

Mo 掺杂的 $\text{Li}_2\text{NiTiO}_4$ 正极材料的电化学性能优化

黄泽亚, 汪长安

(清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘要: $\text{Li}_2\text{NiTiO}_4$ 是一种岩盐结构的层状锂电正极材料, 该材料能够嵌脱 2 个 Li 离子, 首次充电比容量大, 但不可逆容量也很大。本研究通过掺杂 Mo 元素, 优化电化学性能, 提高了可逆比容量。通过柠檬酸溶胶凝胶法, 以 LiNO_3 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和钛酸四丁酯为原料, 以四水钼酸铵为钼源, 合成了 $\text{Li}_2\text{NiTiO}_4$ 和 $\text{Li}_{2.4}\text{Ni}_{0.67}\text{Ti}_{0.67}\text{Mo}_{0.26}\text{O}_4$, 可逆比容量从 85 mAh/g 提高到 162 mAh/g, 通过和炭黑复合, 优化导电性, 可逆比容量进一步提升到 210 mAh/g。

关键词: $\text{Li}_2\text{NiTiO}_4$; 锂离子电池; 柠檬酸溶胶-凝胶法; 正极材料

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-195-05

锂离子电池具有能量密度高、循环寿命长的优点, 广泛应用于便携式电子设备、电动工具和电动汽车等领域。新一代动力电池要求锂离子电池有更高的能量密度和更长的循环寿命, 也要更安全和成本更低。在锂离子电池的各个部件中, 正极材料尤其重要, 其性能对整个电池有决定性的影响。因此, 对现有正极材料的优化以及发展新型正极材料成为该领域的研究热点^[1]。

锂电正极材料中以 LiFePO_4 为代表的聚阴离子型正极材料安全性好且成本较低, 但导电性差、能量密度有限。以 LiCoO_2 为代表的层状正极材料, 能量密度高, 但成本较高且安全性较差。含锰的尖晶石正极材料倍率性能较好, 但比容量太低且 Mn 在温度超过 50 °C 时容易溶于电解质, 造成电池性能的急剧恶化^[2]。层状正极材料尽管成本较高, 但仍是最被看好的动力电池材料之一。层状正极材料通常含有 Ni、Co 和 Mn 元素的一种或几种。Ni 基正极材料具有电压平台高的优点, 但 LiNiO_2 的合成条件比较苛刻, 且循环过程中晶体结构不稳定。对 Ni 基正极材料进行掺杂可以稳定其晶体结构, 改善其循环稳定性^[3]。J. Gopalatrakshnan 等人用 Ti 替换一半的 Ni, 合成了 $\text{Li}_2\text{NiTiO}_4$, 发现这是一种阳离子无序排布的岩盐型结构^[4]。S. Prabaharan 等人测量了 $\text{Li}_2\text{NiTiO}_4$ 的电化学性能, 发现尽管它有 290 mAh/g 的理论比容量, 但可逆比容量仅有 96 mAh/g^[5]。Y. Kawano 等人用 Si 对 Ti 为进行掺杂, 得到 $\text{Li}_2\text{NiSi}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{TiO}_4$, 在 0.32 mA/g 的电流密度下循环, 得到 145.5 mAh/g 的可逆比容量^[6]。X. Jin 等人用 Mo 掺杂三元富锂材料改善倍率性能, 发现 Mo 的掺入能够增大层状材料的层间

距, 方便 Li 离子的脱嵌^[7]。

本研究采用柠檬酸溶胶凝胶工艺, 以 LiNO_3 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 为原料, 以 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为钼源, 合成 $\text{Li}_2\text{NiTiO}_4$ (LNTO) 和 $\text{Li}_{2.4}\text{Ni}_{0.67}\text{Ti}_{0.67}\text{Mo}_{0.26}\text{O}_4$ (LNTMO), 然后使用炭黑 (Super P) 和 LNTMO 混合球磨, 合成 LNTMO/C 复合材料。采用 XRD、SEM 和 XPS 对材料的晶体结构, 微观形貌和元素价态进行了表征。用恒流充放电、循环伏安和交流阻抗谱对电池的电化学性能进行测试。

