

文章编号: 1004-0609(2003)04-0859-05

$\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Co}^{3+}, \text{Al}^{3+}$) 的制备与性能^①

汤宏伟¹, 陈宗璋¹, 钟发平²

(1. 湖南大学 化学化工学院, 长沙 410082; 2. 长沙力元新材料股份有限公司, 长沙 410100)

摘 要: 采用球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 LiNO_3 、 CoO 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为原料, 在空气气氛条件下 700 °C 恒温 8 h, 合成了锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_2$ 。X 射线衍射分析表明合成的材料粉末结晶良好, 具有规整的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构; SEM 分析表明粉末颗粒呈球形, 粒径约为 7 μm 。充放电测试表明: 合成的 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 正极材料的充电比容量为 160 mAh/g, 放电比容量为 152 mAh/g; $\text{LiNi}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_2$ 正极材料的充电比容量为 140 mAh/g, 放电比容量为 129 mAh/g; 这两种正极材料具有优良的电化学性能。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$; $\text{LiNi}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_2$

中图分类号: TM 912

文献标识码: A

电极材料是研制锂离子电池的基础, 目前商品化的锂离子电池大都采用 LiCoO_2 作为正极材料^[1], 但是钴的价格昂贵, 使得锂钴氧化物的应用受到限制。以层状结构的 LiNiO_2 或尖晶石结构的 LiMnO_4 代替 LiCoO_2 作为锂离子电池正极材料, 可以大幅度地降低生产成本, 但 LiMnO_4 嵌锂容量较低, 在充电过程中存在严重的容量衰减现象^[2]。 LiNiO_2 的合成条件苛刻, 热稳定性较差, 使得充放电过程中的极化增大, 可逆性降低^[3]。为了改善其性能, 对 LiNiO_2 进行掺杂引起了研究者的广泛关注^[4, 5]。 Co 与 Ni 具有相近的元素性质, 以钴部分地取代 LiNiO_2 中的镍制成 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$, 兼备了 Co 系 Ni 系材料的优点: 制备条件比较温和、材料的成本较低、电化学性能优良^[6]。而 Al^{3+} 具有与 Ni^{3+} 相近的离子半径, 价态非常稳定, 研究表明在 LiNiO_2 中掺杂 Al 可控制高电压区脱嵌的容量, 从而提高其耐过充与耐循环性能^[7]。

现有 LiNiO_2 的制备方法主要有高温固相法和溶胶-凝胶法^[8]、共沉淀法^[9]等“软化学”方法。其工艺有的要求在氧气气氛条件下, 有的工艺比较复杂。因此, 本文作者的研究重点是在空气氛围的高温固相法合成工艺。

1 实验

将一定浓度的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 NaOH 与氨水的混合

溶液通过蠕动泵连续输入到反应器中, 在一定温度、一定 pH 值和搅拌的条件下反应, 经固液分离、洗涤、干燥、过筛后得到球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末^[10]。

按一定比例称取原材料, 经研磨充分混合均匀后置入马福炉中, 在一定温度下热处理一定时间得到 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 粉末。随炉缓慢冷却, 所得样品置于硅胶干燥器内保存供分析测试使用。

用 XRD(D/max-rA) 分析样品粉末的物相组成和晶格参数; 用扫描电镜(JSM-5600LV) 观察粉末的微观形貌。

将 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 粉末、乙炔黑和 PTFE 按质量比 8:1:1 混合, 加入少许无水乙醇充分混匀, 以金属镍网为集流体, 压制面积为 0.8 cm^2 的圆形电极片, 经真空干燥后作为正极。以金属锂片为负极, Celgard2400 聚丙烯微孔膜为隔膜, 含 1 mol/L LiPF_6 的 EC+DEC(1:1) 电解质溶液为电解液, 在充满氩气的手套箱中组装成模拟电池, 用 LAND 电池测试系统对模拟电池进行恒电流充放电循环测试, 电流密度为 1 mA/ cm^2 , 充电终止电压为 4.2 V, 放电终止电压为 3.0 V。

