

控制结晶法合成球形正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 及其电化学性能

胡国荣, 刘艳君, 彭忠东, 杜 柯, 高旭光

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用控制结晶法制备锂离子电池用高密度球形正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 。对前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 制备工艺进行优化, 在金属盐溶液流速为 8 mL/min, 搅拌速率 450 r/min, pH 值为 11.5, 氨浓度 20 g/L 反应 36 h 的条件下, 合成了振实密度为 2.02 g/cm³ 的球形 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 。并以 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 为原料, 与 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 进行混合研磨进行高温烧结, 考察烧结制度对合成材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 电化学性能的影响。在 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co})$ 配比为 1.05、氧气流量为 800 mL/min, 750 °C 下烧结 16 h 所得材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 电化学性能最优: 在 0.2 C, 3.0~4.3 V 的条件下, 首次放电容量达到 195.4 mA·h/g, 循环 50 次后容量保持率达到 89.2%。

关键词: $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$; 正极材料; 控制结晶法

中图分类号: TM 912.2

文献标识码: A

Synthesize and properties of spherical cathode materials $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ by controlled crystallization method

HU Guo-rong, LIU Yan-jun, PENG Zhong-dong, DU Ke, GAO Xu-guang

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: High-density spherical cathode material $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ powders for lithium secondary battery were prepared via a controlled crystallization method. Under the preparation conditions, when metal salt solution flow rate was 8 mL/min, stirring speed was 450 r/min, pH value was 11.5, ammonia concentration was 20 g/L and reaction time was 36 h, the spherical $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ powders with tap-density of 2.02 g/cm³ were obtained. The mixture of $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ and $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ was sintered and the calcination process, especially sintering time and sintering temperature, was studied. $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material, which is synthesized with 1.05 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co})$ under 800 mL/min oxygen flow and 750 °C for 16 h, achieves a high initial discharge capacity of 195.4 mA·h/g at 0.2 C current between 3.0 and 4.3 V, and excellent capacity retention of 89.2% after 50 cycles.

Key word: $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$; cathode material; controlled crystallization method

锂离子电池正极材料不断向减少成本, 增加安全性能的方向发展, 目前商业化的锂离子电池正极材料仍然以 LiCoO_2 材料为主, 层状的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 较 LiCoO_2 材料而言, 在这两方面都有其较大的优势^[1-6]。高能量密度的锂离子二次电池要求正极材料即要有高的比容量还需要高的振实密度, 以提高材料的能量密度。比如在镍氢电池应用中, 传统的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 颗粒不

规则, 振实密度为 1.6 g/cm³, 而高密度球形的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 可以达到 1.9~2.0 g/cm³, 电极单位体积填充量提高 20%, 从而提高了材料的体积比容量^[2]。同样, 合成高密度球形的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 也可以通过提高振实密度增加其体积能量密度, 并且球型材料具有优异的流动性、分散性、可加工性能, 有利于制作电池浆料和电极片的涂覆, 提高电极片质量。

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(04JJ0388)

收稿日期: 2006-06-30; 修订日期: 2006-09-27

通讯作者: 胡国荣, 教授; 电话: 0731-4067875; E-mail: hgrhsj@263.net

锂镍钴氧的制备除了高温固相合成法之外,目前研究较多的是溶胶-凝胶法共沉淀法。Ying 等^[2]用控制结晶法合成了高密度球型正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 放电容量达到 $217 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$,首次放电容量为 $172 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。Wu 和 Yang^[6]采用共沉淀法制备出 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 材料首次放电容量 $185 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。黄元乔等^[7]用共沉淀法合成的 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ 首次充放电比容量分别达到 198.8 和 $168.7 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$,循环 30 次容量损失 9.3% 。普通的共沉淀工艺简单,但形貌难以控制。刘黎等^[8]用溶胶-凝胶法掺杂 Y 得到的 $\text{LiNi}_{0.8-x}\text{Co}_{0.2}\text{Y}_x\text{O}_2$ 首次放电容量达到 $174 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$,首次效率达到 88% ,40 次循环容量保持率为 95% 。Zhong 等^[10]用溶胶凝胶法以锂、镍、钴的硝酸盐及乙酸等为原料合成 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 材料,首次放电容量在 $120 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ($2.7\sim 4.2 \text{ V}$, 0.1 C),循环 25 次,循环过程中容量保持在 $130 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$,无容量衰减,但其容量有待进一步提高。

实验采用控制结晶法—共沉淀与高温固相相结合的方法制备高密度球形 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 。本文作者探讨了前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 制备工艺及高温合成制度对 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 材料电化学性能的影响,得到了物理性能和电化学性能优良的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 材料。

1 实验

1.1 实验步骤

本实验首先通过共沉淀法合成球形前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 。以 $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CoSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为原料,配置 2 mol/L 浓度的金属盐溶液($n(\text{Ni})/n(\text{Co})=4.0$,摩尔比), 5 mol/L 的 NaOH 为沉淀剂,浓氨水为络合缓冲剂,分别通过 3 个蠕动泵并流加入 12 L 自制的反应釜中,实验对金属盐溶液流速、搅拌强度、pH 值、氨浓度等条件进行优化。将所得沉淀经洗涤、过滤、干燥即得到 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 前驱体。然后将前驱体按照其所含金属离子与 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为 $1:1.05$ 的配比进行混合研磨,在不同的氧气气氛,烧结时间,烧结温度获得一系列的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 材料。

1.2 测试仪器和材料表征

采用日本 JSM-6360LV 的高低真空扫描电子显微镜观察粉体的颗粒大小和表面形态。采用美国 EDAX 的 EDS-GENESIS 60S 型能谱仪定性和半定量分析微区成分。采用 MATERSIZER 2000 激光粒度分析仪对不同样品进行粒度分析。采用日本理学 Rigaku D/max2550VB+, 18 kW 的 X 射线衍射仪进行 X 射线

