

# Zn 掺杂对 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 结构与电化学性能的影响

毛新钰, 梁小平, 刘建, 李冬梅, 左蕊, 刘铠, 罗大军, 王瑞雪

(天津工业大学 中空纤维膜材料与膜过程省部共建国家重点实验室培育基地, 天津 300387)

**摘要:** 用溶胶凝胶法制备了  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mn}_{1/3}\text{Zn}_x\text{O}_2$  ( $x=0, 1/24, 2/24, 4/24$ ) 锂离子电池正极材料。由 X 射线衍射和扫描电镜对其分析结果表明, Zn 掺杂不改变  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  的  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  层状结构, 当掺杂量达到 4/24 时, 杂相产生。电化学研究表明, 当 Zn 掺杂量为 2/24 时,  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  首次放电容量由未掺杂的  $169.2 \text{ mAh g}^{-1}$  降低为  $160.1 \text{ mAh g}^{-1}$ , 但循环性能明显提高, 30 次循环后的容量保持率由未掺杂的 89.2% 升至 97%。并且在 20、40、60 和  $80 \text{ mA g}^{-1}$  不同的电流密度下继续循环 20 次后, 当再次恢复到  $20 \text{ mA g}^{-1}$  的电流密度时, 放电容量可恢复到  $150.3 \text{ mAh g}^{-1}$ 。

**关键词:** 锂离子电池;  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  正极材料; 溶胶凝胶法; Zn 掺杂

中图分类号: TQ152

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)03-0743-05

锂离子电池是一种先进的绿色高能二次电池, 具有广阔的应用前景, 所以研究开发价格低廉的正极材料具有现实意义。其中三元正极材料  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$  系列中最具代表性的  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ , 具有安全、成本低、热稳定性好、容量高、循环寿命长等特点, 被认为是最有前途的正极材料<sup>[1-4]</sup>。目前,  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  正极材料存在的问题主要是材料的首次充放电效率低, 材料的稳定性、循环性能有待提高。在  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  晶格中,  $\text{Ni}^{2+}$  半径与  $\text{Li}^+$  半径相近, Ni 原子容易进入到 Li 原子的位置, 从而使其在长期循环过程中容量衰减, 导致电化学性能变差。

为了降低或消除过渡金属离子在锂层中的位错现象, 通过掺杂其他元素来提高锂离子电池正极材料结构的稳定性, 以进一步改善其循环性能<sup>[5-13]</sup>。目前对  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  的掺杂改性, 主要有阳离子掺杂、阴离子掺杂及阴阳离子复合掺杂<sup>[6-12]</sup>。Kim 等<sup>[14]</sup>以 Mg 为掺杂元素, 分别取代了三元材料中的 Ni、Co、Mn, 从而制备出了  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3-x}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mn}_{1/3-x}\text{Mn}_x)\text{O}_2$  ( $x=0\sim 0.04$ ) 正极材料。结果表明, 取代 Mn 的样品首次放电容量提高, 而且循环性能和倍率性能也有所提高; 而取代 Ni 和 Co 的样品放电容量却大幅降低, 循环性能也有一定程度的恶化, 但倍率性能有小幅上升。Sun 等<sup>[15]</sup>采用共沉淀法制备出了 Cr 掺杂的  $\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.3-x}\text{Cr}_x\text{Mn}_{0.35}\text{O}_2$  正极材料, Cr 的引入使首次放电容量下降,

但循环性能明显提高。目前关于以 Zn 改性  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  研究报道甚少, 鉴于此, 本研究采用 Zn 对  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  里的 Co 进行取代, 制备出不同 Zn 掺杂的  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mn}_{1/3}\text{Zn}_x\text{O}_2$ , 主要考察了 Zn 掺杂量对  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  结构与电化学性能的影响。

