

Preparation and Electrochemical Performances of Ti Doped $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$

Yue-bin Xu¹, Sheng-kui Zhong², Qian Zhang¹

¹ College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin, China

² Department of Biological and Chemical Engineering; Guangxi University of Technology; Liuzhou, China

Abstract: The layered $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ cathode materials were prepared by a co-precipitation method. The properties of the Ti-doped $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopic (SEM), and electrochemical measurements. XRD studies showed that the Ti-doped $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ has the same layered structure as the undoped $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$. The SEM images exhibited that the particle size of the Ti-doped $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ is smaller than that of the undoped $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$. The Ti-doped $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ samples were investigated on the Li extraction/insertion performances through charge/discharge, and electrochemical impedance spectra (EIS). The optimal doping content of Ti was that $x=0.06$ in the $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ samples to achieve high discharge capacity and good cyclic stability. The electrode reaction reversibility and the charge transfer resistance was decreased through Ti-doping.

Keywords: Lithium-ion batteries; cathode material; $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$; electrochemical performance

Ti 掺杂 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 样品的制备及电化学性能

徐悦斌¹, 钟胜奎¹, 张倩²

¹桂林理工大学 化学与生物工程学院, 桂林, 中国, 541004

²广西工学院 生物与化学工程系, 柳州, 中国, 545006

摘要: 采用共沉淀法制备了Ti掺杂的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 锂离子电池正极材料。XRD分析表明掺杂Ti未改变样品的层状结构, 扫描电镜分析表明掺杂Ti的样品颗粒粒度减小, 循环伏安测试研究表明Ti掺杂提高了电极反应的可逆性, 交流阻抗研究表明Ti掺杂降低了样品的电化学阻抗。Ti掺杂含量 $x=0.06$ $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ 样品首次放电容量为 $172.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环10次后容量 $170.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$; 电化学性能

1 引言

锂离子电池是性能卓越的新一代绿色二次电池, 具有工作电压高、能量密度大、安全性能好、循环寿命长、自放电率低等众多优点, 已广泛应用于移动电话、仪器仪表、笔记本电脑等众多便携式电子仪器设备中, 同时, 在电动汽车中也具有很好的应用前景^[1]。锂离子电池正极材料多采用 LiCoO_2 , 但因钴资源匮乏而价格昂贵, 且材料存在一定毒性, 过充电时存在一定的安全隐患^[2]。 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 被认为是 LiCoO_2 的替代品。 LiNiO_2 具有比 LiCoO_2 更高的比容量和较低的成本, 然而化学和电化学性质方面的不稳定性造成其在合成难度和安全方面存在缺陷, 难以推广使用^[3]。

晶石状 LiMn_2O_4 虽成本低廉安全性好, 但由于 Jahn-Teller 效应和锰溶解, 导致电池循环性能尤其是高温循环性能差, 储存性能不佳, 比容量偏低^[4]。近几年, 有人着手研究了在 LiNiO_2 中掺杂大量锰元素的 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 材料它具有许多优于 LiNiO_2 的性质。例如, 容量高, 结构稳定, 热稳定性好, 循环性能佳。不足之处在于传统固相合成该材料过程中伴有 Li_2MnO_3 的产生且产物中含有未反应完全的 NiO 杂质; 其次, 较低的电子传导速率使得中等电流密度也会导致其容量急剧下降。进一步研究发现, 钴的掺杂不仅可以降低其合成难度, 还可以提高电子传导速率和热稳定性, 新型正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 以其优

良的性能得到了研究者的广泛关注，它比容量大、循环性能好和工作电压高、热力学稳定性高、安全性好，综合了 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和 LiMnO_2 的优点，在 4.2 V 为充电上限电压时，能够分别达到 150 mAhg^{-1} 和 200 mAhg^{-1} 的放电容量，成为电池材料研究的一大热点。但它在振实密度，高倍率放电效果，重现性等方面还需要改进本^[5]。本实验制备了 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 样品，并研究了不同掺杂含量 Ti 对 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 样品其晶形结构、表面形貌以及电化学性能的影响。

2 实验部分

2.1 样品的制备及电池测试

前驱体 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{CO}_3$ 的合成：以硫酸镍、乙酸钴、乙酸锰为原料，按物质的量比 $n(\text{Ni}) : n(\text{Co}) : n(\text{Mn}) = 3 : 1 : 1$ 准确称量 0.01mol 的硫酸镍、0.003mol 醋酸钴、0.003mol 醋酸锰置于烧杯中，在 60℃ 的水浴中用去离子水溶解配制制成溶液，在搅拌的条件下与碳酸钠溶液混合，同时用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 控制溶液 pH 值在 8.5~12.5 之间，待反应完全陈化 18 个小时。过滤，所得的沉淀用去离子水充分洗涤后，将沉淀物置于 120℃ 真空干燥 4 小时，便得到前驱体 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{CO}_3$ 。
 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 样品的合成：将所得的前驱体和氢氧化锂按物质的量比 1 : 1 混合并研磨均匀，在 800℃ 的空气中烧结 12 个小时，冷却至室温经过研磨即可得到样品。
掺杂 Ti 的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ 样品合成：按 $n(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{CO}_3 + \text{TiO}_2) : n(\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1 : 1$ 按的比例，其中 x 分别为 0、0.02、0.04、0.06，将前驱体、氢氧化锂、二氧化钛混合研磨均匀，在 800℃ 的空气中烧结 12 个小时，冷却至室温经过研磨即可得到样品。

