

文章编号: 1004 - 0609(2003)03 - 0690 - 05

锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ 的制备及性能^①

李 辉^{1, 2}, 翟玉春¹, 田彦文¹

(1. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004; 2. 辽宁石油化工大学 石油化工学院, 抚顺 113001)

摘 要: 在高温增加氧气压力的条件下, 通过固态反应合成了锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ 。讨论了合成条件对产物的电化学性能的影响, 得到最佳的反应条件是: 2 个恒温阶段的反应时间为 8 h 和 10 h; 氧气压力为 0.20 MPa; 反应温度 800 °C; 反应物 Li, Ni, Al 之间的摩尔比为 1.1:0.95:0.05。合成出具有晶型完整、电化学性能优良的 $\text{LiNi}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 产品, 其放电容量达 182.3 mA·h/g。结果表明, Al^{3+} 的添加对 LiNiO_2 的结构及电化学性能有较大的改善。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 氧气压力; 电化学性能

中图分类号: TM 912.9

文献标识码: A

目前, LiNiO_2 的实际应用还受到一些不利因素的限制, 主要包括: 化学计量 LiNiO_2 难以合成; 首次循环约有 20% 的不可逆容量; 热稳定性差; 不耐过充等。这些都与其自身结构特点有关。因此, 有必要对其制备工艺进行改进, 并对其结构与性能之间的关系进行深入探讨。在对 LiNiO_2 进行改性研究时, 人们已对 Al^{3+} 进行了广泛研究^[1-13]。这主要是由于 Al^{3+} 具有与 Ni^{3+} 相近的离子半径, 价态非常稳定, 引入约 25% 的 Al^{3+} 可控制高压区脱嵌的容量, 从而提高其耐过充与耐循环性能。DSC 谱研究^[6]表明, Al 掺杂有利于改善 LiNiO_2 的热稳定性。尽管如此, Al 掺杂后的 LiNiO_2 材料的电化学容量并没有提高。这主要是由于合成方法上没有改变以往的模式。作者采用增加系统氧气压力的方法, 对掺杂 Al 的 LiNiO_2 正极材料的合成及性能作进一步的研究。

1 实验

1.1 正极材料 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ 合成的单因素实验

1.1.1 不同氧气压力下材料的制备

以 LiOH , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 Al_2O_3 为原料, 按 Li, Ni, Al 之间摩尔比 1.1:0.9:0.1 的比例混合、球磨并压块, 在通 O_2 条件下于 600 °C 恒温 8 h, 冷却, 再一次混合、球磨、压块, 于 750 °C 密封加压, 恒温 10 h。其他条件不变, 改变氧气压力, 分别进行 0.15, 0.20 和 0.25 MPa 下的合成实验。

1.1.2 不同反应温度下材料的制备

氧气压力选择 0.20 MPa, 其他条件不变, 改变第 2 恒温阶段反应温度, 分别在 750, 800 和 850 °C 下进行合成实验。

1.1.3 不同反应物摩尔配比的材料制备

氧气压力为 0.20 MPa, 最终反应温度为 750 °C, 其他条件不变, 改变反应物的摩尔配比, 分别进行 Li, Ni, Al 之摩尔比为 1.1:0.95:0.05, 1.1:0.9:0.1 和 1.1:0.8:0.2 的合成实验。

1.1.4 不同反应时间材料的制备

氧气压力为 0.20 MPa, 最终反应温度为 750 °C, 反应物 Li, Ni, Al 的摩尔比为 1.1:0.9:0.1, 改变 2 个恒温阶段的反应时间, 分别进行 (6 h, 12 h)、(8 h, 10 h) 和 (10 h, 8 h) 的合成实验。

1.2 正交实验

以放电比容量为衡量指标, 确定合成 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ 的最佳条件。通过 A, B, C, D 因素及其水平数的设定, 进行正交实验。