## 1 实验

将硝酸锂、硝酸镍、硝酸钴、硝酸锌及乙酸锰按一定的化学计量比溶于去离子水中, 再加入络合剂聚丙烯酸 (PAA), 配置成阳离子总浓度 ( $\text{Li}+\text{Ni}+\text{Co}+\text{Zn}+\text{Mn}$ ) 为  $0.6 \text{ mol/L}$  混合溶液, 其中 Zn 的含量分别为 ( $x=0, 1/24, 2/24, 4/24$ ), 即以硝酸锌取代相同摩尔量的硝酸钴, 将混合溶液在  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  的水浴条件下加热搅拌得到透明红色溶胶。溶胶在  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  恒温水浴中蒸发浓缩, 直至形成固体湿凝胶, 再将固体湿凝胶置于  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  鼓风干燥箱内干燥 12 h 得到固体干凝胶, 于  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  热处理 2 h, 得到 Zn 掺杂改性的  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  正极材料。

将合成的正极材料、导电剂炭黑、粘结剂 PVDF 按照质量比 80:10:10 的比例, 以 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 作溶剂混合均匀后涂于 A1 箔上, 干燥后压片得到直径为 18 mm 的正极片。以金属锂为对电极, 使用微孔聚丙烯隔膜, 电解液为  $1 \text{ mol/L LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ , 组装成 CR2016 扣式电池, 静置 12 h 后进行测试。

收稿日期: 2014-03-18

基金项目: 国家自然科学基金 (51102174)

作者简介: 毛新钰, 男, 1987 年生, 硕士生, 天津工业大学材料学院, 天津 300387, E-mail: 245303892@qq.com

采用德国 Netzsch 公司生产的 STA409 PC/PG 型 TG-DTA 联用热分析仪对合成过程中前驱体的热分解反应进行了研究。测试温度范围为 30~1000 °C，静态空气气氛，升温速度为 10 °C/min。采用 XRD 分析粉体物相和晶型结构。XRD 测试采用日本 Rigaku D/max-2500v/pc 型 X 射线衍射仪，采用 Cu 靶，K $\alpha$  射线的  $\lambda=0.1541$  nm，管压 40.0 kV，管放电倍率 0.100 A，扫描速率为 6 %/min，扫描范围 10°~80°。采用日本日立公司研制的 Hitachis-4800 型扫描电镜观察产物表面微观形貌。采用 LAND 电池测试系统测试充放电性能，充放电测试先以电流密度为 20 mA g<sup>-1</sup> 恒流充电到 4.4 V 后，再恒压充电至电流密度减小为恒流充电时的 1/10，静置 300 s，然后再以 20 mA g<sup>-1</sup> 电流密度恒流放电到 2.8 V 为止；同时按上述条件循环，考核循环寿命。进一步考察材料倍率放电性能，将放电电流密度在 20 mA g<sup>-1</sup> 的基础上依次增大至 40、60、80 mA g<sup>-1</sup>。

## 2 结果与讨论

图 1 是溶胶在 60 °C 下干燥后的前驱体 TG-DTG 曲线。由图可知，TG 曲线可以分为 3 个阶段：一是室温到 190 °C，此阶段的失重主要是前驱体中吸附水和结晶水的丢失所致，失重为 15.68%；二是 190~375 °C，这一过程的失重较多，约 35.26%，主要是硝酸盐、醋酸盐、过量 PAA、部分 PAA 盐的分解，产生金属碳酸盐或金属氧化物所致；第 3 个阶段发生在 375~440 °C，在这个过程中前驱体急剧失重，约 34.95%，在此温度范围下金属 PAA 盐、碳酸盐激烈热分解发生氧化反应，形成较为稳定的 LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 固溶体氧化物。当温度大于 440 °C 时质量基本不再变化，说明前驱体在 440 °C 左右已分解完全，形成最终氧化物，随着温度的升高氧化物逐渐生长，形成最终产物。

图 2 为不同 Zn 掺杂量的 LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3-x</sub>Mn<sub>1/3</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ( $x=0, 1/24, 2/24, 4/24$ ) 对应的 XRD 图谱。从图中