2.2 性能测试

用 XRD (Rint-2000, Rigaku) 和 SEM (JEOL, JSM-5600LV) 分别表征样品的晶体结构和表面形貌。按 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3 : \text{C} : \text{PVDF} = 8 : 1 : 1$ 的质量比混合均匀后涂片，真空烘干后制成正极片。以锂片为负极，1mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{EMC} + \text{DMC}$ (体积比 1 : 1 : 1) 为电解液，Cellgard2400 聚丙烯多孔膜为隔膜，在充满氩气的干燥手套箱中装成 CR2025 型扣式电池。在电压 3.0V~4.2V 范围内进行充放电试验。

3 结果与讨论

3.1 样品的晶型结构分析

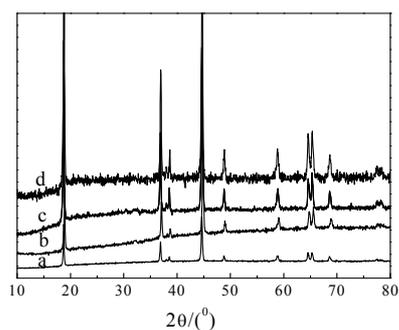
图 1 为不同含量 Ti 掺杂 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ 样品的 XRD 图，可见掺杂 Ti 没有改变样品的晶体结构，仍为标准 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 的层状结构，属 R-3m 空间群。

3.2 样品的形貌分析

图 2 为不同含量 Ti 掺杂 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ 样品的扫描电镜图谱。由图可知，随着掺杂 Ti 含量的增加，样品颗粒状逐渐显示出类球状。

3.3 样品的电化学性能研究

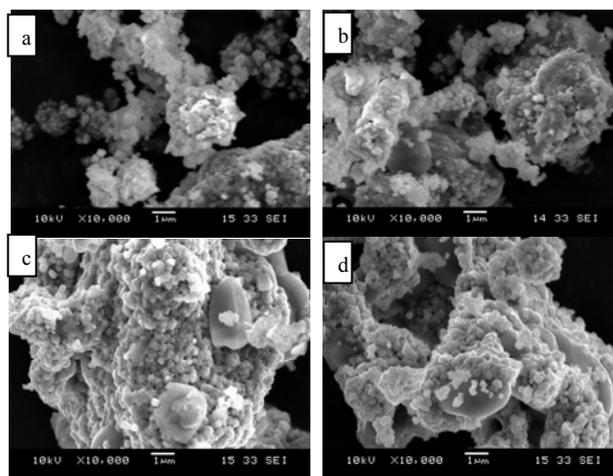
图 3 为不同含量 Ti 掺杂 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ 样品以 0.2C 充放电时的首次充放电曲线图。由图可知，钛掺杂含量 $x=0$ 、 $x=0.02$ 、 $x=0.04$ 、 $x=0.06$ 样品的首次放电容量分别为 $128.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $140.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $150.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $172.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。



a. $x=0$ b. $x=0.02$ c. $x=0.04$ d. $x=0.06$

图1 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ 样品的XRD图

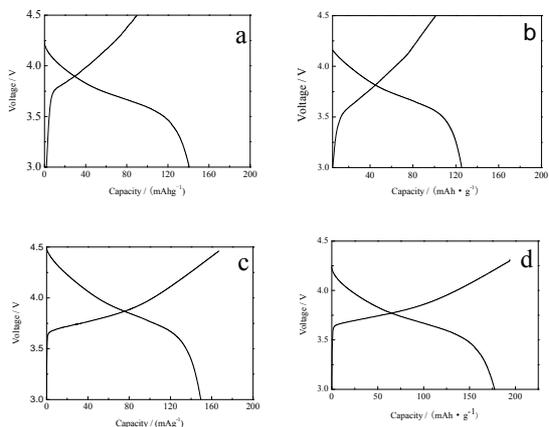
Figure.1 XRD patterns of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$



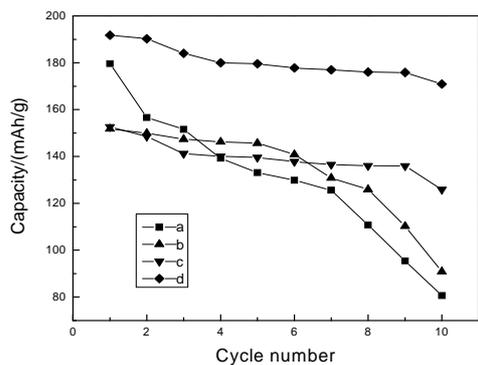
a. $x=0$ b. $x=0.02$ c. $x=0.04$ d. $x=0.06$