2 结果与讨论

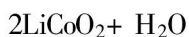
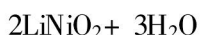
2.1 合成工艺对产品的影响

制备电化学活性的 LiNiO_2 的困难在于 Ni^{3+} 要占位到 Li^+ 层上去, 这种形式的替代达到一定的程

① 收稿日期: 2002-09-26; 修订日期: 2002-12-02 作者简介: 汤宏伟(1974-), 男, 博士研究生。
通讯联系人: 陈宗璋(1936-), 教授; 电话: 0731-8822276; E-mail: chnzhn@hotmail.com

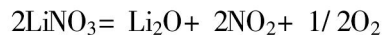
度, 就会使 LiNiO_2 的结构改变, 阻碍 Li^+ 的嵌入和脱嵌, 使其失去电化学活性。温度越高, Ni^{3+} 对 Li^+ 的替代越容易发生。因而对于 LiNiO_2 生成的固相反应来说, 烧结温度是一个重要因素。一般认为, 750°C 时在氧气气氛下可以满足 Ni^{2+} 向 Ni^{3+} 的转化和 LiNiO_2 完整晶型的形成, 许多研究者也在这个温度下获得了较好性能的产物。但也有文献认为在 720°C 时发生六方相向立方相的转变, 并提出最佳合成温度为 700°C [11]。我们经过多次实验, 证明在 700°C 恒温 8 h 制备的样品性能较好。当热处理温度较低或热处理时间较短时, 合成的正极材料的电化学性能较差, 表现为可逆比容量较低、循环性能较差, 这可能是由于材料结晶度较低造成的; 当热处理温度更高或热处理时间更长时, 材料性能恶化, 不仅初始容量低, 而且容量衰减非常快, 这可能与高温下材料的析氧分解、结构破坏有关。综合各种因素考虑, 认为 700°C 恒温 8 h 是最佳的工艺条件。

尝试了用多种含锂前驱体及含镍前驱体来研究 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 的制备条件。从降低反应温度和稳定 Ni^{3+} 的角度出发, 应选用化学活性大的 Li_2O 、 LiOH 、 LiNO_3 作为锂源, 低温烧结的 NiO 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 作为镍源。在实验过程中, 发现原材料对产品的影响很大, 出于环保方面的考虑, 曾经选取 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 LiOH 为原材料, 其反应为:



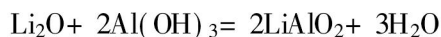
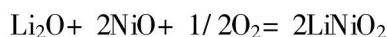
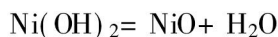
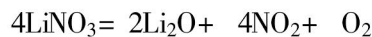
结果发现产品的 XRD 谱杂峰较多, 含有大量的碳酸锂和 $\text{Li}_2\text{Ni}_8\text{O}_{10}$, 如图 1(a) 所示。这是因为合成 LiNiO_2 的关键步骤是将低价态的镍完全氧化为高

价态。在有 LiOH 等参加的反应中, 系统中没有氧化剂, 其中的氧化反应只能靠空气中的氧来完成, 氧的扩散是反应的一个控制步骤, 它会受到种种阻力而不能完全到达 Ni^{2+} 的附近, 因而要消除碳酸锂必须使反应在氧气气氛的条件下进行。改用 LiNO_3 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 CoO 为原料, 制备的样品效果较好(XRD 谱如图 1(b) 所示)。这是因为 LiNO_3 在低温下有一个分解步骤:



其中产生的 NO_2 和 O_2 都具有很强的氧化活性, 在反应过程中既可起氧化剂的作用, 又可起到保护作用, 从而促进 Ni^{2+} 氧化成 Ni^{3+} , 降低晶体结构中的锂缺陷, 使制成的产品接近于化学计量比, 提高材料的电化学活性。