A 因素—系统氧气压力: A_1 (0.15 MPa); A_2 (0.20 MPa); A_3 (0.25 MPa)。

B 因素—第 2 恒温段反应温度: B_1 (750 °C); B_2 (800 °C); B_3 (850 °C)。

C 因素—2 个恒温阶段反应时间: C_1 (6 h, 12 h); C_2 (8 h, 10 h); C_3 (10 h, 8 h)。

D 因素—Li, Ni, Al 的摩尔比: D_1 (1.1:0.95:

① 基金项目: 辽宁省自然科学基金资助项目 (9810300702)

收稿日期: 2002 - 06 - 26; 修订日期: 2002 - 12 - 16

作者简介: 李 辉 (1964 -), 男, 博士研究生。

通讯联系人: 李 辉, 博士; 电话: 024 - 83687731; E-mail: lihuilen@yahoo.com

0.05); D_2 (1.1:0.9:0.1); D_3 (1.1:0.8:0.2)。

1.3 合成材料 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ 的性能测试

采用 DC-5 电池电化学性能测试仪进行恒电流充放电实验, 测试正极材料的充放电电压、电流和比容量等。实验电池的装配方法是: 以合成的 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ 为正极材料, 以金属锂片为负极材料, 以 1 mol/L 的 $\text{LiPF}_6(\text{EC}+\text{DMC})$ (溶剂体积比为 1:1) 为电解液, 以 Celgard-2300 型聚丙烯膜为隔膜, 正极片以镍网为集流体, 正极片厚度为 0.25~0.30 mm, 面积为 1 cm^2 , 以碳黑为导电剂, 以 PVDF 为粘结剂, 于充 Ar 气的手套箱内将其装配于电池夹具中。通过 X 射线衍射分析和扫描电镜测定产物的结构。

2 结果与讨论

2.1 不同反应条件对合成 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ 的影响

在相同的测试条件下(电压 3.0~4.2 V; 电流密度 5 A/m^2), 不同反应条件下合成产物的电化学性能测试结果见表 1。为反映实验结果的重现性, 每一个合成条件下都进行了 3 次重复实验, 每次合成的样品都制成 3 个极片进行测试, 得到的 3 个极片的放电容量最大值与最小值之差小于 $10\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 取其平均值。3 次重复实验的放电容量平均值相差小于 $5\text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 说明同一合成条件下的实验结果的重现性较好, 再取其平均值为表中数据。

表 1 中 1~3 号为改变氧气压力时的合成产物放电比容量数值。可以看出, 当压力由 0.15 MPa 增

加到 0.20 MPa 时, 第 1 次循环的放电容量有显著的增加, 说明增加氧气压力可以较大地改变合成产物的电化学性能, 证明这一方法的采用具有好的效果。当压力由 0.20 MPa 增加到 0.25 MPa 时, 放电比容量增加较小, 说明压力达到一定值后继续增加压力对产物放电比容量作用不大。

4~6 号为改变反应温度时的合成产物放电比容量数值。随着温度的升高容量先增加后又降低, 这是由于在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 时产物镍酸锂发生分解之故。

7~9 号为改变反应时间时的合成产物放电比容量数值。当采用反应时间(6 h, 12 h)进行合成时, 产物的电化学容量偏低, 是氢氧化锂分解不完全造成的。采用(10 h, 8 h)进行合成时的容量也偏低, 这是第 2 阶段反应时间不够晶体发育不完全所致。采用(8 h, 10 h)进行合成时产物容量高。可见, 要得到性能优良的产物, 第 1 和第 2 阶段反应时间都不能太短。

10~12 号为改变原料配比时合成产物的放电比容量数值。随着铝替代镍量的增加, 容量趋于减少, 其原因是发生了阳离子的混排, 一部分铝占据了 Li^+ 的位置, 因此容量降低。少量铝替代镍可以达到改善材料性能的目的。

由单因素实验可知氧气压力、反应温度、反应时间及反应物摩尔比对合成材料的电化学性能有着不同程度的影响, 为了确定材料的最佳合成条件, 采用 4 因素 3 水平的拉丁正交实验, 综合考察各因素的影响。