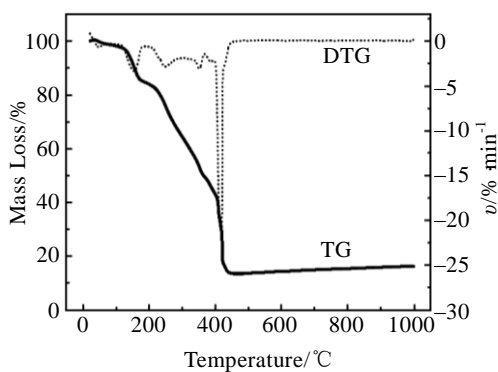


图 1 LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3-x</sub>Mn<sub>1/3</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ( $x=0$ )前驱体的 TG-DTG 曲线

Fig.1 TG-DTG analysis of LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3-x</sub>Mn<sub>1/3</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ( $x=0$ ) precursor

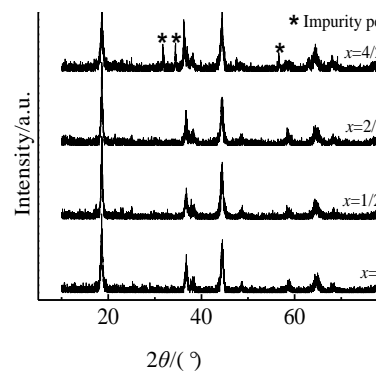


图 2 LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3-x</sub>Mn<sub>1/3</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 的 XRD 图谱  
Fig.2 XRD patterns of LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3-x</sub>Mn<sub>1/3</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>2</sub>

可以看出，未掺杂 Zn 样品的 XRD 图谱与多数文献[9-12]报道过的 LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 的 XRD 谱图相同，该材料为单一相的  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> 型六方层状结构。掺杂 Zn 后材料的 XRD 图谱与未掺杂材料的基本相同，但是掺杂 Zn 后，衍射峰的位置向低衍射角方向移动，强度也发生了一定的变化。原因是所掺杂的 Zn 元素的电子散射因子  $f_{Zn}$  与过渡元素 ( $Me=Ni, Co, Mn$ ) 的电子散射因子  $f_{Me}$  不同，使得材料的结构因子发生变化，在材料中 Zn 的固溶量不同，对材料结构因子影响不同，从而导致衍射峰强度不同<sup>[18]</sup>。当掺杂量分别为 1/24 和 2/24 时，对应的 XRD 图谱没有杂相峰存在，说明掺杂元素 Zn 已全部分散到 LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 材料晶格中，形成均匀的固溶体。同时用于表征阳离子混排程度的  $I(003)/I(104)$  的比值  $R$  均大于 1.2，说明阳离子混排程度低，(006) 与 (102) 峰以及 (108) 与 (110) 两组衍射峰分裂明显，说明材料具有很明显的层状结构<sup>[16,17]</sup>。当  $x$  值为 4/24 时出现了较明显的杂质峰，说明过多的掺杂剂不能溶入到晶体结构中完全形成固溶体结构，而以杂质相的形式出现，与文献[18]报道的相似。同时用于表征阳离子混排程度的  $I(003)/I(104)$  的比值  $R$  为 0.9，远小于 1.2，说明存在严重的阳离子混排现象。这一结果在随后的电化学性能方面也得到了相应的体现。

图 3 为不同 Zn 掺杂量 LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3-x</sub>Mn<sub>1/3</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 的 SEM 照片。从图 3 中可以观察到，随着掺杂量的逐渐增加，颗粒尺度也逐渐增大，其中  $x=1/24$  的样品颗粒大小与未掺杂样品相差不大，并且伴随着掺杂量增加的同时，颗粒团聚现象加剧。尤其是当  $x=4/24$  时，颗粒团聚现象明显。颗粒的团聚虽然一定程度上增加了材料的振实密度，但是会降低材料的比表面积，造成颗粒与电解质的接触面积减小，这会导致 Li<sup>+</sup> 的脱嵌困难。