1 实验

原料 LiNO_3 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, 以 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为分析纯。首先将 LiNO_3 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解在去离子水中得到溶液 A, 为了弥补 Li 在高温煅烧时的挥发损失, LiNO_3 过量 5%。柠檬酸和总金属离子的摩尔比为 1.5:1。柠檬酸和金属盐分别用少量去离子水溶解, 然后混合在一起, 滴加入化学计量比的钛酸四丁酯, 在 60 °C 的温度下充分搅拌。然后将温度升高到 80 °C, 倒入溶液 A。将温度保持在 100 °C, 同时进行磁力搅拌, 蒸发溶液中的水分, 直到混合溶液变成凝胶。将凝胶转移到鼓风干燥箱, 在 150 °C 干燥 8 h。这时会有棕黄色的树脂泡沫形成。将树脂碾碎, 在 750 °C 空气中煅烧 4 h, 得到所需要的材料。

采用 Bruker-D8 Advance Da Vinci X 射线衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.15406$ nm, 40 mA, 40 kV, 步长=0.02°, $2\theta=10^\circ\sim 90^\circ$) 进行物相分析; 采用 JSM-7001F 型扫描电

收稿日期: 2017-07-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51572145)

作者简介: 黄泽亚, 男, 1990 年生, 博士生, 清华大学材料学院, 北京 100084, 电话: 010-62785645

子显微镜 (MERLIN Compact, ZEISS, German)对样品微观形貌进行表征; 采用 XPS (ESCALAB 250 Xi) 分析样品表面的元素和价态。

以金属 Li 为负极, 组装半电池来测试。LNTMO/C 电池的活性物质采用 85% (质量分数) 的 LNTMO 和 15% (质量分数) 的炭黑 (Super P) 球磨 2 h 得到。将活性物质、Super P 和 PVDF 以 8:1:1 的比例混合, 使 PVDF 溶于 NMP 中, 混合得到浆料, 并以 1000 r/min 的速率磁力搅拌 12 h。将浆料涂覆在铝箔表面, 然后在 120 °C 真空干燥箱烘 10 h, 制成正极片。在手操箱中组装成纽扣电池。电解液采用深圳新宙邦公司的 1mol LiPF₆ 溶解在碳酸二甲酯 (DEC) 和碳酸二甲酯 (DMC) 以 1:1 混合的溶剂中。隔膜采用美国 Celgard 公司的 PP/PE/PP 2325 三层聚合物隔膜。充放电循环在蓝电 LAND CT2001A 仪器上测试, 电压区间为 1.5~4.5 V, 电流密度约为 20 mA/g。循环伏安和交流阻抗在上海辰华的电化学工作站 CHI760E 上进行测试, 循环伏安的扫描速率为 0.1 mV/s, 交流阻抗的电压振幅为 5 mV, 频率范围为 1 Hz~100 kHz。

2 结果与讨论

2.1 结构和形貌表征

图 1 为 LNTMO 和 LNTO 的 XRD 图谱, 从图可见, 它们具有相同的衍射峰。通过数据库检索, LNTO 和 LNTMO 具有和 LiTiO₂ 相同的结构, 属于阳离子无序的岩盐结构 (空间群 Fm-3m)。在这种结构中, 阳离子在 4a 位置混排, O²⁻ 位于 4b 位置。从图 1b 35°~45° 之间的局部放大图来看, LNTMO 的峰位相比 LNTO 向高角度偏移, 表面 Mo 离子的替换, 引起晶格收缩。事实上 Mo⁶⁺ 的离子半径为 5.9 nm, 它比 Li⁺(7.6 nm), Ni²⁺(6.9 nm), 和 Ti⁴⁺(6.05 nm) 的离子半径都要小。XRD 表明 Mo 掺入 LNTO 中保持了原有晶体结构, 而晶格

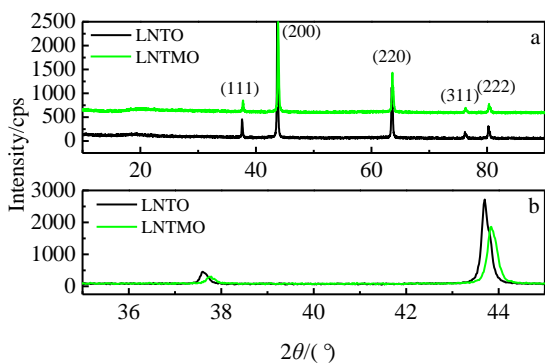


图 1 LNTO 和 LNTMO 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of LNTO and LNTMO (a); amplified local patterns between 35° and 45° (b)

