

锂离子电池用活性正极材料 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ^①

刘人敏 罗江山 王新波

(北京有色金属研究总院, 北京 100088)

林 勤

(北京科技大学固体电解质冶金测试技术国家专业实验室, 北京 100083)

摘 要 用热重分析方法并配合中间产物及最终产物的物相鉴定, 研究了 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 合成过程的机理及产物的结构和性能。碳酸锂和钴、镍的碱式碳酸盐, 在共混后热合成 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 的过程分两步进行, 第一步为碱式碳酸镍(钴)盐的热分解($< 300\text{ }^\circ\text{C}$), 第二步($> 300\text{ }^\circ\text{C}$)包括碳酸锂的分解和 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 的合成。温度升高, 合成产物中锂含量增加, 晶格参数增大, 生成物为具有单相结构的 LiCoO_2 和 LiNiO_2 固溶体。随着 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 中 x 值的增加, 晶格参数增大。合成过程中碳酸盐分解产生的 CO 对 Co^{++} 、 Ni^{++} 氧化成 Co^{+++} 、 Ni^{+++} 产生影响, 因此合成的气氛和原料对产物有明显的影响。通过合成条件的优化得到的 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 和 LiNiO_2 放电量均可达到 LiCoO_2 的水平。

关键词 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 合成机理 锂离子电池

锂离子电池是继镍氢电池后最新一代充电电池, 其质量-能量比是镍氢电池的 1.5~2 倍, 具有工作电压高(3.6 V)、安全、循环寿命长和无记忆效应的优点, 工作温度可达 $-20\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ 。锂离子电池使用的活性正极材料锂钴氧化物(LiCoO_2), 国内外基本上采用碳酸盐热合成, 但由于钴资源少、价格高, 不利于该电池的推广应用。以镍取代钴是降低材料成本的途径之一, 文献[1]~[5]研究了 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 的制备及性能, 但对这类材料合成的机理报导甚少。本文研究了 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x=0\sim 1$) 合成过程机理、材料结构变化及性能, 以便得到工艺设备简便、成本低、性能优良的锂离子电池活性正极材料及合成工艺。

1 实验方法

采用碱式碳酸钴 $2\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 与 Li_2CO_3 按 $\text{Li}:\text{Co}$ (原子比) 为 1:1 充分混合后进行固相热合成制备 LiCoO_2 。以碱式碳酸镍取代部分碱式碳酸钴合成 LiCo_{1-x}

Ni_xO_2 , x 为取代钴的镍原子数。合成过程机理用热重分析研究, 热合成过程中间产物及最终产物用 X 射线衍射仪进行结构分析。 LiNiO_2 是采用 LiOH 与 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 在氧气气氛下合成的。最终产物进行了电化学性能测量, 测量方法是以 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 复合电极为正极, 以金属锂为负极(或以碳素材料为负极), 以高氯酸锂浓度为 1 mol/L 的碳酸丙烯酯(PC)-二甲基二甲醚(DME)溶液为电解质, 组成平板电池; 以 $10\text{ A}/\text{m}^2$ 的电流密度进行恒电流充电和放电, 测量其充电容量和放电容量, 充放电电压上下限为 4.2~3.0 V, 平台电压约为 3.6 V。复合正极的组成为 87% 的活性物质 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$, 6% 的导电剂乙炔黑, 粘结剂为聚四氟乙烯、用量为 7%; 混炼后压制成 0.2~0.3 mm 厚的电极片, 电极片面积为 1.5 cm^2 。测试采用计算机控制的自动充放电仪。

2 实验结果和讨论

2.1 LiCoO_2 合成过程机理

① 国家“八六三”计划资助项目(编号: 863-715-08-03-08)
刘人敏, 女, 59 岁, 教授级高工

收稿日期: 1996-04-26; 修回日期: 1996-07-19

由碱式碳酸钴和碳酸锂($\text{Li}:\text{Co}=1:1$ 原子比)合成 LiCoO_2 过程的热重分析曲线示于图 1 之(a)。失重率和中间产物的物相分析表明, LiCoO_2 的合成过程基本上分两步进行, $300\text{ }^\circ\text{C}$ 以前主要是碱式碳酸钴的分解, $300\text{ }^\circ\text{C}$ 以后为碳酸锂的分解, 以及锂扩散并与钴氧化物反应生成 LiCoO_2 。在热重曲线上有两段失重区。