图2 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ 样品的扫描电镜图

Figure.2 SEM patterns of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$



a. x=0 b. x=0.02 c. x=0.04 d. x=0.06
图 3 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ 样品的首次充放电曲线
Figure.3 The first Charge-discharge curves of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$

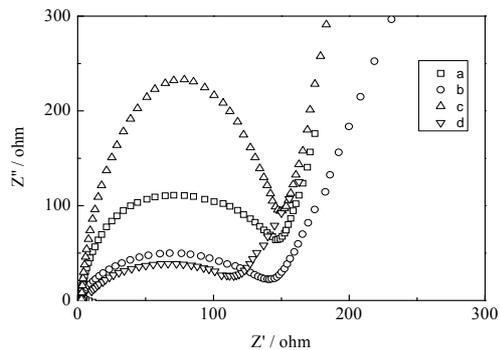


a. x=0 b. x=0.02 c. x=0.04 d. x=0.06
图 4 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ 样品的循环性能
Figure.4 Cycling performance of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$

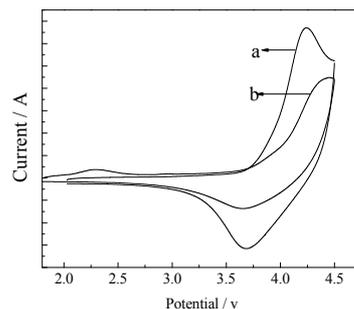
图 4 为不同含量 Ti 掺杂 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ 样品的循环性能。由图可知，钛掺杂含量为 $x=0$ 、 $x=0.02$ 、 $x=0.04$ 、 $x=0.06$ 的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ 样品首次放电容量分别为 $128.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $140.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $150.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $172.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，经过 10 次循环后容量分别为 $80.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $90.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $125.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $170.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，样品的衰减率分别为 37.4%、35.6%、16.2%、1%。可见，钛掺杂含量 $x=0.06$ 的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ 样品循环性能最好。

3.4 样品的交流阻抗研究

图 5 为各样品的交流阻抗图谱，可看出随着 Ti 掺杂含量的增加，样品的电化学阻抗变小，钛掺杂含量 $x=0.06$ 的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ 样品电化学阻抗最小。



a. x=0 b. x=0.02 c. x=0.04 d. x=0.06
图 5 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ 样品的交流阻抗图
Figure.5 AC Impedance plots of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$



a. $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}\text{O}_2$ b. $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$
图 5 样品的循环伏安曲线

Figure.5 Cyclic voltammogram curves of samples

3.5 循环伏安研究

图 6 分别为 $x=0$ 、 $x=0.06$ 时 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ 的样品在扫描速度为 $0.05 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 、扫描范围在 $3\text{V}\sim 4.5\text{V}$ 的循环伏安曲线图。 $x=0$ 时 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ 的样品在 4.25V 和 3.61V 时产生氧化峰和还原峰， $x=0.06$ 时 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ 的样品在 4.15 和 3.62 时产生氧化峰和还原峰。掺杂 Ti 含量为 $x=0.06$ 的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ 样品氧化峰和还原峰的电位差减小，说明适量 Ti 掺杂提高了电极反应可逆性。

4 结论

采用共沉淀法制备了 Ti 掺杂的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 锂离子电池正极材料。Ti 掺杂未改变样品的层状结构，提高了样品电极反应的可逆性，降低了样品的电化学阻抗。Ti 掺杂含量 $x=0.06$

$\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ 样品的首次放电容量为 $172.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环 10 次后容量 $170.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

References (参考文献)

- [1] Min Gyu Kim, Hyun Joon Shin. XAS investigation of inhomogeneous metal-oxygen bond covalency in bulk and surface for charge compensation in li-ion battery cathode $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ materials[J]. Electrochemical Society, 2005, 152 (7): A1320.
- [2] Chen X L, Wu G J. Lithium-ion battery cathode material progress of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ [J]. Metallic Functional Materials, 2009.
陈小丽, 武国剑. 锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的研究进展. 金属功能材料, 2009
- [3] Liao P Y, Duh J G, Sheen S R.. Microstructure and electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.4-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ cathode materials[J] J. Power Sources, 2005, 143: 212.
- [4] Li Y B, Chen B Z, Xu Z, et al. Preparation and properties of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2)_{1-y}\text{MyO}_2$ (M=Al, Mg, Ti) cathode materials [J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(8): 1474.
李义兵, 陈白珍, 徐徽, 等. $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2)_{1-y}\text{MyO}_2$ (M=Al, Mg, Ti) 正极材料的制备及性能 [J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(8): 1474
- [5] Li D Ch, Muta T, Zhang L Q, et al. [J]. J. Power Sources, 2004, 132: 150-155.