常数从 0.4210 nm 减小到 0.4197 nm。

图 2 比较了在 600、700、750 和 850 °C 空气中 4 h 煅烧柠檬酸溶胶凝胶的前驱体获得的 LNTMO 材料的 XRD 图谱和 SEM 照片。从图中可以看出, 从 600~850 °C 合成 LNTMO, 仍然保持着岩盐的结构, 均没有杂相出现。从 SEM 照片来看, 较低温度下 (600 和 700 °C) 合成的 LNTMO 具有较小晶粒, 但分散性不够好。850 °C 合成的 LNTMO 具有完整的晶粒, 但晶粒很大, 尺寸达到微米级。750 °C 能合成直径为 200~300 nm 的 LNTMO 晶粒, 均匀性和分散性都较好。选择 750 °C 合成的 LNTMO 材料进行电化学性能测试。

2.2 表面元素及价态分析

图 3 显示合成态 LNTMO 的 XPS 图谱, 可进行表面元素及价态分析。在全谱上可以找到 Ni 2p、Ti 2p、O 1s、Mo 3d 和 C 1s XPS 峰, 通过分峰拟合确定价态。Ti 的 XPS 峰位为 458.1 和 463.8 eV, 正好对应 Ti⁴⁺ 的 2P_{3/2} 和 2P_{1/2} [8]。Mo 的 XPS 峰位为 232.4 和 235.5 eV, 分别对于 Mo⁶⁺ 的 3d_{3/2} 和 3d_{5/2} 电子的能量 [9]。另外, 855.3 和 851.6 eV 分别从属于 Ni 的 2P_{3/2} 和 2P_{1/2} 电子结合能, 表明 Ni 为 +2 价 [10]。

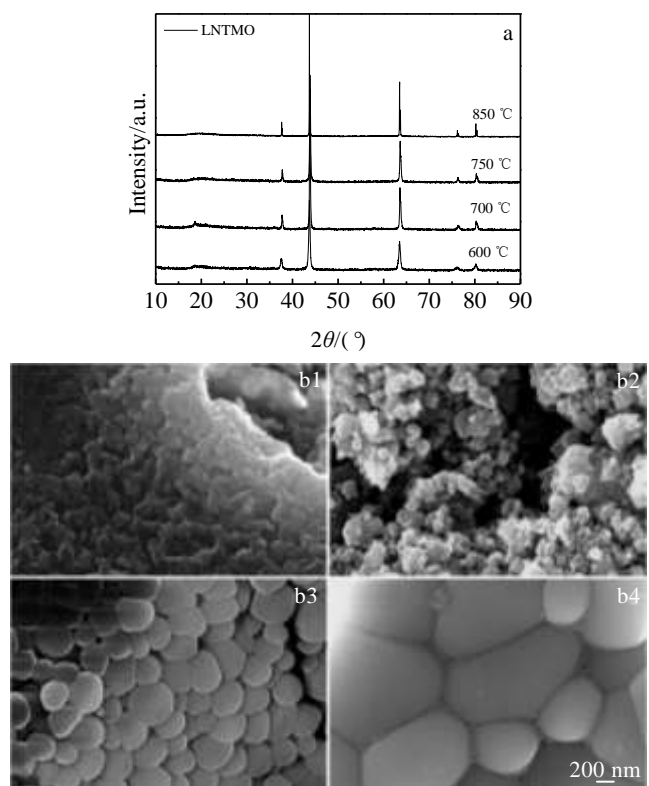


图 2 LNTMO 在不同温度合成的 XRD 图谱和 SEM 形貌

Fig.2 XRD patterns (a) and SEM images (b1~b4) of LNTMO synthesized at different temperatures: (b1) 600 °C/4 h;