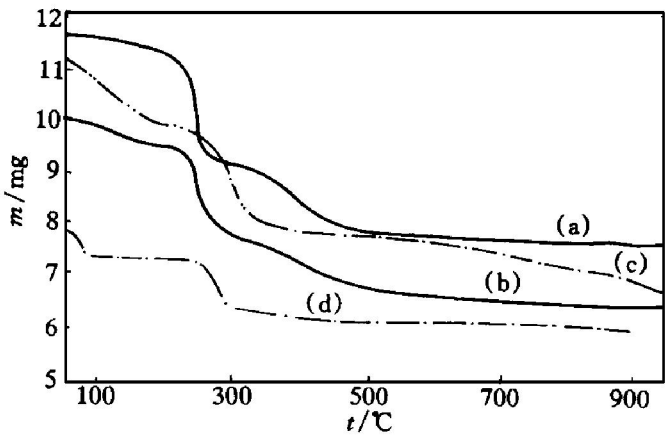
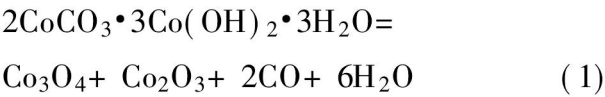


图 1 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 合成过程热重曲线

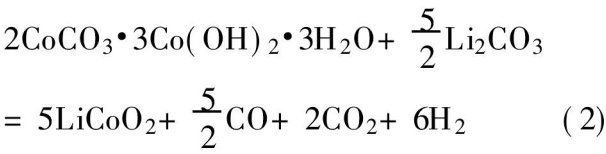
(a)、(b)、(c) 一分别为 $x=0, 0.5, 1$;
(d) 一以 LiOH 与 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 为原料合成 LiNiO_2

在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 取样进行 X 射线衍射物相分析, 产物主要成份为 Co_3O_4 、 Co_2O_3 和 Li_2CO_3 , 此外有微量的 LiCoO_2 。根据热重曲线计算, 失重率为配入的碱式碳酸钴的 29.3% ; 按反应式(1)计算, 失重率为 28.7% , 二者基本吻合, 因此初步判断 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 前反应基本按下式进行。



我们测定单独碳酸锂的分解温度大于 $700\text{ }^\circ\text{C}$, 但在与碱式碳酸钴的混合物中碳酸锂的分解大大提前。根据 X 射线结构分析, $650\text{ }^\circ\text{C}$ 时碳酸锂的分解基本完成, 碳酸锂分解

的同时与钴氧化物反应, 二价钴氧化成三价钴并进行 LiCoO_2 的合成过程。整个合成过程按下面的反应式计算失重率为 35.2% , 与实际测得的失重率 35.3% 基本吻合。



分别对 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 5 h 所得的产物进行 X 射线结构分析, X 射线衍射谱图显示了热合成过程不同阶段的产物与热重分析曲线具有很好的对应性。两方面的结果反映了 LiCoO_2 合成的基本过程。实验结果证明, 在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 以上产物基本上已是 LiCoO_2 。随着合成温度的提高, 产物中锂含量增加, 晶格参数增大, Co^{++} 、 Ni^{++} 充分地氧化成 Co^{+++} 、 Ni^{+++} , 至 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 产物结构与标准 LiCoO_2 完全一致。见表 1。

2.2 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 的合成过程

采用上述的方法以碱式碳酸镍取代部分碱式碳酸钴合成 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$, 当 $x=0.5$ 时, 在空气下合成过程的热重曲线见图 1 之(b), 由图 1 之(b)与(a)的比较看出二者合成过程基本相同。经 X 射线结构分析证明, 生成物为单相产物, 其结构与 LiCoO_2 和 LiNiO_2 相同, 均为六方晶系的 $R\bar{3}m$ 空间群, 是 LiCoO_2 和 LiNiO_2 的固溶体, 其中三价镍和三价钴随机地占据八面体 $3(a)$ 的位置, 锂离子占据 $3(b)$ 的位置, 氧离子占据 $6(c)$ 的位置^[6]。 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 晶格参数值在 LiCoO_2 和 LiNiO_2 之间(表 2), 随着 x 值的增加晶格参数增大。