衍射分析。

将高温合成的样品与乙炔黑、聚偏二氟乙烯 PVDF 按质量比 $8:1:1$ 均匀混合,并加入一定量的 NMP(N-甲基吡咯烷酮,M-Methyl pyrrolidinone),搅拌均匀,在 0.02 mm 铝箔上均匀涂层,经 120°C 真空干燥后,以金属锂片为负极,聚丙烯薄膜 Celgard 2400 隔膜, 1 mol/L 的 LiPF_6 的 EC+DEC(两者体积比为 $1:1$)。EC 为碳酸乙烯酯,DEC 为碳酸二乙酯)溶液为电解液,在充满氩气的手套箱中组装成 2025 形扣式电池。用蓝电(LAND)电池测试仪进行恒电流充放电循环测试,测试在室温下进行,电压范围 $3\sim 4.3 \text{ V}$,以 0.2 C 的倍率进行恒电流充放电。

2 结果与讨论

2.1 前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 影响因素

为了获得密度较高的球形产品,实验中必须对 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 的结晶过程加以有效控制。其特点是通过控制金属盐溶液流速、搅拌强度、pH 值、氨金属比、反应时间等因素,最终实现对晶体的 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 成核和长大速度的有效控制。当沉淀合成条件合适时,从溶液中不断析出的 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 经成核、长大、集聚和融合过程逐渐生长成大小合适的球形 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 前驱体。

2.1.1 流速和搅拌强度

实验表明,金属盐溶液流速和搅拌强度对产物的粒度分布有很大的影响,对于同一个反应器而言,只有两者相匹配时,生成的产物才具有较好的粒度分布和形貌。实验控制反应温度为 50°C ,pH 值控制在 (11 ± 0.02) ,搅拌强度为 400 r/min ,硫酸镍钴溶液的流速分别设定为 2 、 4 、 8 和 14 mL/min ,氨浓度控制在 $10\sim 15 \text{ g/L}$ 反应 12 h ,其粒度分布如图 1 所示。

实验体系搅拌强度为 400 r/min ,氨浓度为 15 g/L ,pH 值为 11 ,反应时间为 12 h ,通过对不同盐溶液流速下所得产物的粒度分布确定流速。当盐溶液流速为 2 mL/min 时,沉淀呈胶状,干燥后严重结块,不易破碎,经过机械破碎后的粒经分布不规则,粒度分布差。如图 1 所示,随着流速的增加,粒度分布曲线逐渐变好,当盐溶液流速为 8 和 14 mL/min 时,其对应的粒度分布较为集中。当流速过高,反应物在反应釜中停留时间短,易溢流料液,造成原料浪费。实验中为了尽量延长反应物的停留时间,选择盐溶液流速为 8 mL/min 。

在其他条件不变的情况下,不同的搅拌强度会影

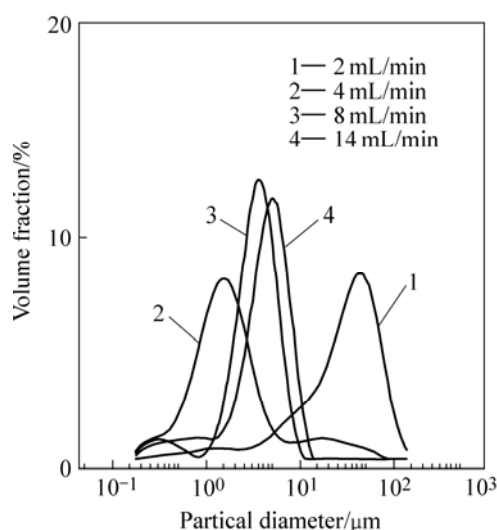


图 1 不同 Ni/CoSO_4 进料速度下 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 的粒度分布

Fig.1 Partical size distribution of $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ sample synthesized at different Ni/CoSO_4 flow rates

响氢氧化镍钴的粒度和形貌。搅拌强度低时, 易造成反应槽内 pH 值不均匀, 得到的氢氧化镍钴形貌差, 粒度差。只有搅拌强度足够高, 才能确保反应釜内 pH 较均匀, 得到的氢氧化镍钴粒度较均匀, 球形较好, 且有利于提高振实密度^[11]。经过多次实验, 选择 400 r/min 进行反应。

2.1.2 pH 值

pH 是影响 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 晶粒形貌、结晶程度和振实密度的重要因素。反应体系中存在两个平衡, 阳离子氢氧根的沉淀平衡和阳离子与氨的络合平衡, 反应的 pH 值决定了平衡的移动^[12]。因此 pH 值应控制在一定的范围内, 当 pH 值低于 10 时, 溶液中的镍钴沉淀不完全, 上清液呈蓝色, 含有大量的 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 。pH 值过高, 反应生成大量的尺寸细小的晶粒甚至是胶状沉淀, 溶液沉降性差。

所以实验在氨浓度为 15 g/L, 400 r/min 的搅拌速度, 镍钴溶液以 8 mL/min 的速率进料, 反应时间 12 h, pH 值分别为 10.5、11 和 11.5, 得到产物 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 。图 2 所示为不同 pH 值下的所得样品 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 的形貌。可以看到在较低的 pH 值下, 所得晶体表面结构疏松, 球形不明显; 随着 pH 值的增加, 晶体表面针状结晶逐渐致密, 振实密度分别达到 0.6、1.2 和 1.8 g/cm³。