(b2) 700 °C/4 h; (b3) 750 °C/4 h; (b4) 850 °C/4 h

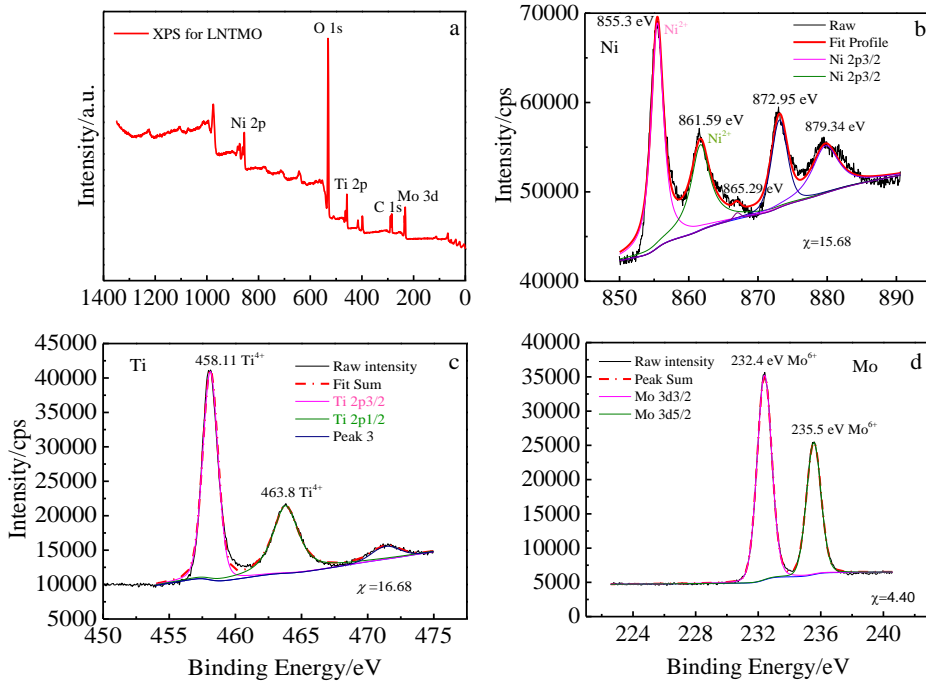


图 3 LNTMO 的 XPS 全谱和 Ni, Ti, Mo 元素 XPS 峰的拟合分析

Fig.3 Full XPS spectra of LNTMO (a) and the fitted peak profiles for Ni (b), Ti (c) and Mo (d)

2.3 电化学性能表征

为了研究 LNTMO 和 LNTMO 首次充放电的性能, 在大约 22 mAh/g 的电流密度下进行充放电, 图 4a 显示首次充电和放电的电压-比容量轮廓曲线。从图中可以看出 LNTMO 和 LNTMO 有大致差不多的初始充电比容量, 分别是 187 和 182 mAh/g。然而从放电曲线来看, 首次放电, LNTMO 放出了 162 mAh/g 的比容量, 库伦效率为 86.6%; LNTMO 仅放出了 85 mAh/g 的比容量, 库伦效率仅为 46.7%。可见, Mo 离子的掺杂不会影响充电的比容量, 但是能够提高可逆比容量, 大大改善库伦效率。通过计算可知, 如果晶格中的 Li 离子全部脱出, LNTMO 的理论比容量为 291 mAh/g, LNTMO 的理论比容量为 363 mAh/g, 因高价 Mo⁶⁺ 离子的掺杂引入过量的 Li, 带来理论比容量的提升。充电的时候, 锂离子从晶格中脱嵌出来, 放电的时候, Li 离子嵌入晶格, LNTMO 材料为阳离子无序的岩盐结构, 当 Li 从晶格中大量脱出以后, 晶格发生部分塌缩, 层间距缩小, 使得放电时 Li 离子再次嵌入困难。而 Mo⁶⁺ 离子掺杂以后, 由于 +6 价的 Mo 离子和 O²⁻ 强烈的静电吸引力, MoO₆ 八面体具有很强的刚性, 这种刚性的 MoO₆ 八面体能够很好支撑晶格, 起着支柱作用, 当 Li 大量脱出后, 晶体结构不至于发生太大的变化, 因而 Li 能够比较容易地回嵌到晶格中^[7]。从这一点解释了 Mo

的掺入大大提高了可逆比容量, 改善了首次库伦效率。然而 LNTMO 的 187 mAh/g 首次充电容量只有理论比容量的一半, 这是由于 LNTMO 的电子电导比较低,