图 4 为不同 Zn 掺杂量的  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mn}_{1/3}\text{Zn}_x\text{O}_2$

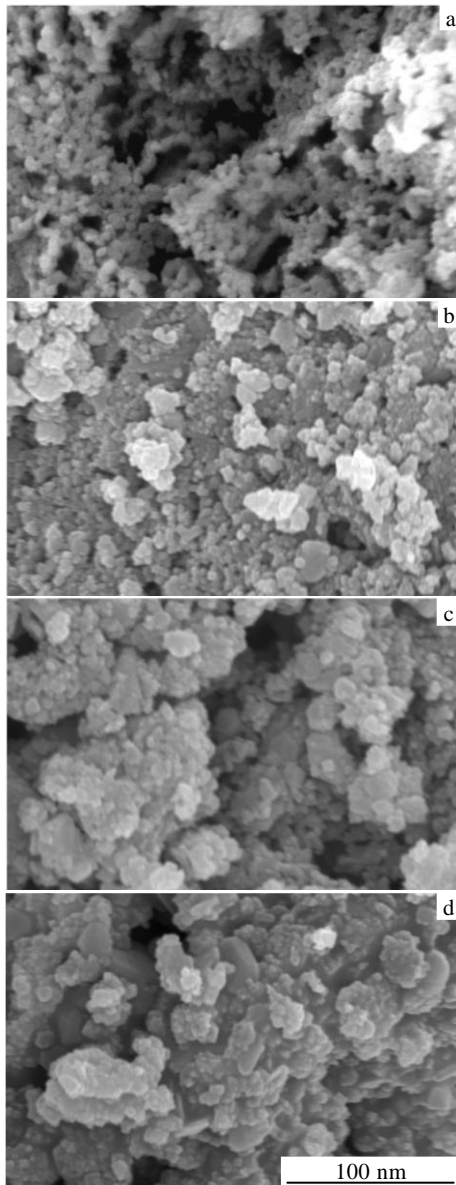


图 3  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mn}_{1/3}\text{Zn}_x\text{O}_2$  SEM 照片

Fig.3 SEM images of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mn}_{1/3}\text{Zn}_x\text{O}_2$ : (a)  $x=0$ , (b)  $x=1/24$ , (c)  $x=2/24$ , and (d)  $x=4/24$

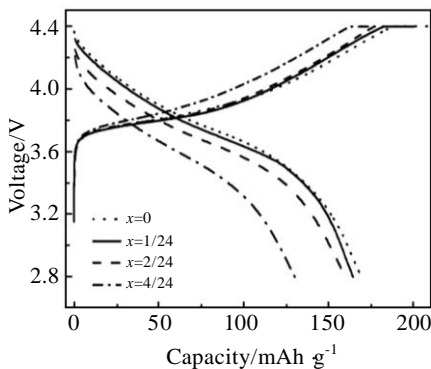


图 4  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mn}_{1/3}\text{Zn}_x\text{O}_2$  的首次充放电曲线

Fig.4 Initial charge-discharge profiles of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mn}_{1/3}\text{Zn}_x\text{O}_2$