2.2 正交实验的结果与极差分析

正交实验的结果与极差分析见表 2。

表 1 不同反应条件下产物的电化学性能

Table 1 Electrochemical properties of products synthesized on different reactive conditions

No.	Oxygen pressure/ MPa	Reactive temperature/ $^\circ\text{C}$	Reactive time/ h	$n(\text{Li}):n(\text{Ni}):n(\text{Al})$	Discharging capacity in first cycle/ $(\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1})$
1	0.15	600, 750	8, 10	1.1:0.90:0.10	146.5
2	0.20	600, 750	8, 10	1.1:0.90:0.10	176.8
3	0.25	600, 750	8, 10	1.1:0.90:0.10	178.2
4	0.20	600, 750	8, 10	1.1:0.90:0.10	176.8
5	0.20	600, 800	8, 10	1.1:0.90:0.10	179.4
6	0.20	600, 850	8, 10	1.1:0.90:0.10	165.0
7	0.20	600, 750	6, 12	1.1:0.90:0.10	132.1
8	0.20	600, 750	8, 10	1.1:0.90:0.10	176.8
9	0.20	600, 750	10, 8	1.1:0.90:0.10	143.3
10	0.20	600, 750	8, 10	1.1:0.95:0.05	177.3
11	0.20	600, 750	8, 10	1.1:0.90:0.10	176.8
12	0.20	600, 750	8, 10	1.1:0.80:0.20	173.5

表 2 $L_9(3^4)$ 正交实验结果

Table 2 $L_9(3^4)$ orthogonal experiment design and result

No.	Discharging capacity/ (mA·h·g ⁻¹)	A $p(O_2)/\text{MPa}$	B Reactive temperature/ °C	C Reactive time/h	D $n(\text{Li}):n(\text{Ni}):n(\text{Al})$
1	121.4	0.15	750	6, 12	1.1:0.95:0.05
2	163.6	0.15	800	8, 10	1.1:0.90:0.10
3	148.7	0.15	850	10, 8	1.1:0.80:0.20
4	173.5	0.20	750	8, 10	1.1:0.80:0.20
5	168.5	0.20	800	10, 8	1.1:0.95:0.05
6	127.7	0.20	850	6, 12	1.1:0.90:0.10
7	166.4	0.25	750	10, 8	1.1:0.90:0.10
8	130.5	0.25	800	6, 12	1.1:0.80:0.20
9	170.8	0.25	850	8, 10	1.1:0.95:0.05
I		433.7	461.3	379.6	460.7
II		469.7	462.6	507.9	457.7
III		467.7	447.2	483.6	452.7
$\overline{K_1}$		144.6	153.8	126.5	153.6
$\overline{K_2}$		156.6	154.2	169.3	152.6
$\overline{K_3}$		155.9	149.1	161.2	150.9
R		12.0	5.1	42.8	2.7

通过极差分析确定影响因素的主次顺序为 $C>A>B>D$ 。最佳因素水平组合为 $C_2A_2B_2D_1$ ，即 2 个恒温阶段反应时间为(8 h, 10 h)；氧气压力为 0.20 MPa；第 2 恒温段反应温度为 800 °C；反应物 Li, Ni, Al 之摩尔比为 1.1:0.95:0.05。在此条件下进行了验证实验，合成的 $\text{LiNi}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 材料的第 1 循环放电比容量为 182.3 mA·h/g。

由正交实验的结果得出， $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ 的电化学活性首先受反应时间的控制，2 个反应恒温阶段都必定有相应充分而恰当的时间。第 1 段恒温时间短，则中间产物反应不完全，第 2 段恒温时间短，则产物晶体发育也不完整，造成材料的活性偏低。因此，应该确保 2 个恒温阶段有足够的反应时间。其次，产物的活性受系统压力的控制，采用增加压力的方法使第 2 段反应温度升高(由 720~800 °C)，因而产物的电化学活性有较大的提高。这是因为高温时有利于产物晶体的发育，而常压下 800 °C 时产物即发生热分解。增加压力即保证了产物晶体良好的发育，又抑制了其分解，达到理想效果。反应物的摩尔比对电化学容量的影响最小。加铝的目的是为了减少 Ni^{2+} 的含量，稳定 LiNiO_2 的 2D 层状结构，有利于 Li^+ 的扩散。而高温高氧势条件下合成的产物中 Ni^{2+} 的含量降低，使得少量铝的掺杂即可改善材料的活性。