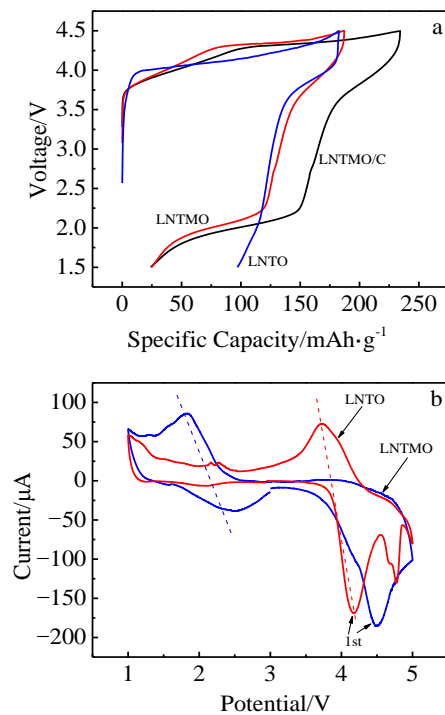


图 4 LNTMO 和 LNTMO 第 1 周充放电循环曲线和 CV 曲线

Fig.4 Voltage-specific capacity curves (a) and CV curves (b) of LNTMO and LNTMO at the first cycle

阻碍了存储容量的释放。为了改善电子电导率, 通过球磨的方法将碳材料(super P)和 LNTMO 复合, 得到 LNTMO/C 的复合电极。对 LNTMO/C 电池进行测试, 发现首次充电和放电比容量都有明显提升, 分别达到 234 和 210 mAh/g, 首次库伦效率为 89.6%。

从首次放电的曲线形状来看, LNTMO 和 LNTMO/C 电池在 2.0 V 左右有 1 个平台, 而 LNTMO 没有, 在 2.0 V 之上, LNTMO 的放电曲线和 LNTMO 的能够较好地重合在一起。由此表明, LNTMO 在 2.0 V 左右有不同于 LNTMO 的电化学反应。从图 4b (首周循环 CV 曲线)来看, LNTMO 确实在 2.0 V 左右有一对氧化还原峰, 该氧化还原峰对应着 Mo^{6+}/Mo^{4+} 的氧化还原。LNTMO 在 4.0 V 左右有一对氧化还原峰, 这可能对应这 Ni^{2+}/Ni^{4+} 的氧化还原。

图 5 对 LNTMO、LNTMO 和 LNTMO/C 的循环性能进行了表征。通过循环曲线来看, LNTMO 和 LNTMO/C 的 2 V 放电平台很明显, 它们的可逆比容量明显高于 LNTMO, 但是容量衰减比 LNTMO 也较快。从放电比容量来看, 经过 20 次循环, LNTMO/C 的比容量从 210 mAh/g 衰减到 124 mAh/g, 容量保持率为

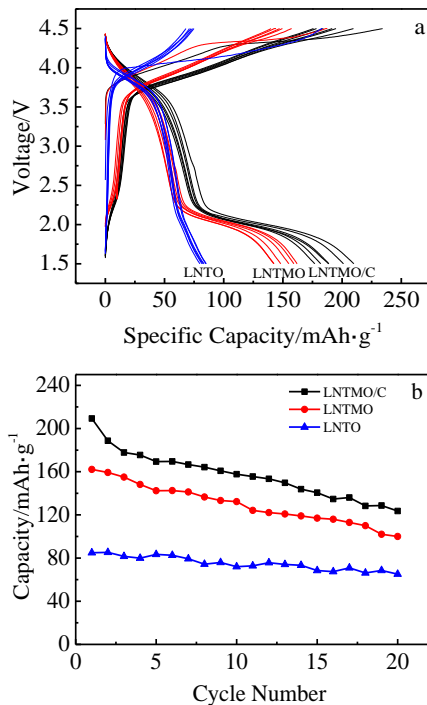


图 5 LNTMO, LNTMO and LNTMO/C 电池的前 5 次充放电循环曲线及前 20 次循环放电比容量保持率

Fig.5 Charge-discharge profiles for the former 5 cycles of LNTMO, LNTMO and LNTMO/C cells (a); the capacity retention of

the 20 charge-discharge cycles of LNTMO, LNTMO and LNTMO/C (b)

59%; LNTMO 的比容量从 162 mAh/g 衰减到 100 mAh/g, 容量保持率为 61.7%; LNTMO 循环 20 次, 放电比容量从 85 mAh/g 衰减到 65 mAh/g, 容量保持率为 76.7%。由此可见, LNTMO 掺杂 Mo 以后, 尽管比容量有很大的提升, 但循环稳定性需要进一步改善。