( $x=0, 1/24, 2/24, 4/24$ ) 对应的首次充放电曲线。由图可以看出, 不同  $x$  值的  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mn}_{1/3}\text{Zn}_x\text{O}_2$  充放电曲线特征是一致的, 都为典型的  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  材料的充放电曲线特征: 充电开始时,  $\text{Li}^+$  脱出, 电压迅速上升到 3.6~3.8 V 之间, 开始出现了充电电压平台, 电压平台过后, 继续充电, 电压缓慢上升到截至电压 4.4 V。放电时过程相反, 锂离子回嵌至材料内部, 电压缓慢下降至 3.7 V 左右后出现放电电压平台, 主要对应于  $\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$  的还原反应, 之后电压迅速下降至放电结束电压 2.8 V。随着样品中 Zn 掺杂量的提高, 电池的充电平台略有升高, 而放电平台略有降低, 说明 Zn 的掺杂在一定程度上增大了电池的极化, 从而会导致充放电容量的降低。这是因为没有电化学活性的 Zn 元素取代了具有电化学活性的 Co, 导致  $\text{Co}^{3+}$  与  $\text{Co}^{4+}$  在充放电过程的转换减少。 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mn}_{1/3}\text{Zn}_x\text{O}_2$  ( $x=0, 1/24, 2/24, 4/24$ ) 样品的首次充/放电比容量分别为 208.1/169.2、200.6/164.5、194.6/160.1、178/130.2  $\text{mAh g}^{-1}$ , 相应的首次充放电效率分别为 81.3%、82%、82.3、73.1%, 随着  $x$  值的增大, 首次充放电效率先增大后减小, 这可能是因为适量的 Zn 元素可以对晶格结构起到一定的支撑和稳定作用, 并且有效抑制晶胞结构在首次充放电过程中不可逆的相变和塌陷, 但是过量的掺杂会导致杂相的产生, 从而导致电化学性能的急剧恶化。

图 5 为不同 Zn 掺杂量的  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mn}_{1/3}\text{Zn}_x\text{O}_2$  对应的 30 次循环的放电曲线。从图中可看出, 未掺杂 Zn 的  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  材料容量衰减很快, 循环 30 次后的容量由 169.2  $\text{mAh g}^{-1}$  降为 151  $\text{mAh g}^{-1}$ , 容量保持率仅为 89.2%。而  $x$  值为 1/24、2/24 时的  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mn}_{1/3}\text{Zn}_x\text{O}_2$  正极材料循环 30 次后的容量由 164.5、160.1  $\text{mAh g}^{-1}$  分别下降到 154.7、155.2  $\text{mAh g}^{-1}$ , 容量保持率分别达到 94%、97%。可能的原因是少量 Zn 掺杂占据了 Co 位, 造成了  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  的晶格缺陷, 并提高了其晶体内部原子的无序化程度, 因而提高了合成材料的导电性及稳定性, 进而循环性能有所改善。当 Zn 掺杂量继续增大为 4/24 时, 过多的 Zn 有可能占据 Co 以外的其它晶体位置, 杂相产生, 改变主体结构, 出现严重的阳离子混排程度, 降低可逆脱嵌  $\text{Li}^+$  的数量而影响电化学性能, 30 次的容量保持率仅有 69.1%。

图 6 为不同 Zn 掺杂的  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mn}_{1/3}\text{Zn}_x\text{O}_2$  的交流阻抗曲线。交流阻抗是研究电化学界面和电极反应的重要手段之一, 在电极过程中, 电荷转移阻抗起主导作用, 在阻抗图上以半圆弧表现出来, 半圆直径越大, 电荷转移阻抗就越大。从图中可以看到, 随着  $x$

值的增加，对应的高频区的半圆弧先减小后增大，当

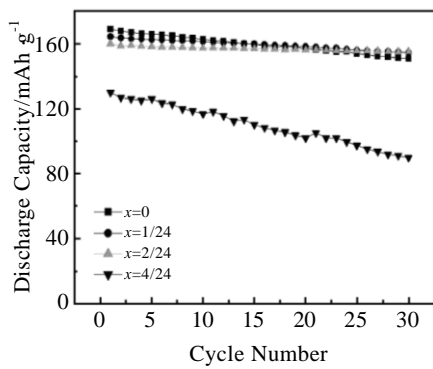


图 5 LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3-x</sub>Mn<sub>1/3</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 的循环性能图

Fig.5 Cycle performance of LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3-x</sub>Mn<sub>1/3</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>2</sub>

