

2014-04-28

## 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

Xiao-xi JIN

Yi-xiao LI

Yong YANG

Zhou-cheng WANG

*College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China;*  
zcwang@xmu.edu.cn

---

### Recommended Citation

Xiao-xi JIN, Yi-xiao LI, Yong YANG, Zhou-cheng WANG. 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[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2014 , 20(2): 116-120.

DOI: 10.13208/j.electrochem.130516

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol20/iss2/5>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.130516

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

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

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 ~ 4.8 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.  $\text{Al}^{3+}$  原子半径与  $\text{Mn}^{4+}$  离子半径接近, 易于掺杂, 且 Al—O 键有较高稳定性. 本文用  $\text{Al}^{3+}$  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  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  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  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  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 ~ 4.8 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) <sub>exp</sub>	(Co/M) <sub>exp</sub>	(Ni/M) <sub>exp</sub>	(Al/M) <sub>exp</sub>
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 <sub>1</sub> . $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.552}\text{Co}_{0.079}\text{Ni}_{0.158}\text{Al}_{0.015}\text{O}_2$	0.700	0.100	0.200	0.0196
b <sub>2</sub> . $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.543}\text{Co}_{0.078}\text{Ni}_{0.155}\text{Al}_{0.030}\text{O}_2$	0.698	0.101	0.201	0.0381
b <sub>3</sub> . $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.536}\text{Co}_{0.077}\text{Ni}_{0.153}\text{Al}_{0.043}\text{O}_2$	0.699	0.102	0.199	0.0572
b <sub>4</sub> . $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.529}\text{Co}_{0.076}\text{Ni}_{0.151}\text{Al}_{0.055}\text{O}_2$	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 sample

## 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。

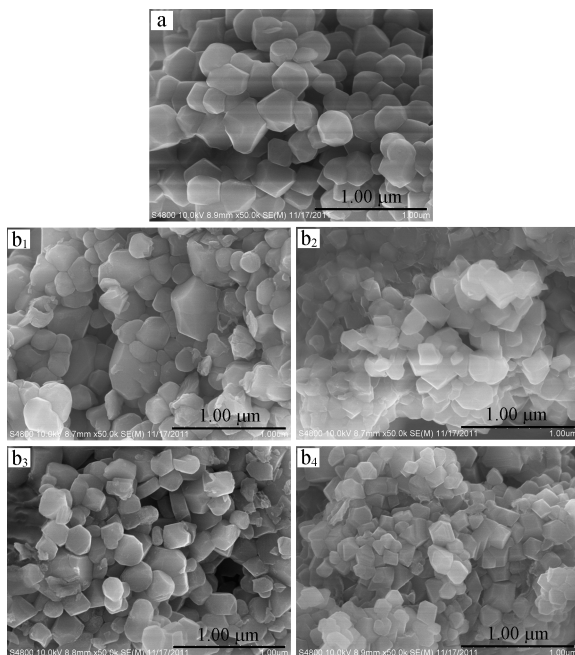
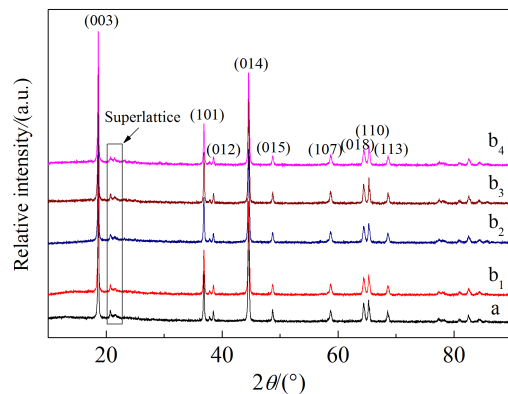
图 1 a、b<sub>1</sub>、b<sub>2</sub>、b<sub>3</sub> 和 b<sub>4</sub> 样品的 SEM 照片Fig. 1 SEM images of a, b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>, b<sub>3</sub> and b<sub>4</sub> samples

