

加压氧化法制备 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料

刘万民^{1,2}, 胡国荣¹, 彭忠东¹, 杜柯¹, 曹雁冰¹, 刘强¹, 黄金龙¹

(1. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083;
2. 湖南工程学院 化学化工学院, 湘潭 411104)

摘要: 以控制结晶法合成的球形 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_{2.05}$ 为前驱体, 采用加压氧化法制备锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和恒电流充放电测试等方法对该材料的结构、形貌及电化学性能进行表征。考察氢氧化锂与前驱体物质的量之比(锂配比)、在煅烧过程中的压力、温度和时间等因素对 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 材料结构及性能的影响。结果表明: 锂配比为 1.02 时, 在 0.4 MPa 氧气压力下, 于 700 ℃ 煅烧 10 h 制备的材料具有最完善的结构和最好的电化学性能; 在 2.8~4.3 V 电压范围内, 以 0.2 C 进行充放电, 首次放电比容量达到 190.1 mA·h/g, 50 次循环后容量保持率为 90.2%, 同时显示出良好的倍率性能和高温性能。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$; 加压氧化

中图分类号: TM912.9 文献标志码: A

Synthesis of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode materials under elevated oxygen pressure

LIU Wan-min^{1,2}, HU Guo-rong¹, PENG Zhong-dong¹, DU Ke¹, CAO Yan-bing¹, LIU Qiang¹, HUANG Jin-long¹

(1. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Institute of Engineering, Xiangtan 411104, China)

Abstract: The cathode materials $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ were synthesized under elevated oxygen pressure from spheric $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_{2.05}$ prepared by controlled crystallization method. The materials were characterized by X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and galvanostatic charge-discharge tests. The effects of molar ratio of Li to Ni+Co+Al, oxygen pressure, temperature and time during calcining on the material structure and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ were examined. The results show that, under the conditions of the molar ratio of Li to Ni+Co+Al of 1.02, oxygen pressure of 0.4 MPa, temperature of 700 ℃ and time of 10 h, the obtained material exhibits the most ordered structure and the best electrochemical performance. The initial discharge specific capacity of the material is 190.1 mA·h/g at 0.2 C in the voltage range of 2.8~4.3 V, and after 50 cycles, 90.2% of the initial discharge capacity of the material is maintained. Besides, the material also exhibits excellent rate capability and high-temperature performance.

Key words: lithium ion battery; cathode material; $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$; oxidation under elevated pressure

在富镍系 $\text{LiNi}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ ($x \geq 0.8$) 正极材料中, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 作为 LiNiO_2 、 LiCoO_2 和 LiAlO_2 三者的类质同像固溶体, 同时具备了 LiNiO_2 容量高、价廉低毒, LiCoO_2 循环性能好、电导率高和 LiAlO_2 热稳定性好、质量轻等优点, 被认为是能够取代

LiCoO_2 的第二代绿色锂离子电池正极材料^[1]。但是, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 仍然存在容量衰减快的问题^[2]。其原因主要在于: 尽管 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 中 Co 和 Al 稳定了其层状结构^[3~4], 但依然存在着阳离子混排致使循环性能降低的现象, 即在 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 中残

基金项目: 国家科技支撑计划资助项目(2007BAE12B01-1); 湖南省科技计划资助项目(2008GK3015)

收稿日期: 2012-06-19; 修订日期: 2012-02-22

通信作者: 胡国荣, 教授, 博士; 电话: 0731-88830474; E-mail: hgrhsj@263.net

留的 Ni^{2+} 势必要取代 Ni^{3+} 的位置, 使得阳离子电荷降低, 为了保持电荷平衡, 相应地, 部分 Ni^{2+} 要占据 Li^+ 的位置, 由于 Ni^{2+} 半径(0.70 Å) 小于 Li^+ 半径(0.74 Å), 且在脱锂过程中被氧化为半径更小的 Ni^{3+} (0.56 Å), 导致层间局部结构塌陷, 使得 Li^+ 很难再嵌入塌陷的位置, 因此造成材料的容量损失, 循环性能下降。为了解决富镍基正极材料这一阳离子混排或循环性能问题, 除了采取以牺牲放电比容量为代价的掺杂或包覆方法外, 优化制备方法或工艺条件是不二选择。