2.1.3 氨浓度

氨的加入量是控制能否产生球形的一个关键因素, 在一定范围内对氨量进行调解从而使反应溶液中的镍钴离子浓度保持在一定的区间内制备球形氢氧化镍

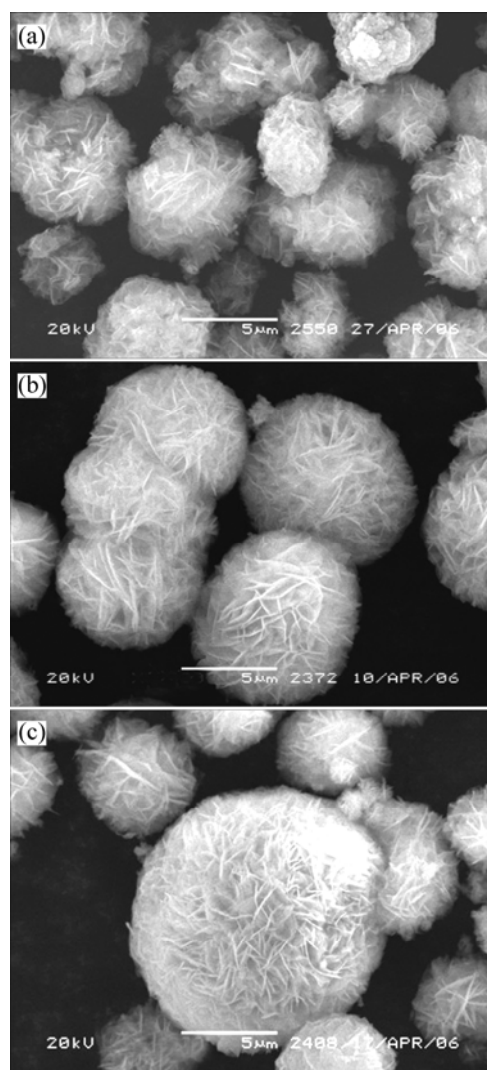
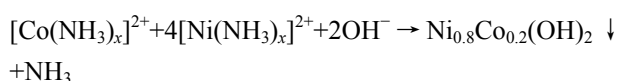
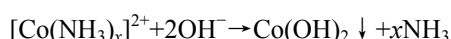
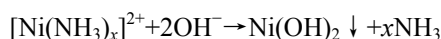
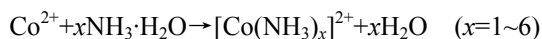


图 2 不同 pH 值下制备的共沉淀产物 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 的 SEM 像

Fig.2 SEM images of $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ powder synthesized at various pH values: (a) pH=10.5; (b) pH=11; (c) pH=11.5, $t=50$ °C, stirring speed 400 r/min

钴。

有氨水参加反应的机理如下:



在一定 pH 值下, 镍钴金属离子会优先于 OH^- 与 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 结合形成氨配合物, 然后与 OH^- 作用生成 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 。氨水的配位确保了 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 同时沉

淀, 延缓了氢氧化物的直接沉淀。氨通过控制反应物的沉淀速度, 控制晶核的生长, 进而对形貌产生影响。实验体系 pH 值调解为 11, 硫酸镍钴溶液流速为 8 mL/min, 搅拌强度为 400 r/min, 反应 12 h, 反应过程中氨浓度分别为 10、20、30 和 40 g/L, 图 3 所示为不同氨浓度下沉淀物 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ SEM 像。由图 3(a) 可以看到当氨浓度为 10 g/L 时, 产物颗粒分散但形貌不规则; 当氨浓度过高(图 3(c)和(d)), 发现所得的晶粒多由许多二次晶粒团聚在一起, 且颗粒表面粗糙, 氨浓度越高, 团聚现象明显加重。此外, 氨量的过多导致了大量的镍钴虽上清液溢流出; 当氨浓度为 20 g/L 时, 颗粒为单分散球形。将所得到的样品与 LiOH 以 1:1.05 配比在 750 °C 烧结 12 h 制成正极材料进行电化学充放电测试, 结果列于表 1。氨浓度为 20 g/L 时, 所得到 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 首次充放电性能最优。

2.1.4 反应时间

在各因素控制合理的条件下, 反应时间有利于球形形貌的完美和振实密度的增加。图 4 所示为不同反应时间 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 产物形貌的变化。可以看到随着反应时间的延长, 产物球形度逐渐变好, 经过足够长的反应时间和搅拌, 颗粒的大小越来越均匀, 且颗粒间分布更加紧密。振实密度也由初始的 1.67 g/cm³ 逐渐增加到 2.02 g/cm³。

表 1 不同氨浓度对材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 产物的首次充放电容量的影响

Table 1 Effects of NH_3 concentration on first charge-discharge capacity of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ powders

Sample No.	$c(\text{NH}_3)/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	First charge capacity/ ($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)	First discharge capacity/ ($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)
A	10	195.1	164.8
B	20	216.1	183.4
C	30	194.7	171.0
D	40	173.6	150.0

综上所述, 实验得出合成的球形前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 的优化条件是: 硫酸镍钴溶液流速为 8 mL/min, 转速为 400 r/min, pH 值为 11.5, 氨浓度为 20 g/L, 连续反应 36 h, 所得 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 的振实密度达到 2.02 g/cm³。

2.2 高温合成实验

将 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 与上述优化条件下得到的前驱体材料 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 按 Li/(Ni+Co) 为 1.05:1 配比混合后进行烧结条件实验。