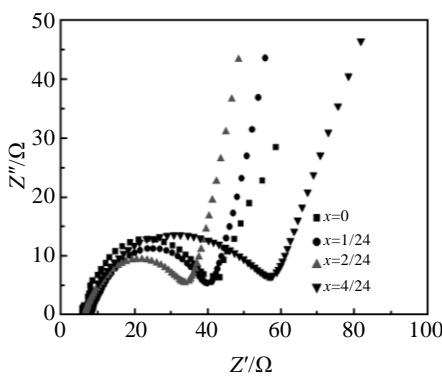


图 6 LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3-x</sub>Mn<sub>1/3</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 得到的交流阻抗图

Fig.6 EIS of LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3-x</sub>Mn<sub>1/3</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>2</sub>

$x$  为 2/24 时达到最小值，且电荷转移阻抗受循环影响显著，这充分说明适量的 Zn 掺杂能降低电极材料与电解液界面处的电荷转移阻抗，即在充放电过程中电荷转移更加容易，提高反应速率，达到了提高电子离子导电率的目的。

图 7 是 Zn 掺杂量为 2/24 的 LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3-x</sub>Mn<sub>1/3</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>2</sub>

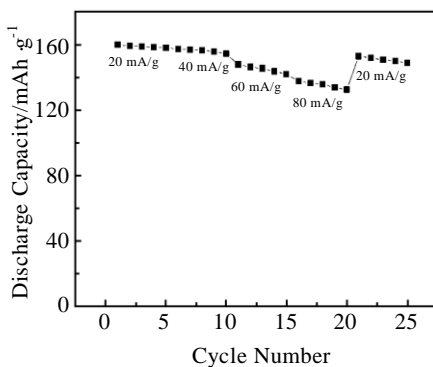


图 7 LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3-x</sub>Mn<sub>1/3</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ( $x=2/24$ ) 不同电流密度下的循环性能

Fig.7 Cycle performance of LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3-x</sub>Mn<sub>1/3</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ( $x=2/24$ )

at different current density

在不同电流密度充放电下的循环性能图。首先分别在 20、40、60、80 mA g<sup>-1</sup> 的电流密度各进行 5 次充放电循环，最后恢复到 20 mA g<sup>-1</sup> 的电流密度再充放电循环 5 次。从图 7 中可以看出随着循环次数和电流密度的增加，材料的放电容量逐渐减小，每一次电流密度的增加，材料的放电容量都会有个跳跃式减小，然而当再次恢复到 20 mA g<sup>-1</sup> 的电流密度时，材料的放电容量可恢复到 150.3 mAh g<sup>-1</sup>。

综上所述结果可知，所制备的材料具有较高的容量、好的循环稳定性和倍率性能。并与文献[4,19]的结果相比可知，掺杂适量的 Zn 可以提高 LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3-x</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 的电化学性能。

### 3 结论

1) 采用溶胶凝胶法制备不同 Zn 掺杂量的 LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3-x</sub>Mn<sub>1/3</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 正极材料，当  $x$  值为 1/24 和 2/24 时，Zn 可以完全融入 LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 的晶格中，没有杂相产生，为 LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 材料典型的  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> 型层状结构，当掺杂为 4/24 时，产生杂质相。

2) Zn 掺杂导致 LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 首次放电量减小，循环性能明显提高。当  $x=2/24$  时，首次放电容量由未掺杂的 169.2 mAh g<sup>-1</sup> 降为 160.1 mAh g<sup>-1</sup>，但循环性能明显提高，产物经过 30 次充放电循环后容量保持率由未掺杂的 89.2% 升高至 97%，同时电极材料与电解液界面处的电荷转移阻抗也有所减小。分别在 20、40、60、80 mA g<sup>-1</sup> 电流密度下继续循环 20 次后，当再次恢复到 20 mA g<sup>-1</sup> 的电流密度时，材料的放电容量可恢复到 150.3 mAh g<sup>-1</sup>，体现出较好的倍率性能。

### 参考文献 References

[1] Yabuuchi N, Ohzuku T. *J Power Sources*[J], 2005, 636: 146

[2] Yabuuchi N, Ohzuku T. *J Power Sources*[J], 2003, 171: 119

[3] Norio Takami, Hiroki Inagaki, Yoshinao Tatebayashi *et al.* *J Power Sources*[J], 2013, 244: 469