制备 $\text{LiNi}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_2$ 时, 也出现了相似的情形。选取 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 LiOH 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为原材料时, 结果产品的 XRD 谱杂峰较多, 含有大量的碳酸锂和 $\text{Li}_2\text{Ni}_8\text{O}_{10}$; 改用 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 LiNO_3 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为原料时, 其反应为:



制备的样品效果较好(XRD 谱如图 2 所示)。

图 3 所示为不加 CoO 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 时样品的 XRD 谱。由图 3 可见, 虽然实验的其它参数相同, 但生成的产物却不同, 样品中含有大量的低价镍氧化物 $\text{Li}_2\text{Ni}_8\text{O}_{10}$, 只有少量的 LiNiO_2 。其原因在于 Ni^{3+} 难于生成, 对合成气氛中的氧含量极其敏感。掺杂 Co 后制备条件放宽的原因可能是由于

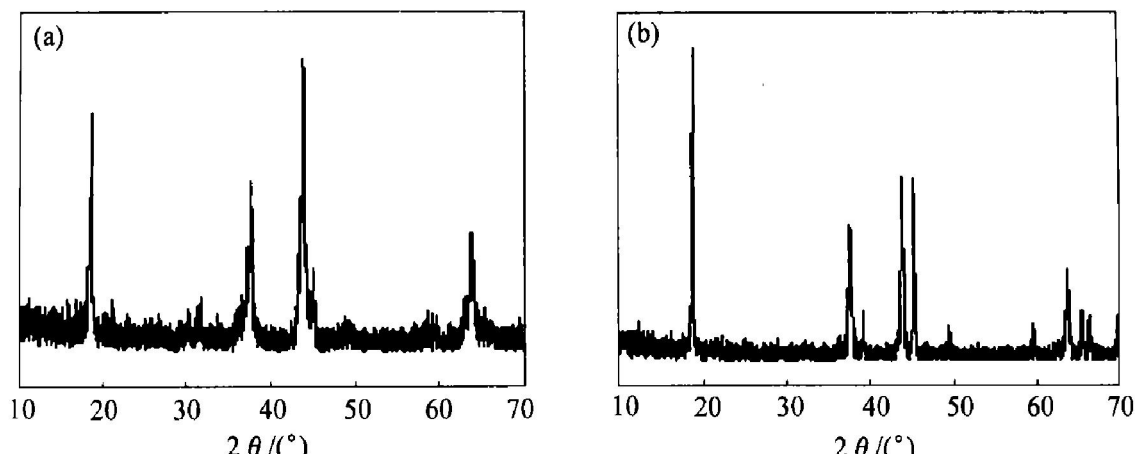


图 1 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ powders

(a) —LiOH as raw material; (b) —LiNO₃ as raw material

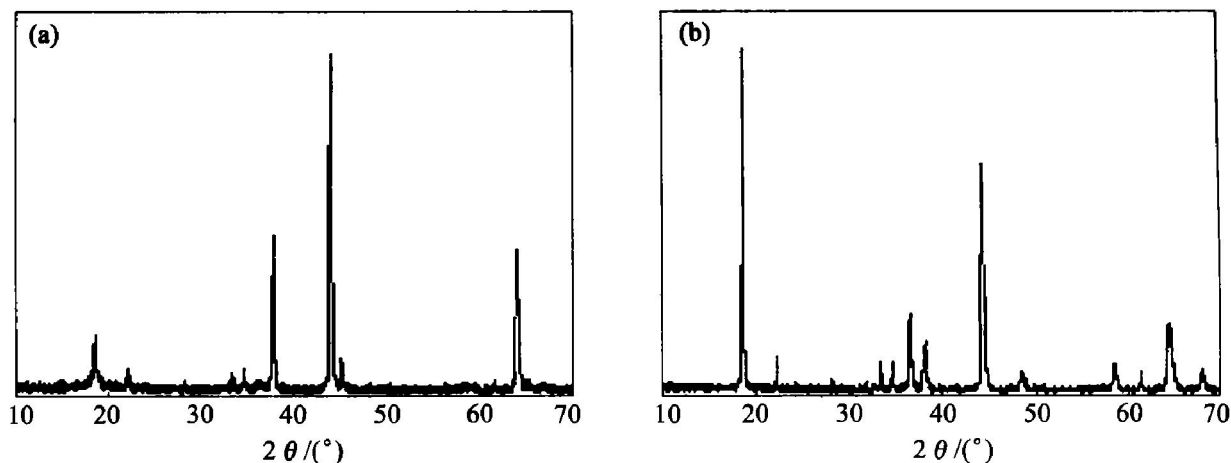
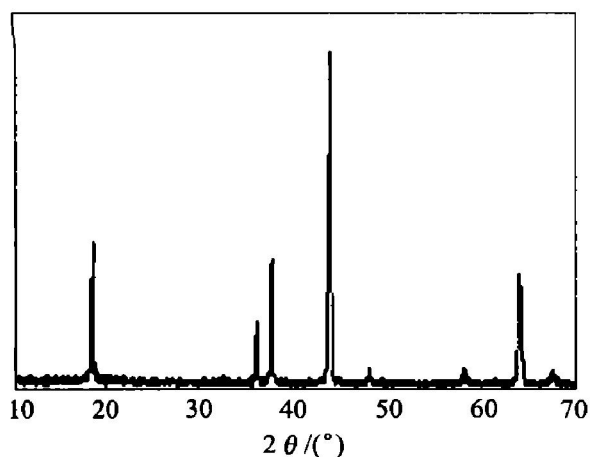
图 2 $\text{LiNi}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_2$ 样品的 XRD 谱Fig. 2 XRD patterns of $\text{LiNi}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_2$ powders(a) —LiOH as raw material; (b) —LiNO₃ as raw material

图 3 不含 Co, Al 样品的 XRD 谱

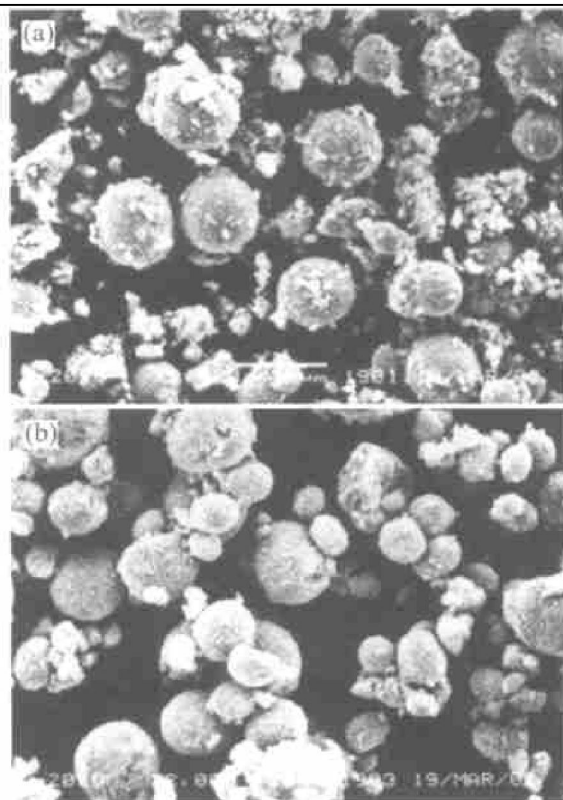
Fig. 3 XRD pattern of powders without Co, Al

相同价态的 Co、Al 的电离势比 Ni 的电离势要低, 掺杂后由于 Ni 和 Co、Al 的外层电子云的相互作用, 降低了 Ni 的电离势, 使 Ni^{2+} 向 Ni^{3+} 的转变容易进行。