2.3 $\text{LiNi}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的电化学性能及结构测试

对最佳反应条件下合成的正极材料 $\text{LiNi}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 进行了不同电压范围的恒电流充放

电 9 次循环实验，结果见表 3 和图 1。

由表 3 和图 1 看出， $\text{LiNi}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 具有良好的可逆循环性能，其第 9 次放电容量为初始放电容量的 90.4%，这表明通过 Al^{3+} 的加入，稳定了 LiNiO_2 的骨架结构，在过充的条件下，由于 Al^{3+} 在 3.0~4.8 V 是稳定的，不会改变价态，所以 Li^+ 不会继续脱出，造成层状结构的破坏。

图 2 所示为第 1, 4, 7 次循环的充放电曲线。图 3 所示为 $\text{LiNi}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的 XRD 图谱。结果表明，观察到的衍射峰均能按六方晶系 $\overline{\text{R}}3\text{m}$ 空间群指标化，衍射峰尖锐，形成了单一的六方相。图 3 中 (003)、(104) 峰相对强度的明显差异，(018)、(110) 峰的劈裂反映了 Li^+ 和 Ni^{3+} 占位的有序度增加，显示该材料具有良好的电化学性能。因此， Al^{3+} 的加入提高了层状结构的有序性。图 4 所示为 $\text{LiNi}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的 SEM 照片。可以看出晶体较完整，具有活性 LiNiO_2 的表观形貌。

表 3 $\text{LiNi}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 在不同电压范围恒电流放电容量

Table 3 Discharging capacity of $\text{LiNi}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ in different range of valtage

Property	Cycling times								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Charging voltage/ V	4.2	4.2	4.2	4.5	4.5	4.5	4.8	4.8	4.8
Discharge capacity/ (mA·h·g ⁻¹)	178	173	170	176	169	163	172	165	161

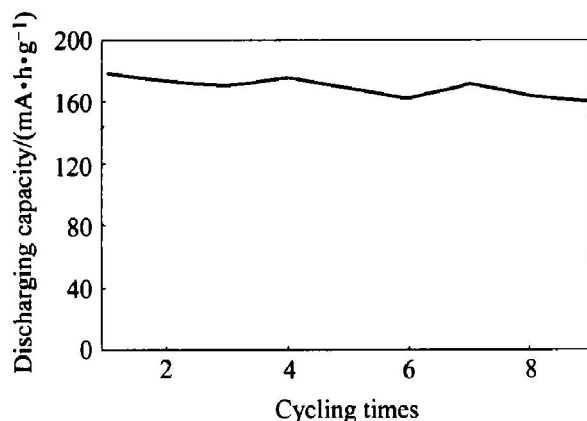


图 1 $\text{LiNi}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的循环次数
与放电容量关系

Fig. 1 Evolution of capacity during cycling of
 $\text{Li}/\text{LiNi}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cell

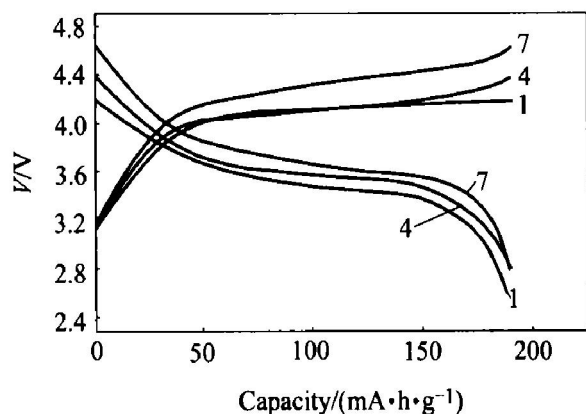


图 2 $\text{LiNi}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的 1, 4, 7 次充放电循环曲线