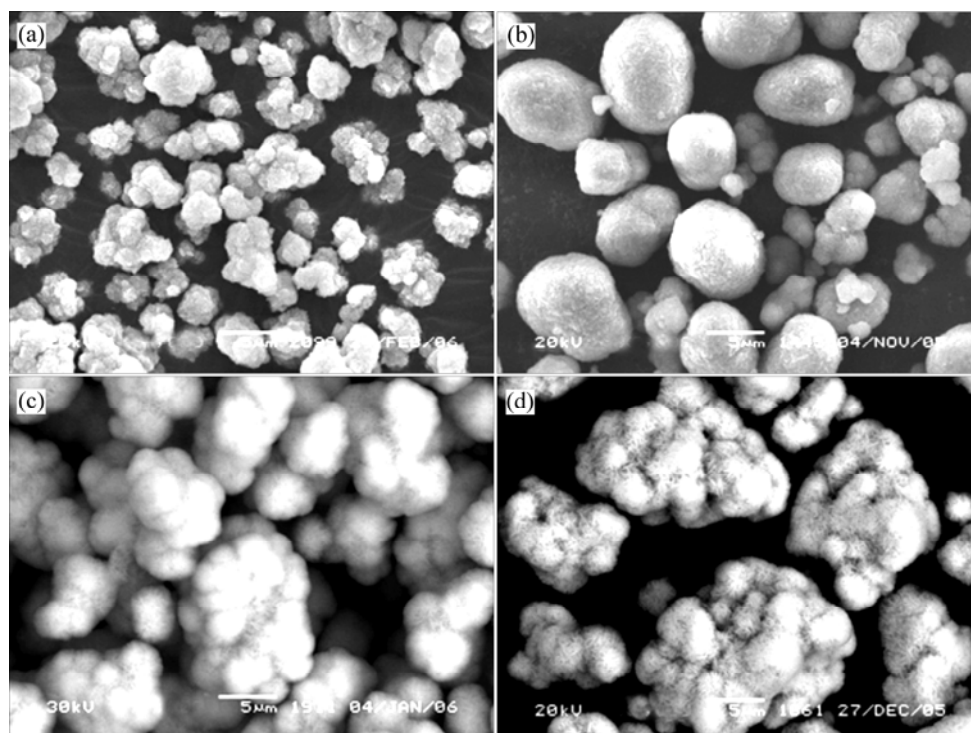


图 3 不同氨浓度下制备的 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 产物的 SEM 像

Fig.3 SEM images of $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ powder synthesized at various NH_3 concentrations: (a) 5 g/L; (b) 20 g/L; (c): 30 g/L; (d) 40 g/L

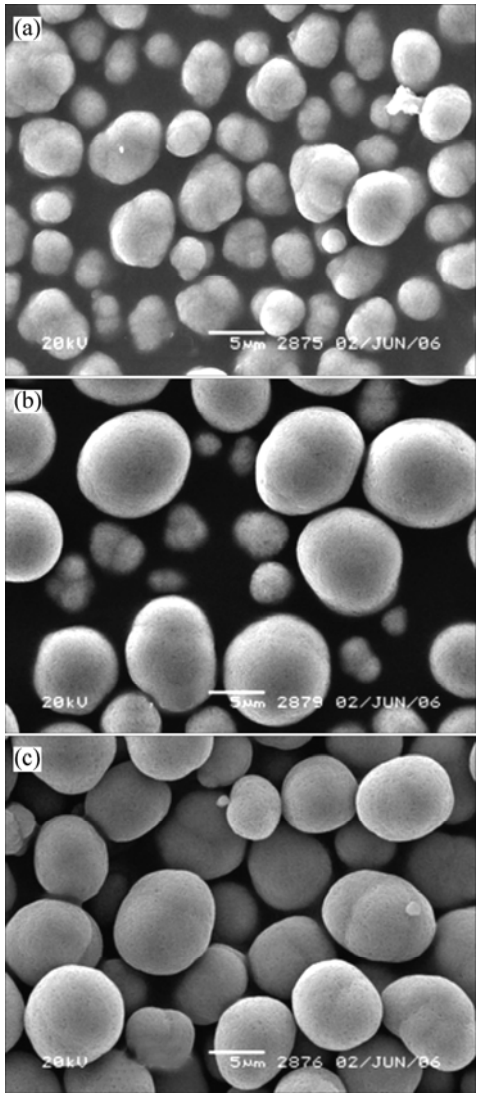


图 4 不同反应时间合成的 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 产物的 SEM 像
Fig.4 SEM images of $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ powder synthesized for different times: (a) 10 h; (b) 18 h; (c) 36 h

2.2.1 烧结气氛

由于 Ni^{2+} 要氧化到 Ni^{3+} 存在较大的势垒, 难于被完全氧化, 而在高温阶段, 能够起到氧化作用的只有氧气, 因此, 合成气氛中氧气的分压显得非常重要^[14]。实验通过对不同氧气气氛下所得到样品的结构及电化学性能的分析, 初步探讨了氧气气氛对材料的影响。

图 5 所示为在空气气氛、400 mL/min 和 800 mL/min 的氧气气流中于 750 °C, 高温烧结 12 h 所得 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 样品的 X 射线衍射谱。可以看到, 在不同氧化气氛下得到的样品都是层状 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构, 其中在空气条件下合成样品有微量的杂相存在, 经分析该杂相是 LiCO_3 , 可能是因为高温合成过程, 空气中的 CO_2 气体与氢氧化锂发生了反应。而在氧气流量为

400 mL/min 和 800 mL/min 时所得产物, 没有杂相存在, 可以清晰的看到(006)/(102)和(108)/(110)双峰, 说明样品中有规则的六边形晶型结构^[6]。且 800 mL/min 所得衍射峰更加尖锐, 表明此样的结晶良好。通过比较样品的电化学性能(表 2), 得出氧气流量为 800 mL/min 所得样品电化学性能更优。