[4] Qiao Min(乔敏), Zhang Hailang(张海朗). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(9): 1667

[5] Kim J M, Kumagai N, Kadoma Y *et al.* *J Power Sources*[J], 2007, 174: 473

[6] Kim G M, Myung S T, Sun Y K *et al.* *J Electrochem Solid State Lett*[J], 2004, 7(12): A477

[7] Du Rongbin(杜荣斌), Liu Tao(刘涛), Jiang Xiaojun(姜效军). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(5): 932

- [8] Liu D, Wang Z X, Chen I Q. *Electrochem Acta*[J], 2006, 51: 4199
- [9] Wang L Q, Jiao L F, Yuan H T *et al.* *J Power Sources*[J], 2006, 162: 1367
- [10] Lin B, Wen Z Y, Gu Z H *et al.* *J Power Sources*[J], 2007, 174: 544
- [11] Kim G H, Myung H K, Seung T M *et al.* *J Power Sources*[J], 2005, 146: 602
- [12] He Y S, Li P, Ma Z F *et al.* *J Fluorine Chem*[J], 2007, 128: 139
- [13] Bai Yongmei(白咏梅), Qiu Peng(邱鹏), Han Shaochang(韩绍昌). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(5): 917
- [14] Kim G M, Myung S T, Sun Y K *et al.* *Electrochem Acta*[J], 2006, 51: 2447
- [15] Sun Y C, Xia Y G, Noguchi H. *J Power Sources*[J], 2006, 159: 1377
- [16] Ohzuku T, Uedaa, Nagayma M. *J Electrochem Soc*[J], 1993, 140(7): 1862
- [17] Hwang B J, Santhanam R, Chen C H. *J Power Sources*[J], 2003, 114: 244
- [18] Chen Tiancai(陈添才), Wang Jianhua(王剑华), Liu Lang(刘浪) *et al.* *Chinese Battery Industry*(电池工业)[J], 2009, 14(5): 313
- [19] Hsieh Chiente, Mo Chungyu, Chen Yufu *et al.* *Elect Acta*[J], 2013, 106: 525

## Effect of Zn Doping on the Structure and Electrochemical Performance of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

Mao Xinyu, Liang Xiaoping, Liu Jian, Li Dongmei, Zuo Rui, Liu Kai, Luo Dajun, Wang Ruixue

(State Key Laboratory of Hollow Fiber Membrane Materials and Processes, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

**Abstract:**  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mn}_{1/3}\text{Zn}_x\text{O}_2$  ( $x=0, 1/24, 2/24$  and  $4/24$ ) cathode material for lithium-ion battery was synthesized by a sol-gel method. The results of XRD and SEM show that Zn doping does not change the  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  layer structure of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ , and impurity phases occur when the doped amount reaches  $4/24$ . Electrochemical studies indicate that when the doped Zn content is  $2/24$ , the initial discharge capacity of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  decreases from  $169.2 \text{ mAh g}^{-1}$  of the undoped material to  $160.1 \text{ mAh g}^{-1}$ . The cycling performance, however, is significantly improved. Compared with undoped material, the capacity retention rate of the sample of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mn}_{1/3}\text{Zn}_x\text{O}_2$  with  $x=2/24$  increases from 89.2% to 97% after 30 cycles. The same sample was charged and discharged again at  $20 \text{ mA g}^{-1}$  and the corresponding discharge specific capacity was restored to  $150.3 \text{ mAh g}^{-1}$  after 20 cycles in different current densities of 20, 40, 60 and  $80 \text{ mA g}^{-1}$ .

**Key words:** lithium-ion battery;  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  cathode material; sol-gel method; Zn doping

---

Corresponding author: Liang Xiaoping, Ph. D., Professor, School of Material Science and Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, P. R. China, E-mail: tjpulxp@tjpu.edu.cn