图 4 所示为 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 样品的扫描电镜图。由图 4 可以看出, 样品的晶形较好, 绝大部分粉末颗粒都呈球形。由这种颗粒组成的粉体流动性好, 易于匀浆, 有利于涂覆制作电极片。测试表明, 该粉末的振实密度高达 2.6 g/cm^3 。用这种高密度的球形 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_2$ 粉末作锂离子电池的正极材料, 可以增大电池中正极材料的填充量, 有利于提高锂离子电池的能量密度。

2.2 电化学性能

图 5 所示是 700°C 恒温 8 h 合成的锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_2$ 的充放电曲线。前者材料的充电比容量为 160 mAh/g ,

图 4 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 样品的扫描电镜图Fig. 4 SEM images of $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$

($\text{M} = \text{Co}^{3+}, \text{Al}^{3+}$) powders
(a) — $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$; (b) — $\text{LiNi}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_2$

放电比容量为 152 mAh/g , 充放电效率高达 95%; 后者材料的充电比容量为 140 mAh/g , 放电比容量为 129 mAh/g , 充放电效率高达 92%。这两种材料均表现出良好的充放电性能。

Megahad^[12] 等认为 LiNiO_2 在高于 4.2 V 的充放电区间存在着两个不可逆的相变过程, 在 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Co}^{3+}, \text{Al}^{3+}$) 中也存在着类似的相变, 导致了其不可逆容量的产生。在锂离子电池

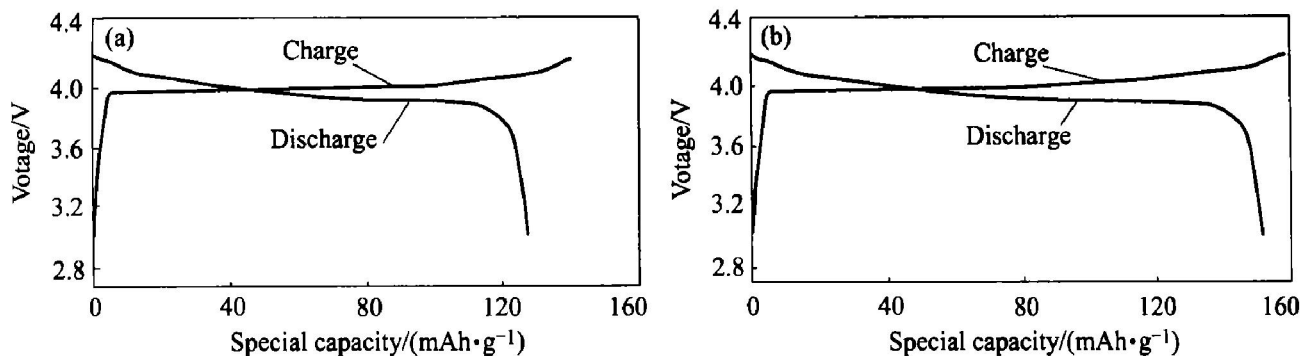


图 5 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Co}^{3+}, \text{Al}^{3+}$) 的首次充放电曲线

Fig. 5 Charge-discharge curves of first cycle for $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Co}^{3+}, \text{Al}^{3+}$)
(a) $-\text{LiNi}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_2$; (b) $-\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$

中, 碳负极在首次充电过程中会在电极表面形成有 Li^+ 参与的固体电解质界面层(SEI 膜), 这将消耗掉由正极提供的部分 Li^+ 。而 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Co}^{3+}, \text{Al}^{3+}$) 中以不可逆方式脱出的 Li^+ 刚好提供形成 SEI 膜所需 Li^+ , 不至于损失可逆部分的 Li^+ , 从而保证了其可逆容量。而对于 LiCoO_2 , 碳负极 SEI 膜的形成要损失掉部分可逆的 Li^+ , 从而导致了其可逆容量的降低。相比而言, $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Co}^{3+}, \text{Al}^{3+}$) 更具有实际应用价值。