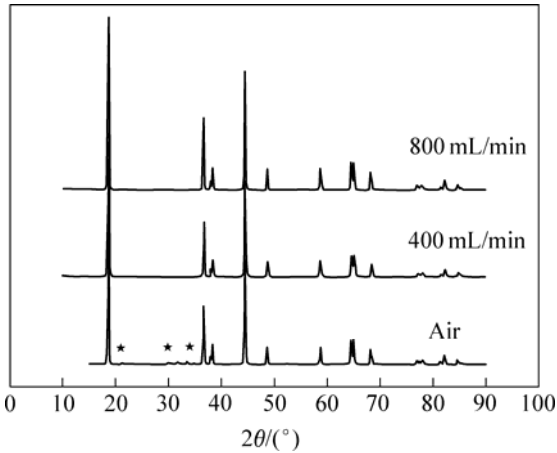


图 5 不同氧气气氛下合成产物 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的 X 射线衍射谱
Fig.5 XRD patterns for $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ at different oxygen atmospheres

表 2 不同氧气气氛合成产物 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的首次充放电曲线
Table 2 First charge-discharge capacity of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$

Oxygen flow/ (mL·min ⁻¹)	First charge capacity/(mA·h·g ⁻¹)	First discharge capacity/(mA·h·g ⁻¹)
0(Air)	143.1	102.4
400	198.2	173.4
800	201.6	185.3

2.2.2 烧结时间

锂/镍钴配比为 1.05, 氧气流量为 800 mL/min, 750 °C 分别烧结 6、9、12、16、20 h。所得产物进行电化学测试。由图 6 可以看出烧结时间的首次充放电容量随着烧结时间的延长先增加后减小, 烧结 16 h 时, 样品的首次放电容量最高, 达到 190.4 mA·h/g, 因此烧结时间选择 16 h。

2.2.3 烧结温度

实验按照 Li/(Ni+Co)为 1.05(摩尔比), 氧气流量为 800 mL/min, 分别在 650、700、750、800、850 °C 焙烧 16 h。通过对不同烧结温度下得到的样品

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的首次充放电曲线(图 7)的比较, 得出 750 °C 条件下合成材料性能最优, 首次放电比容量达到 195 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 随后有所降低, 当焙烧温度为 850 °C 时, 首次充放电比容量有大幅度的降低。

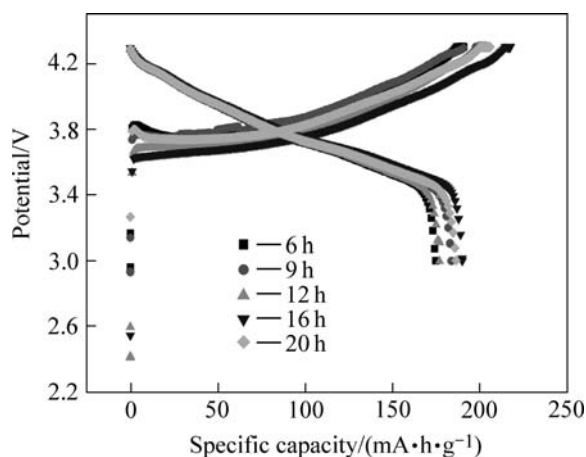


图 6 不同烧结时间合成 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的首次充放电曲线
Fig.6 First charge/discharge curves for $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ at various sintering times

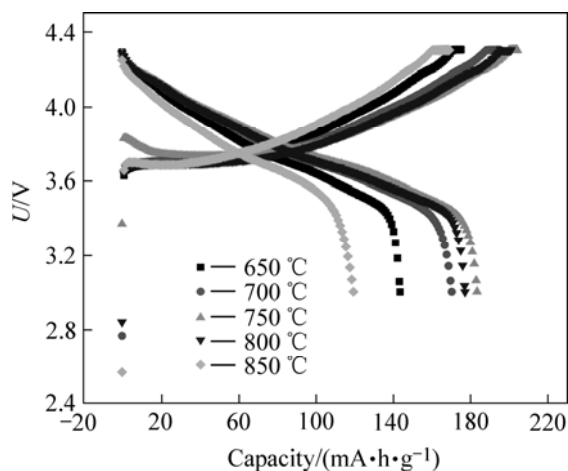


图 7 不同烧结温度合成 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 样品的首次充放电曲线
Fig.7 First charge/discharge curves for $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ synthesized at various temperatures

为了分析其原因, 根据 XRD 衍射结果作了分析。由于 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 是阳离子混排程度的重要指标, 该值越大, 阳离子混排程度越小; (108)和(110)双峰分离, 可以说明 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 样品中层状结构好; c/a 值和材料层状结构稳定性相关, 当 $c/a > \sqrt{24}$ (4.899) 材料的结晶稳定性良好^[3-4, 6, 9]。图 8 所示为不同烧结温度下得到的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的 X 射线衍射谱。与标准卡

PDF#87-1562($\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}$)- ($\text{Ni}_{0.798}\text{Co}_{0.202}$) O_2 结构一致, 无杂相。在 650 °C 和 700 °C 得到的样品衍射峰不尖锐, (108)(110)峰分开不很明显, 可以判断此时层状结构不完美, 不利于锂离子在锂单层的二维固相扩散, 导致了电化学性能的较差。从表 3 可看出, 750 °C 得到的样品 c/a 值和 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 值都达到最大, 说明晶形结构稳定, 阳离子混排小, 电化学性能好^[15-18]。但是 850 °C 得到的样品电化学性能差的原因并不能从结构参数得到很好的说明。根据 Scherrer's 方程式, X 射线衍射谱所得到的最强峰可以定性反映晶粒尺寸(t)的大小^[5, 13], 850 °C 时晶粒尺寸有明显的增加。因此可以推断, 850 °C 得到的样品电化学性能差的原因可能是由于晶粒在高温下熔化黏结现象, 晶体

