为CV曲线中的峰值电流(mA); n 表示电子转移数; A 表示电极板和电解液的接触面积(用极片的几何面积近似取代,1.44 cm²); D_{Li^+} 是Li⁺的扩散系数(cm²/s); v 是扫描速率(V/s), C_{Li} 是电极材料中锂的浓度(≈0.0163 mol/cm³)。

经计算,LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂的扩散系数 D_{Li^+} 为1.104 × 10⁻¹⁰ cm²/s,Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]_{0.9}Ti_{0.1}O₂的扩散系数为1.604 × 10⁻¹⁰ cm²/s,含钛材料比不含钛材料的Li⁺扩散系数高很多,说明钛材料具有促进锂离子迁移的作用,宏观水平上电化学性能的提高可以用微观水平上Li⁺扩散系数的提高来解释。

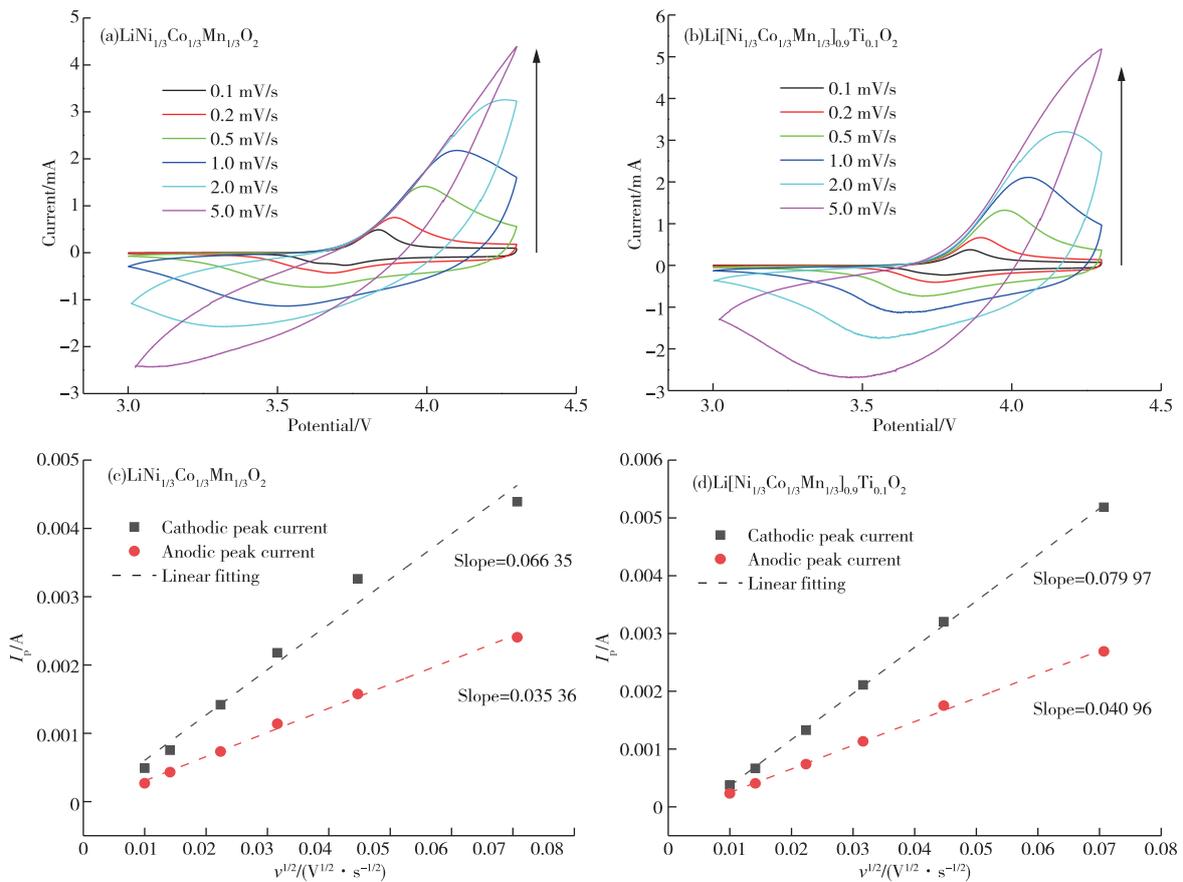


图5 两种材料在不同扫描速率下的CV曲线(a,b)及CV曲线中峰值电流 I_p 和 $v^{1/2}$ 的线性拟合(c,d)结果

Fig. 5 CV curves of two materials at different scan rates(a,b) and linear fit of the peak current I_p and $v^{1/2}$ in CV curves(c,d)