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 ( $R\bar{3}m$  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  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  组分, 其过渡金属层中的锂离子倾向于和锰离子包围形成  $\text{LiMn}_6$  的超晶格有序排列<sup>[5]</sup>。掺铝样品的 XRD 谱图并未发生明显改变, 说明  $\text{Al}^{3+}$  并未单独成相, 峰的位置未发生明显偏移, 这可能归因于  $\text{Al}^{3+}$  原子半径 ( $r = 0.0535 \text{ nm}$ ) 与  $\text{Mn}^{4+}$  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  $479 \text{ cm}^{-1}$  和  $589 \text{ cm}^{-1}$  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<sup>[6]</sup>。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、b<sub>1</sub>、b<sub>2</sub>、b<sub>3</sub> 和 b<sub>4</sub> 样品的 XRD 谱图Fig. 2 Powder XRD patterns of a, b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>, b<sub>3</sub> and b<sub>4</sub> 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(b<sub>2</sub>)电极 1C 倍率(180 mA·g<sup>-1</sup>)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

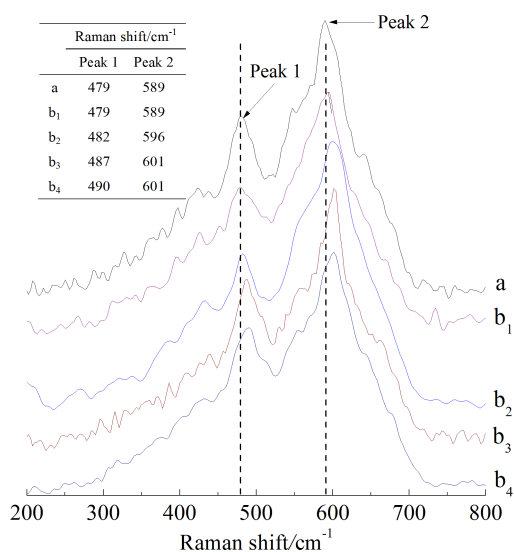


图 3 a、b<sub>1</sub>、b<sub>2</sub>、b<sub>3</sub> 和 b<sub>4</sub> 样品的拉曼光谱图  
Fig. 3 Raman spectra of a, b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>, b<sub>3</sub> and b<sub>4</sub> samples

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% (b<sub>1</sub>, by mole) 和 4% (b<sub>2</sub>, by mole) 时, 其比容量 (b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>) 和富锂电极 (a) 比容量相近, 约 210 mAh·g<sup>-1</sup>, 100 周期循环掺铝富锂电极 (b<sub>2</sub>) 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(b<sub>2</sub>)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<sub>a</sub> 和 I<sub>b</sub> 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

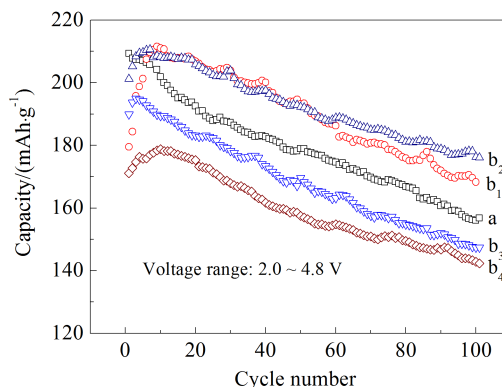


图 5 a、b<sub>1</sub>、b<sub>2</sub>、b<sub>3</sub> 和 b<sub>4</sub> 电极的循环性能曲线  
Fig. 5 Cycling performance of a, b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>, b<sub>3</sub> and b<sub>4</sub> elec-