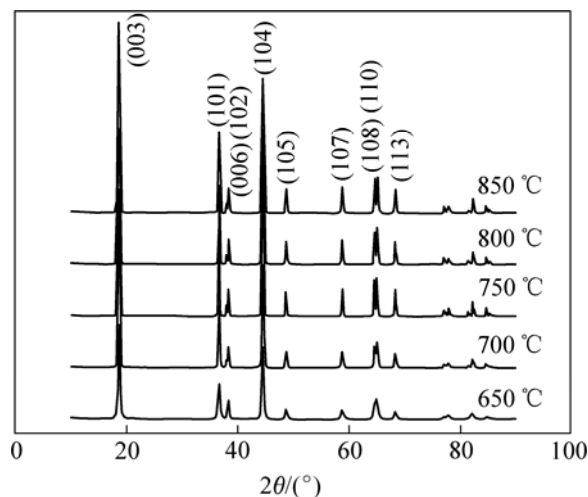


图 8 不同烧结温度合成 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的 X 射线衍射谱
Fig.8 XRD patterns for $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ at different sintering temperatures

表 3 不同焙烧温度下 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 样品的晶胞参数和晶粒尺寸

Table 3 Lattice parameters and grain sizes of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ samples at various sintering temperatures

Temperature/ °C	a/nm	c/nm	c/a	t/nm	I_{003}/I_{004}
650	0.281 300	1.357 13	4.824 5	42.4	1.18
700	0.281 350	1.357 42	4.824 7	43.9	1.20
750	0.282 473	1.404 54	4.942 8	55.3	1.29
800	0.288 080	1.422 80	4.938 8	58.7	1.17
850	0.287 270	1.417 83	4.935 5	93.1	1.19

表面形成大的晶粒, 不利于电解液的充分浸入增加了 Li^+ 的扩散距离造成了锂离子脱嵌困难^[6]。

综上所述, 通过高温烧结实验, 合成材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的最佳烧结条件: $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co})=1.05$, 氧气流量为 800 mL/min , 烧结温度为 750°C , 烧结保温时间 16 h 。

2.3 最终合成产物 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的性能

最优烧结条件下得到的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 进行电化学充放电分析, 图 9 所示为该样品在不同循环次数的充放电曲线。其首次充电容量达到 $219.3 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 首次放电容量达到 $195.4 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 首次充放电效率 89.1% , 循环 50 次后放电容量仍能保持 $174 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的容量。

图 10(a)所示为优化工艺下所得前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 。可以看出, 粒度均一, 粒径大多为 $6\sim 8 \mu\text{m}$, 分散性好, 呈球形, 可以观察到表面分布着致密的针状结晶。图 10(b)所示为在氧气气氛下(氧气流量 800 mL/min), 750°C 焙烧 16 h 后得到的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 。可以看出, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 经过高温焙烧后保持了前驱体的球形形貌, 且粒度分布均一, 大多在 $8 \mu\text{m}$ 左右, 可以看到球形颗粒表面分布块状的微晶, 大多 $0.5\sim 1 \mu\text{m}$, 排列紧密。经测定, 最终得到

的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 振实密度约 3.0 g/cm^3 。

由 EDS 谱分析得到(图 11), 通过对烧结产物 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 任选的 3 个微小区域的镍钴成分分析, 可以看到, Ni 、 Co 的质量分数差别较小, 最终球形 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 材料中 Ni^{3+} 、 Co^{3+} 在原子级别上达到均相分布, Ni 与 Co 的摩尔比为 $4:1$ 。

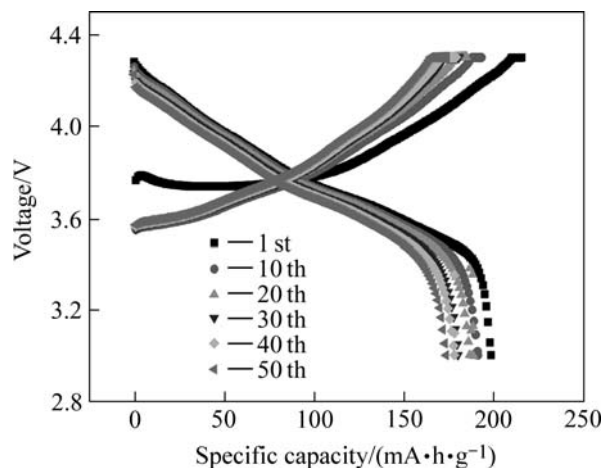


图 9 750°C 烧结 16 h $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 不同循环次数的充放电曲线

Fig.9 Charge/discharge curves at various cycle numbers of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ sintered at 750°C for 16 h