当 $x=1$ 即钴全部被镍取代的情况下, 合成过程必须在氧气下进行, 其热重曲线示于图

表 1 不同温度下合成产物的晶格面间距(d)及强度(I) 变化

$t/^\circ\text{C}$	$d/\text{\AA} \quad (I/I_0)$					
650	4.633, (100)	1.993, (80)	2.389, (42)	1.421, (27)	1.403, (25)	
850	4.642, (100)	1.994, (84)	2.39, (43)	1.42, (23)	1.403, (28)	
900	4.687, (100)	2.002, (31)	2.401, (12)	1.424, (15)	1.406, (7)	
标准 LiCoO_2	4.68, (100)	2.001, (35)	2.401, (16)	1.424, (10)	1.407, (8)	

表2 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 中 x 值对晶格参数的影响

x 值		$d/\text{\AA} \quad (1/I_0)$				$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
0	4.686, (100)	2.002	2.401	1.424	1.549	2.815	14.036	96.31
0.3	4.696, (100)	2.007	2.408	1.429	1.553	2.819	14.100	97.03
0.5	4.686, (100)	2.015	2.420	1.435	1.558	2.830	14.162	98.21
0.7	4.716, (100)	2.032	2.446	1.437	1.567	2.873	14.081	100.65
1.0	4.721, (82)	2.042, (100)	2.458	1.444	1.575	2.888	14.149	102.17
hkl	003	104	101	018	107			
LiCoO_2	4.68	2.001	2.40	1.424	1.549	2.817	14.052	
LiNiO_2	4.72	2.04	2.45	1.444	1.570	2.878	14.19	
$\text{Li}_2\text{Ni}_8\text{O}_{10}$	2.056	1.455	2.376			2.911	14.28	

1 之(c), 其特点是在高温下没有稳定的平台, 失重一直在进行, 表明采用碳酸盐用高温热合成不能得到稳定组份的产物。X 射线衍射分析结果见表 2, 可以看出采用碳酸盐即使在氧气气氛中也难于合成单相的 LiNiO_2 , 其原因是镍原子的 $3d$ 电子层结构不同于钴, 三价镍不易生成和不稳定, 有 CO 还原性气氛存在时更是如此。生成物中有低价镍氧化物 $\text{Li}_2\text{Ni}_8\text{O}_{10}$, 因此 hkl 为 104 的峰被加强。低价镍的存在破坏了 LiNiO_2 的结构, 在电池电极反应过程中阻碍锂离子的传输, 从而影响其电化学性能。

由于采用碳酸盐为原料合成过程中产生还原性气氛, 不能生成稳定的 LiNiO_2 , 因此改用氢氧化镍和氢氧化锂为原料, 其合成过程热重曲线见图 1 之(d)。两个失重区表明合成过程也是分两步, 即 LiOH 的分解($< 100^\circ\text{C}$) 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的分解(300°C) 及 LiNiO_2 的合成。在 700°C 左右有一稳定的平台, 超过 800°C 又开始逐渐失重, 性能测试证明产物对温度十分敏感, 通过合成条件的优化得到性能良好的 LiNiO_2 。

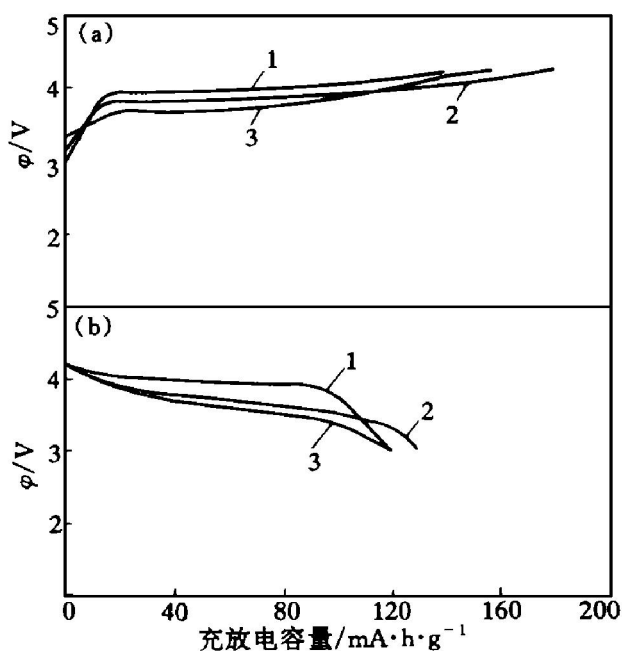
2.3 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x = 0 \sim 1$) 的电化学性能