3 结论

分别采用球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 LiNO_3 、 CoO 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为原料, 在空气气氛条件下 700°C 恒温 8 h, 合成了锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_2$ 。该材料粉末结晶良好, 粉末颗粒呈球形, 具有优良的电化学性能。

REFERENCES

- [1] Kang S. Electrochemical and structural of HT- LiCoO_2 and LT- LiCoO_2 prepared by the citrate sol-gel method[J]. Solid State Ionics, 1999, 120(1-4): 155-161.
- [2] Naghash A R, Lee J Y. Preparation of spinel lithium manganese oxide by aqueous coprecipitation [J]. J Power Sources, 2000, 85: 284-293.
- [3] Delma C, Peres J, Rougier A, et al. On the behavior of the Li_xNiO_2 system an electrochemical and structural overview [J]. J Power Sources, 1997, 68: 120.
- [4] Hajime A, Shigeto O, Yoji S, et al. Electrochemical and thermal behavior of $\text{LiNi}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ti}$) [J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(9): 3117-3125.
- [5] Yoshiaki N, Kazuhiro O, Kazunori H, et al. Crystal structure study of $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ [J]. J Power Sources, 1995, 54: 511-515.
- [6] Cho J, Kim J. Effect of preparation methods of $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ cathode materials on their chemical structure and electrode performance[J]. J Electrochem Soc, 1999, 146(10): 3571-3576.
- [7] Stoyanova R, Zhencheva E. Aluminium coordination in $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ solid solutions[J]. Solid State Ionics, 2000, 128(1-4): 1-10.
- [8] Lee Y, Sun Y. Synthesis and characterization of LiNiO_2 cathode material prepared by an adipic acid-assisted sol-gel method for lithium secondary batteries[J]. Solid State Ionics, 1999, 118(1-2): 149-157.
- [9] Bianchi V, Caurant D. Synthesis, structural characterization and magnetic properties of quasistochiometric LiNiO_2 [J]. Solid State Ionics, 2001, 140(1-2): 1-17.
- [10] Chang Z R, Li G A, Zhao Y J, et al. Influence of preparation conditions of spherical nickel hydroxide on its electrochemical properties[J]. J Power Sources, 1998, 74(2): 252-254.
- [11] LU Zhong-hua, HUANG Xue-jie, HUANG Hong, et al. The phase transition and optical synthesis temperature of LiNiO_2 . Solid State Ionics, 1999, 120: 103-107.
- [12] Megahed S, Scrosati B. Lithium-ion rechargeable batteries [J]. J Power Sources, 1994, 51: 79-104.

Synthesis and electrochemical behavior of $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Co}^{3+}, \text{Al}^{3+}$)

TANG Hong-wei¹, CHEN Zong-zhang¹, ZHONG Fan-ping²

(1. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. Changsha Lyrun New Material Co. Ltd, Changsha 410100, China)

Abstract: The $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ powders and $\text{LiNi}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_2$ powders were synthesized by sintering spherical $\text{Ni}(\text{OH})_2$, LiNO_3 , CoO and $\text{Al}(\text{OH})_3$ in air at 700°C for 8 h. XRD patterns show that the powders are highly crystallized $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ and $\text{LiNi}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_2$ with order α - NaFeO_2 layer structure. SEM photographs show that the powders are spherical dispersed particulate with the particle size of approximately 7 μm . Electrochemical test proves that the cathode material has excellent electrochemical performance. The $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ material shows a high initial charge capacity of $160 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ and discharge capacity of $152 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, and the $\text{LiNi}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_2$ shows a high initial charge capacity of $140 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ and discharge capacity of $152 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$.

Key words: lithium ion battery; cathode material; $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$; $\text{LiNi}_{0.75}\text{Al}_{0.25}\text{O}_2$

(编辑 何学锋)