3 结论

创新性地使用原子级混合液态前驱体的方法将钛原子均匀掺进 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料中,以解决材料在反复充放电过程中结构不稳定的问题。与不含钛材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 相比,改进方法合成的含钛材料具有良好的晶体结构和充放电倍率性能,以及较高的容量保持率,在 0.5 C 倍率下循环 200 次后其容量保持率仍高达 84.6%。这种改进的钛掺杂方法对未来高稳定性锂离子电池正极材料的合成具有一定的参考意义。

参考文献

- [1] 王鹏博,郑俊超. 锂离子电池的发展现状及展望[J]. 自然杂志,2017,39(4):283-289.
WANG P B, ZHENG J C. The present situation and expectation of lithium-ion battery[J]. Chinese Journal of Nature,2017,39(4):283-289.
- [2] LIU L H, LI M C, CHU L H, et al. Layered ternary metal oxides: Performance degradation mechanisms as cathodes, and design strategies for high-performance batteries[J]. Progress in Materials Science,2020,111:100655. DOI:10.1016/j.pmatsci.2020.100655.
- [3] 耿树东,王辰,张钰,等. 固相烧结辅助高温球磨合成 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ [J]. 有色金属(冶炼部分),2019(3):56-59.
GENG S D, WANG C, ZHANG Y, et al. Synthesis of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{O}_4$ by solid phase sintering assisted high temperature ball milling[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2019(3):56-59.
- [4] XU T T, LIU C, GUO Z X, et al. Improved rate and cyclic performance of potassium-doped nickel-rich ternary cathode material for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Science,2021,56:2399-2411.
- [5] NURPEISSOVA A, CHOI M H, KIM J, et al. Effect of titanium addition as nickel oxide formation inhibitor in nickel-rich cathode material for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources,2015,299:425-433.
- [6] DU R, BI Y, YANG W, et al. Improved cyclic stability of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ via Ti substitution with a cut-off potential of 4.5 V[J]. Ceramics International,2015,41(5):7133-7139.
- [7] LEE S W, KIM H, KIM M S, et al. Improved electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material synthesized by citric acid assisted sol-gel method for lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources,2016,315:261-268.
- [8] LI L J, YAO Q, ZHU H L, et al. Effect of Al substitution sites on $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ cathode materials for lithium ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds,2016,686:30-37.
- [9] MURALIDHARAN N, ESSEHLI R, HERMANN R P, et al. $\text{LiNi}_x\text{Fe}_y\text{Al}_z\text{O}_2$, a new cobalt-free layered cathode material for advanced Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources,2020,471:228389. DOI:10.1016/j.jpowsour.2020.228389.
- [10] 任宇昊,李伟伟,姚路,等. 以废旧锂离子电池正极材料为原料制备 $\text{Li}_{(1.2)}\text{Mn}_{(0.54-x)}\text{Ni}_{(0.13)}\text{Co}_{(0.13)}\text{Al}_x\text{O}_2$ [J]. 有色金属(冶炼部分),2022(4):92-95.
REN Y H, LI W W, YAO L, et al. Preparation of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54-x}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Al}_x\text{O}_2$ from spent lithium-ion battery cathode materials [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2022(4):92-95.
- [11] ZHANG Y, WANG Z B, LEI J, et al. Investigation on performance of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ cathode materials for lithium-ion battery[J]. Ceramics International,2015,41(7):9069-9077.
- [12] ZUO C J, HU Z X, QI R, et al. Double the capacity of manganese spinel for lithium-ion storage by suppression of cooperative Jahn-Teller distortion[J]. Advanced Energy Materials,2020,10(34):2000363. DOI:10.1002/aenm.202000363.
- [13] 李基铭,覃慧,刘嘉铭. 水热法制备 V_2O_5 作为高性能锂离子电池正极材料[J]. 有色金属(冶炼部分),2021(11):79-84.
LI J M, QIN H, LIU J M. Hydrothermal preparation of V_2O_5 as a cathode material for high-performance lithium-ion batteries[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2021(11):79-84.
- [14] YAO J H, YIN Z L, ZOU Z G, et al. Y-doped V_2O_5 with enhanced lithium storage performance [J]. RSC Advances,2017,7(51):32327-32335.