Fig. 2 1, 4, 7 times charge and discharge
curves of $\text{Li}/\text{LiNi}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cell

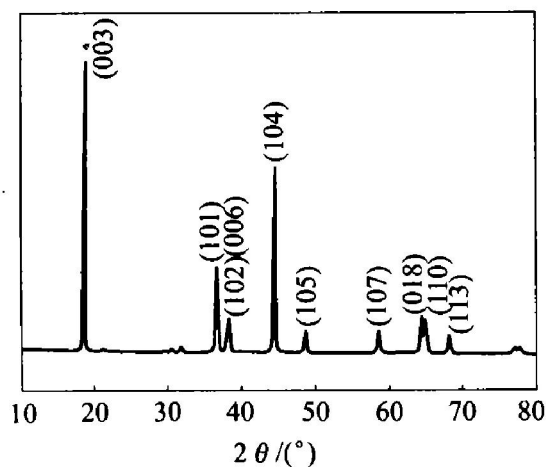


图 3 $\text{LiNi}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of $\text{LiNi}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$

3 结论

1) 进行了不同条件下 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ 的合成, 考



图 4 $\text{LiNi}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的 SEM 照片

Fig. 4 SEM image of $\text{LiNi}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$

察了材料合成的影响因素及范围。结果表明, 增加系统氧气压力, 可有效地改善正极材料 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ 的电化学性能。

2) 采用正交实验确定了 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ 的最佳合成条件是: 2 个恒温阶段的反应时间为 (8 h, 10 h); 氧气压力为 0.20 MPa; 第 2 恒温段反应温度为 800 °C; 反应物 Li, Ni, Al 之摩尔比为 1: 0.95: 0.05。在此条件下合成的 $\text{LiNi}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 材料的第 1 循环放电比容量为 182.3 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 。

3) 正极材料 $\text{LiNi}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的电化学性能测试结果表明: 该材料耐过充性能良好, 循环性能稳定, 证明 Al^{3+} 的引入改善了 LiNiO_2 2D 层状结构的稳定性, 是 LiNiO_2 材料改性的一个有效途径。

REFERENCES

- [1] 李晓干, 仇卫华, 林传刚, 等. $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 作为锂离子电池正极材料的研究[J]. 电化学, 2000, 6(3): 357 - 362.
LI Xiaogan, QIU Weihua, LIN Chuangang, et al. Studies of the $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ as cathode materials for rechargeable lithium ion batteries[J]. Electrochemistry, 2000, 6(3): 357 - 362.
- [2] 林传刚, 李晓干, 仇卫华. 锂离子电池正极材料 LiNiO_2 及其掺杂化合物[J]. 北京科技大学学报, 2001, 23(2): 114 - 117.
LIN Chuangang, LI Xiaogan, QIU Weihua. Progress in studies of layered cathode material LiNiO_2 [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2001, 23(2): 114 - 117.
- [3] 唐致远, 李建刚, 薛建军, 等. LiNiO_2 的制备与改性的探讨[J]. 电池, 2001, 31(1): 10 - 13.