图 2 为 LiCoO_2 ($x = 0$) 和 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 以及 LiNiO_2 ($x = 1$) 三种材料的首次充放电曲线。

图 3 为不同温度下合成产物的放电曲线。

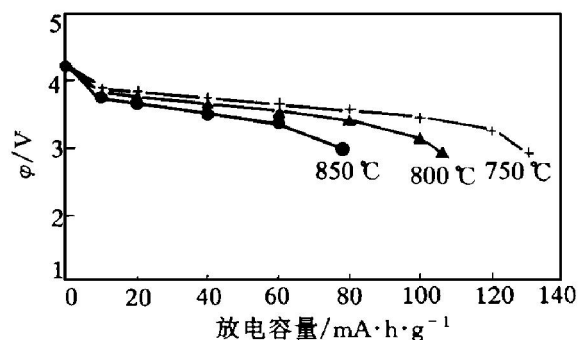
LiNiO_2 和 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 首次充电容量较 LiCoO_2 高, 可达 $160 \sim 180 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 这对于锂离子电池是很有益的; 因为首次充电时在碳阳极上的锂离子与电解质反应, 一般首次充放电效率仅为 80% 左右, LiNiO_2 和 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$

首次充电能提供较多的锂离子以弥补这一消耗

图2 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 的首次充放电曲线

(a) —充电曲线; (b) —放电曲线;

1— LiCoO_2 ; 2— LiNiO_2 ; 3— $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$

图3 由 LiOH 与 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 在不同温度下合成产物的放电曲线

是其一大优点。但是这两种材料的放电平台较 LiCoO_2 低。此外, LiNiO_2 和 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 有较好的存放性能, 即自放电小。

LiNiO_2 的合成温度较低, 由热重曲线图 1 之(d)的高温段可看出高温下产物的不稳定性。由图 3 可以看出合成温度为 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 时产物具有较好的性能, 与热重分析曲线的结果相对应。由此可见 LiNiO_2 的性能对合成温度和气氛十分敏感, 必须严格地控制。

参考文献

- 1 Kurokawa H, Ueham M, Takahashi M, In: Proceedings of the 7th International Meeting on Lithium Secondary Batteries. Boston: USA, 1994: 102.
- 2 Broussely M *et al.* J of Power Sources, 1993: 43– 44, 201 – 216.
- 3 Sekei K *et al.* J of Power Sources, 1993: 43– 44, 241 – 244.
- 4 Zhecheva E *et al.* In: Proceedings of the 9th International conference on solid state Ionics. Hague, Netherlands, 1993: 558.
- 5 李国宝等, 见: 第八届全国电化学会议论文摘要集, 厦门: 厦门大学出版社, 1995: 188.
- 6 Ueda Atsushi, Ohzuku Tsutomu. J of Electrochem Soc, 1994, 141(8): 2010.

CATHODE MATERIALS OF $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ FOR LITHIUM-ION BATTERIES

Liu Renmin, Luo Jangshan, Wang Xinbo, Lin Qin[†]

General Research Institute of Non-ferrous Metals, Beijing 100088

[†] *National Laboratory on Solid Electrolytes and Metallurgical Testing Techniques,
University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083*

ABSTRACT The mechanism of $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x = 0 \sim 1$) synthesis from Co and/or Ni carbonates and Lithium carbonate was investigated by thermogravimetric analysis. The products during the process were identified by X-ray diffraction. The results indicated that the process includes two steps. The first step is decomposition of Co and/or Ni carbonates (below $300\text{ }^\circ\text{C}$), followed by Lithium carbonate decomposing and $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ forming ($300 \sim 900\text{ }^\circ\text{C}$). $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ is characterized by single phase and solid solution of LiCoO_2 and LiNiO_2 . The cell volumes of $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ crystals increase with x . Starting materials affect Ni^{++} and/or Co^{++} forming because of the CO reduction atmosphere produced during the carbonates decomposing. $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x \geq 0.5$) can be synthesized by heating carbonates in air. LiNiO_2 was only obtained from LiOH and Ni(OH)_2 in oxygen. Through optimization of synthesis conditions were obtained $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ and LiNiO_2 , which have better performances for cathode materials of Li-ion batteries than LiCoO_2 .

Key words $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ synthesis lithium-ion battery

(编辑 吴家泉)