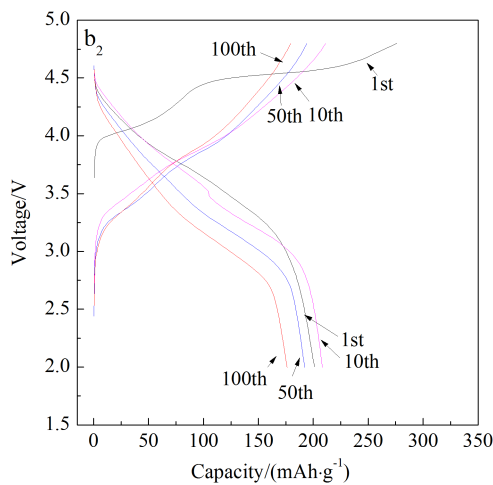
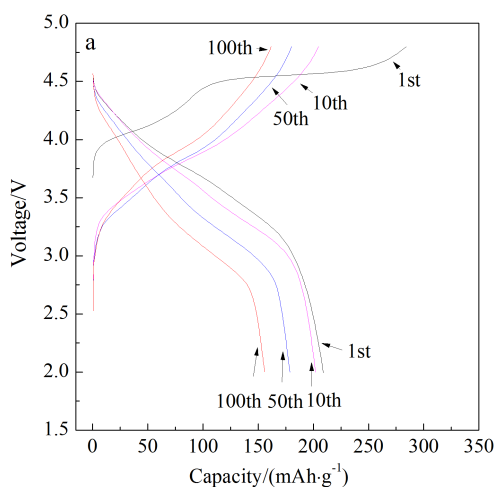
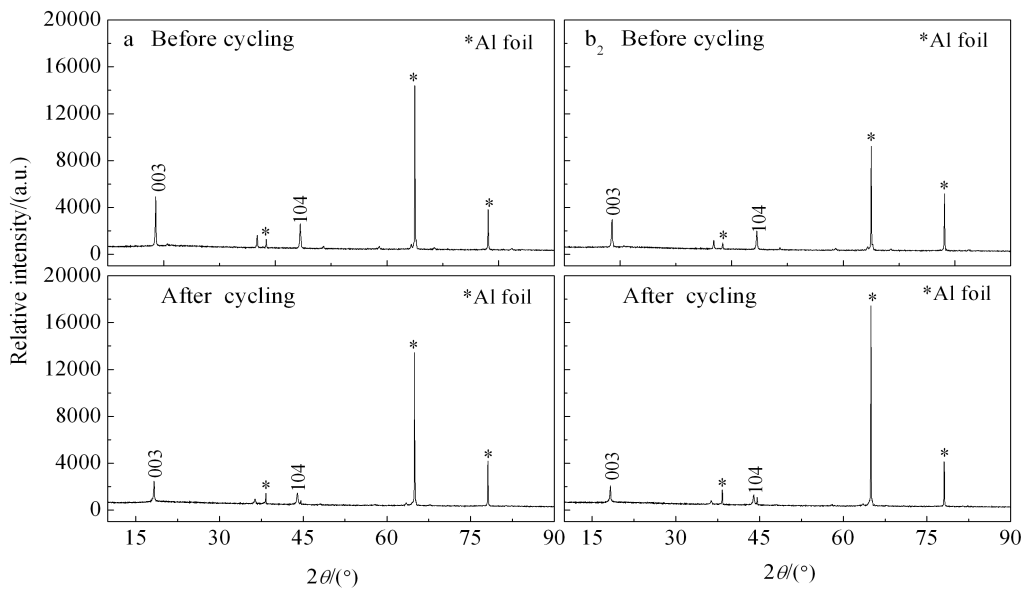


图 4 a 电极和 b<sub>2</sub> 电极的充放电曲线  
Fig. 4 The charge and discharge curves of a and b<sub>2</sub> electrode

图 6 a、b<sub>2</sub> 样品充放电前后的非现场 XRD 表征Fig 6 *Ex-situ* XRD patterns of a and b<sub>2</sub> samples before and after cycling表 2 初始与 60 周期循环 a 与 b<sub>2</sub> 样品的晶胞参数值Tab. 2 Lattice parameters of a and b<sub>2</sub> samples before and after 60 cycles

	Lattice parameter <i>c</i> /nm		Change in parameter ( <i>c</i> <sub>2</sub> - <i>c</i> <sub>1</sub> )/nm	Intensity/(a.u.)		<i>I</i> <sub>b</sub> / <i>I</i> <sub>a</sub>
	Before cycling ( <i>c</i> <sub>1</sub> )	After cycling ( <i>c</i> <sub>2</sub> )		Before cycling ( <i>I</i> <sub>b</sub> )	After cycling ( <i>I</i> <sub>a</sub> )	
a	1.42470(1)	1.44516(6)	0.02046	4030.77	1767.32	0.4385
b <sub>2</sub>	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 b<sub>2</sub> (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, Robert Armstrong A, Gitzendanner R. New intercalation compounds for lithium batteries: Layered  $\text{LiMnO}_2$  [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 1999, 9 (1), 193-198.
- [2] Thackeray M M, Johnson C S, Vaughney 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.  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -stabilized  $\text{LiMO}_2$  (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, Iannopolo S, Grey C P, et al. Local structure and cation ordering in  $\text{O}_3$  lithium nickel manganese oxides with stoichiometry  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Mn}_{(2-3x)}\text{Li}_{(1-2x/3)}]\text{O}_2$  NMR studies and first principles calculations[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2004, 7(7): A167-A171.

- [6] Abdel-Ghany A, Zaghbi 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