- TANG Zhiyuan, LI Jianguang, XUE Tianjun, et al. On the synthesis and modification of LiNiO_2 [J]. Battery Bimonthly, 2001, 31(1): 10 - 13.
- [4] Zhong Q, Sacken U. Crystal structures and electrochemical properties of $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ solid solutions [J]. J Power Sources, 1995, 54: 221 - 223.
- [5] Koksang R, Barker J, Shi H, et al. Cathode materials for lithium rocking chair batteries [J]. Solid State Ionics, 1996, 84: 1 - 21.
- [6] Ohzuku T, Ueda A, Kouguchi M. Synthesis and characterization of $\text{LiAl}_{1/4}\text{Ni}_{3/4}\text{O}_2$ (R3m) for lithium ion (shuttlecock) batteries [J]. J Electrochem Soc, 1995, 142(12): 4033 - 4039.
- [7] TIAN Yawen, LI Hui, ZHANG Xin, et al. Synthesis and thermal decomposition kinetics of LiNiO_2 [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2002, 12(1): 127 - 131.
- [8] 田彦文, 高虹, 翟玉春. 正极材料 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 的制备和性能研究 [J]. 电池, 1999, 29(3): 103 - 106.
- TIAN Yawen, GAO Hong, ZHAI Yurichun, et al. Preparation and electrochemical behavior of $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ as cathode materials [J]. Battery Bimonthly, 1999, 29(3): 103 - 106.
- [9] 田彦文, 翟秀静, 高虹, 等. 锂离子电池正极材料 LiNiO_2 的制备和性能研究 [J]. 无机材料学报, 1999, 14(3): 483 - 486.
- TIAN Yawen, ZHAI Xiujing, GAO Hong, et al. Preparation and electrochemical behavior of LiNiO_2 as cathode materials in secondary lithium ion battery [J]. Journal of Inorganic Materials, 1999, 14(3): 483 - 486.
- [10] 高虹, 翟玉春, 翟秀静, 等. 锂离子电池阴极材料 Li_xNiO_2 合成 [J]. 功能材料, 1998, 29(5): 555 - 557.
- GAO Hong, ZHAI Yurichun, ZHAI Xiujing, et al. Preparation of Li_xNiO_2 as cathode in secondary lithium ion battery [J]. Chinese Journal of Function Materials, 1998, 29(5): 555 - 557.
- [11] 高虹, 翟玉春, 翟秀静. 锂离子电池阴极材料 LiCoO_2 的合成 [J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(1)(增刊1): 185 - 189.
- GAO Hong, ZHAI Yurichun, ZHAI Xiujing, et al. Preparation of LiCoO_2 as cathode in secondary lithium battery [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(S1): 185 - 187.
- [12] 高虹, 翟秀静, 翟玉春, 等. 锂离子蓄电池正极材料 LiNiO_2 的制备研究. 电源技术, 1999, 23(增刊1): 53 - 55.
- GAO Hong, ZHAI Xiujing, ZHAI Yurichun, et al. Research on preparation of LiNiO_2 as cathode in secondary lithium ion battery [J]. Chinese Journal of Power Sources, 1999, 23(S): 53 - 55.
- [13] 李辉, 杨尚林, 翟玉春, 等. 锂离子电池正极材料 LiNiO_2 的加压制备研究 [J]. 中国稀土学报, 2002, 20(增刊): 364 - 366.
- LI Hui, YANG Shanglin, ZHAI Yurichun, et al. Research on pressure preparation of LiNiO_2 as cathode materials in the lithium ion battery [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2002, 20(S): 364 - 366.

Preparation and properties of $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ as cathode material in lithium ion battery

LI Hui^{1, 2}, ZHAI Yurichun¹, TIAN Yawen¹

(1. School of Material and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China;

2. School of Petroleum and Chemical Engineering,

Liaoning University of Petroleum and Chemical Technology, Fushun 113001, China)

Abstract: $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ used as cathode material of lithium ion battery was prepared by solid reaction at high temperature under oxygen pressure. The influences of preparation conditions on electrochemical performances of the above product were discussed. The optimal reaction conditions were obtained, i. e. reactive time is 8 h and 10 h; oxygen pressure is 0.20 MPa; reactive temperature is 800 °C; and molar ratio between the reactants Li, Ni and Al is 1.1: 0.95: 0.05. The product of $\text{LiNi}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ was synthesized with the perfect crystal structure and the good electrochemical properties. Whose discharged capacity is up to 182.3 mA·h/g. It is found that the addition of Al^{3+} greatly improves the structure and electrochemical properties of LiNiO_2 .

Key words: lithium ion battery; cathode material; oxygen pressure; electrochemical properties

(编辑 陈爱华)