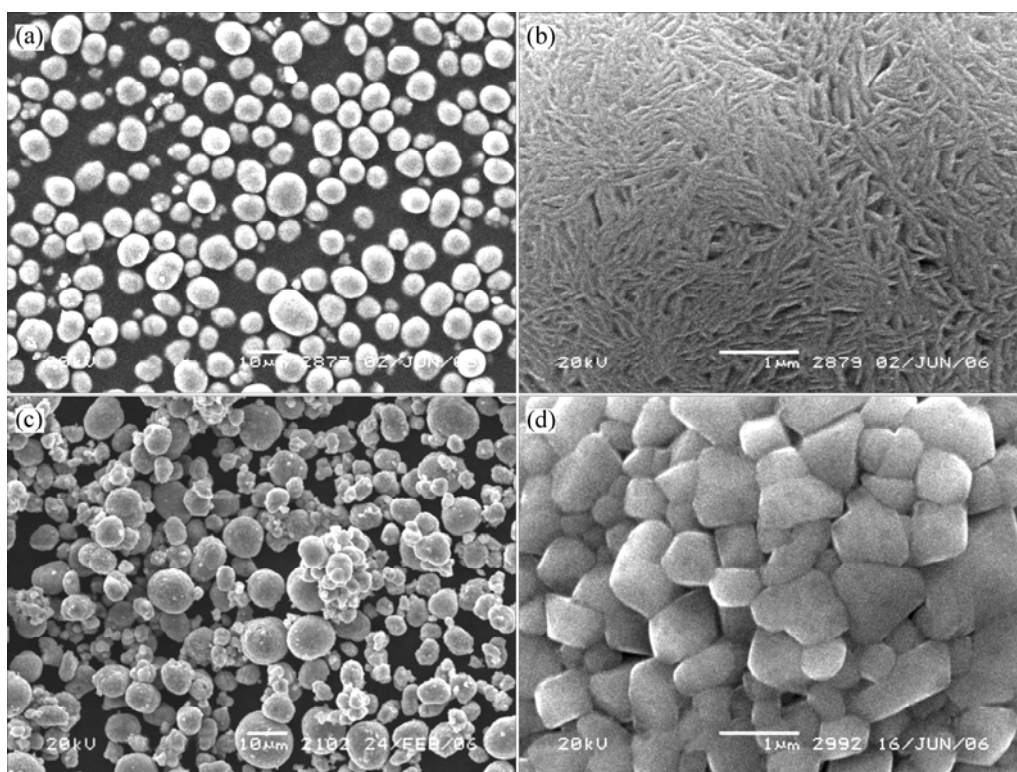


图 10 优化工艺条件下得到的粉体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 和 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的 SEM 像

Fig.10 SEM images of $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ (a) and $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (b) powders at optimum conditions

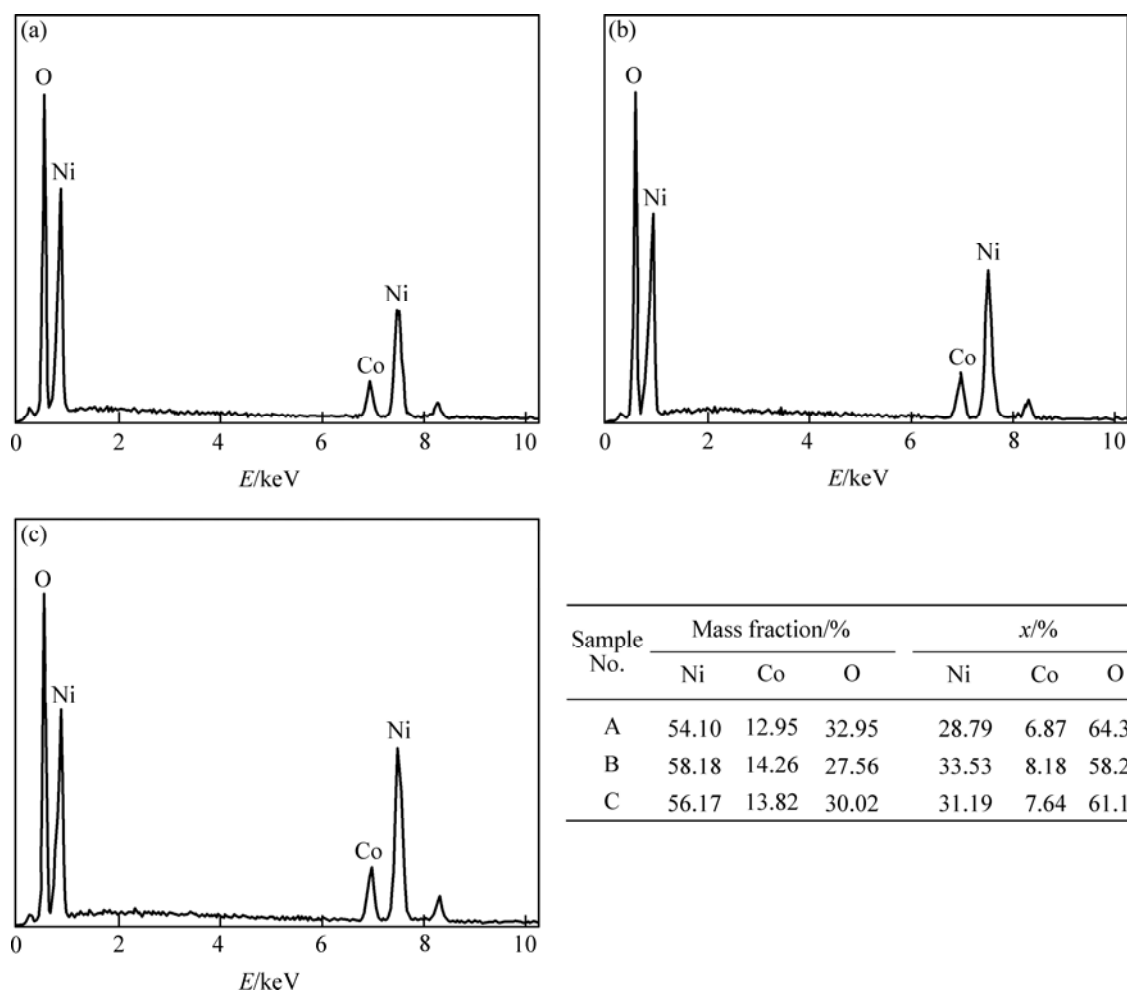


图 11 750 °C 焙烧 16 h 所得产物 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的 EDS 谱

Fig.11 EDS analysis of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ sintered at 750 °C for 16 h