图 6 对循环前 LNTMO、LNTMO 和 LNTMO/C 电池的交流阻抗谱进行了比较, 阻抗图上 LNTMO 电池的阻抗半圆最大, LNTMO/C 的最小, 因此 LNTMO 的电阻最大, LNTMO 其次, LNTMO/C 的电阻最小。这是因为 Mo 离子的掺入降低了 Li 离子的扩散激活能, 提高离子电导, 和炭黑复合提高的电子电导, 从而降低了电池的内阻。

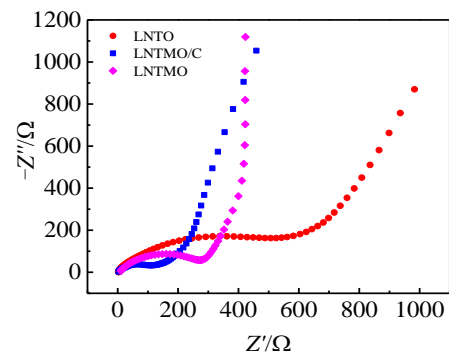


图 6 LNTMO、LNTMO 和 LNTMO/C 电池的交流阻抗谱

Fig.6 EIS of LNTMO, LNTMO and LNTMO/C cells

3 结论

1) 通过溶胶凝胶法制备了阳离子无序的 LNTMO 岩盐结构和 Mo 掺杂的纳米级正极材料, 750 °C 煅烧样品颗粒形貌均匀。

2) 在 22 mA/g 的电流密度下, LNTMO 的首次放电比容量为 85 mAh/g, 掺 Mo 的 LNTMO 比容量为 162 mAh/g, 而与炭黑复合后的 LNTMO 的可逆比容量提升到 210 mAh/g。由于 Mo 的掺入, LNTMO 的电阻率比 LNTMO 小, 通过和炭黑复合, 进一步提高的复合电极的电导率, 从而释放更大的比容量。

参考文献 References

[1] Croguennec L, Palacin M R. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2015, 137: 3140

[2] Ma Can(马 璨), Li Hong(李 泓). *Energy Storage Science and Technology*(储能科学与技术)[J], 2014, 3(1): 53

[3] Kang S H, Amine K. *J Power Source*[J], 2003, 119: 150

- [4] Sebastian L, Gopalakrishnan J. *Journal of Solid State Chemistry* [J], 2003, 172: 171
- [5] Prabaharan S. *Solid State Ionics*[J], 2004, 172: 39
- [6] Kawano Y, Kitajou A, Okada S. *Journal of Power Sources*[J] 2013, 242: 768
- [7] Jin X, Xu Q J, Liu H M. *Ionics*[J], 2016, 22: 1369
- [8] Xiong L, Xu Y, Zhang C *et al. Journal of Solid State Electrochemistry*[J], 2010, 15: 1263
- [9] Gao H, Jiao L, Yang J *et al. Electrochimica Acta*[J] 2011, 56: 9961
- [10] Sun C F, Li W J. *Ionics*[J], 2016, 22: 1501

Enhanced Electrochemical Properties of $\text{Li}_2\text{NiTiO}_4$ Cathode with Mo-Doping

Huang Zeya, Wang Chang'an

(State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: $\text{Li}_2\text{NiTiO}_4$ is a kind of layered cathode materials with rock-salt structure for lithium ion battery which can extract 2 lithium ions per formula. The material has larger charged capacity, but the reversible discharge capacity is limited. Molybdenum was doped into $\text{Li}_2\text{NiTiO}_4$ cell by a citric acid sol-gel method using LiNO_3 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, and Tetrabutyl titanate as starting materials, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ as a molybdenum source. The structure, micro morphology and elements' valences were characterized by XRD, SEM and XPS. The electrochemical properties were tested with charge-discharge cycle, CV and EIS. After Mo-doping, the electrochemical properties are enhanced: the reversible specific capacity is increased from 85 mAh/g to 162 mAh/g. What's more, when the Mo doped $\text{Li}_2\text{NiTiO}_4$ is composited with carbon, the conductivities are improved and the reversible specific capacity further increases to 210 mAh/g.

Key words: $\text{Li}_2\text{NiTiO}_4$; lithium ion battery; citric acid sol-gel method; cathode material

Corresponding author: Wang Chang'an, Professor, State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, Tel: 0086-10-62785488, E-mail: wangca@tsinghua.edu.cn