3 结论

考察控制结晶法制备 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的各影响因素, 最终确定了制备 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的最优工艺。经过 XRD、SEM、EDS 分析最终产物 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的晶型结构好, 粒度分布均一, 球形形貌好, 镍钴元素以摩尔比 4:1 均匀分布。经检测, 振实密度达到 3.0 g/cm^3 。电化学测试表明, 在充放电电压范围为 3~4.3 V, 0.2 C 的充放电倍率下, 其首次充电容量达到 $219.3 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 放电容量达到 $195 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 首次充放电效率 89.75%, 50 次循环后仍保持 $174 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 的容量, 容量保持率达到 89.2%。材料的循环性能有待进一步通过改进工艺或通过掺杂、表面修饰得到进一步的提高。

REFERENCES

- [1] Ritchie A G. Recent developments and likely advances in lithium rechargeable batteries[J]. Journal of Power Source, 2004, 136: 285-289.
- [2] YING Jie-rong, WAN Chun-rong, JIANG Chang-yin, et al. Preparation and characterization of high-density spherical Li cathode material for lithium secondary batteries[J]. Journal of Power Source, 2001, 99: 78-84.
- [3] Oh S H, Jeong W T, Cho W, et al. Electrochemical characterization of high-performance $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material for rechargeable lithium batteries[J]. Journal of Power Source, 2005, 140: 145-150.
- [4] CAO Hui, BAO Jia, XU Nai-xin, et al. Structural and electrochemical characteristics of Co and Al co-doped lithium nickelate cathode materials for lithium-ion batteries[J]. Alloys and compounds, 2004, 376: 282-286.

- [5] Hwang B J, Santhanam R, Chen C H. Effect of synthesis conditions on electrochemical properties of $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ cathode for lithium rechargeable batteries[J]. Journal of Power Sources, 2003, 114: 244–252.
- [6] WU She-huang, YANG Chi-wei. Preparation of $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ -based cathode materials for lithium batteries by a co-precipitation method[J]. Journal of Power Sources, 2005, 146: 270–274.
- [7] 黄元乔, 郭文勇, 李道聪, 等. $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ 的共沉淀法合成及电化学性质研究[J]. 功能材料, 2005, 36(4): 586–588.
HUANG Yuan-qiao, GUO Wen-yong, LI Dao-cong. Cyclic performance of cathode materials prepared by co-precipitation synthesis method[J]. Journal of Functional Materials, 2005, 36(4): 586–588.
- [8] 刘 黎, 苏光耀, 高德淑, 等. 锂离子蓄电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.8-x}\text{Co}_{0.2}\text{Y}_x\text{O}_2$ 的制备及性能[J]. 电源技术, 2006, 30(3): 189–192.
LIU Li, SU Guang-yao, GAO De-shu, et al. Synthesis and properties of $\text{LiNi}_{0.8-x}\text{Co}_{0.2}\text{Y}_x\text{O}_2$ cathode materials for lithium-ion battery[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2006, 30(3): 189–192.
- [9] 谷亦杰, 吴惠康, 麻向阳, 等. 层状 $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_2$ 结构研究[J]. 无机化学学报, 2006, 22(3): 494–497.
GU Yi-jie, WU Hui-kang, MA Xiang-yang, et al. Study on structure of layered $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_2$ [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2006, 22(3): 494–497.
- [10] Zhong Y D, Zhao X B, Cao G S, et al. Characterization of particulate sol-gel synthesis of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ via maleic acid assistance with different solvents[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 420(1): 298–305.
- [11] 何向明, 王 莉, 任建国, 等. 控制结晶工艺制备球形材料[J]. 中国工程科学, 2006, 8(7): 36–41.
HE Xiang-ming, WANG Li, REN Jian-guo, et al. Preparation of spherical materials based on controlled crystallization[J]. Engineering Science, 2006, 8(7): 36–41.
- [12] 郭永全, 尹鸽平, 葛 亮, 等. 反应体系 pH 值和氨用量对氢氧化镍性能的影响[J]. 电源技术, 2006, 30(2): 112–116.
GUO Yong-quan, YIN Ge-ping, GE Liang, et al. Effect of pH values and the amount of added ammonia on the capabilities of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [J]. Chinese Journal of Power Sources, 2006, 30(2): 112–116.
- [13] Cullity B D. Elements of X-ray Diffraction[M]. 2nd ed. London: Addison Wesley Publishing Company, 1978: 102.
- [14] LI Hui, ZHAI Yu-chun, TIAN Yan-wen. Preparation of $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ in certain oxygen pressure[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2003, 13(5): 1040–1045.
- [15] Tan K S, Reddy M V, Subba Rao G V, et al. Effect of AlPO_4 -coating on cathodic behaviour of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ [J]. Journal of Power Source, 2005, 141: 129–142.
- [16] 刘欣艳, 夏定国, 赵煜娟. 充放电过程中正极材料的结构变化[J]. 电池, 2005, 35(1): 75–77.
LIU Xin-yan, XIA Ding-guo, ZHAO Yu-juan. Structure change of cathode materials during charge-discharge[J]. Battery Bimonthly, 2005, 35(1): 75–77.
- [17] 桂阳海, 赵恒勤, 胡国荣. 锂离子电池正极材料锂镍钴氧化物的研究[J]. 矿产保护与利用, 2004, 12(6): 34–38.
GUI Yang-hai, ZHAO Hen-qin, HU Guo-rong. Study on cathode material $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ for lithium-ion battery[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2004, 12(6): 34–38.
- [18] 赵煜娟, 陈彦彬, 杜翠薇, 等. 锂离子蓄电池正极材料 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 的研究[J]. 电源技术, 2002, 26(1): 56–60.
ZHAO Yu-juan, CHEN Yan-bin, DU Cui-wei, et al. Study on $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ as cathode material for lithium ion batteries[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2002, 26(1): 56–60.

(编辑 陈爱华)