近年来, 人们采取不同的方法制备了 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料。如陈勃涛^[5]以共沉淀法合成的 $\alpha\text{-Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_{2.05}$ 为前驱体制备了 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, 在 3.0~4.3 V 电压范围内以 0.5 mA/cm² 充放电, 首次放电比容量为 179.7 mA·h/g, 50 次循环后容量保持率为 89.5%; 汤宏伟等^[6]在 0.38LiOH·0.62LiNO₃ 混合锂盐体系中利用熔融盐法制备了 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, 在 3.0~4.3 V 电压范围内以 0.2 C 倍率充放电, 首次放电比容量为 167.5 mA·h/g, 50 次循环后容量保持率为 96.1%; HAN 等^[7]采用溶胶-凝胶法制备了 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, 首次放电比容量为 161.37 mA·h/g, 50 次循环后容量保持率为 91%; JU 等^[8]采用喷雾热分解法合成了 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, 首次放电比容量为 199 mA·h/g, 40 次循环后容量保持率为 79.4%。可见, 这些方法合成的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料的电化学性能并不好, 要么放电比容量偏低, 要么循环性能不好。考虑到 Ni^{2+} 即使是在高温流动氧气气氛下也难以完全氧化成 Ni^{3+} 而恶化材料的循环性能^[9], 本课题组曾采用共氧化-控制结晶法合成了电化学性能优异的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料, 在 2.8~4.3 V 电压范围内, 以 0.2 C 倍率充放电, 首次放电比容量高达 196.8 mA·hg, 50 次循环后, 容量保持率为 96.1%^[10]。但是该法所用氧化剂昂贵、成本高, 不利于规模化生产。

本文作者从工业应用角度出发, 首先采用工业上成熟的制备球形材料的工艺方法——控制结晶法来制备球形 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_{2.05}$ 前驱体, 掺锂后在自行设计的纯氧气加压气氛中进行高温煅烧, 以制备高性能的球形 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料。

1 实验

1.1 样品制备

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等均为分析纯, 聚偏氟

乙烯(PVDF, 香港先进技术工业公司), N-甲基吡咯烷酮(NMP, 天津市科密欧化学试剂有限公司), 乙炔黑(上海逸臣化工原料有限公司)。

采用控制结晶法制备 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_{2.05}$ 前驱体。按 $n(\text{Ni}):n(\text{Co}):n(\text{Al})=80:15:5$ (物质的量之比)的配比将 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 配置成浓度为 2 mol/L 的混合溶液, 以 6 mol/L 的 NaOH 溶液为沉淀剂, 以 28%(体积分数)的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为络合剂, 分别通过 3 个稳流泵并流加入自制的反应釜中, 在金属盐溶液流速为 8 mL/min, 搅拌速度为 450 r/min, 温度为 50 °C, pH 值为 10.7 的条件下反应 36 h, 所得沉淀经洗涤、过滤、干燥即得球形 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_{2.05}$ 前驱体。

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料的制备则在加压氧气气氛炉中进行。首先将 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_{2.05}$ 和 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 按一定比例混合研磨, 装入方形坩埚中, 推至气氛炉恒温区。接着, 在流动氧气气氛中升温至 550 °C, 保温 2 h, 以便部分氧化前驱体中的 Ni^{2+} 转化为 Ni^{3+} , 以及除去前驱体中的吸附水和 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中的结晶水。继续升温至一定反应温度后, 关闭出气阀门; 不断通入氧气至设定压力后, 关闭进气阀门。然后在恒温恒压下反应 10 h, 得到 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料。

1.2 电极制备及半电池组装

采用涂膜法制备电极, 以 NMP 为溶剂, 按质量比 80:10:10 分别称取活性物质、乙炔黑和 PVDF, 混合均匀后, 涂在预处理过的铝箔上, 在真空干燥箱中于 120 °C 下干燥 12 h, 压片后得到正极片。在氩气保护的手套箱中, 以金属锂片为负极, 以 1 mol/L LiPF_6 的 EC:DMC:EMC(质量比为 1:1:1) 溶液为电解液, 以聚丙烯微孔膜(Celgard2300)为隔膜, 组装成 CR2032 扣式半电池。

1.3 表征测试

采用日本 Rigaku 公司的 Miniflex 型 X 射线自动衍射仪(XRD, D/max-r A type Cu K α , 40 kV, 300 mA, 10°~80°, Japan)进行晶体结构分析。采用日本 JEOL 公司的 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜进行微观形貌分析。采用电感耦合等离子体原子发射光谱分析仪(ICP-AES)测定 Ni、Co 等元素的含量。采用英国 Malvern 公司的 Mastersizer 激光粒径分析仪进行粒度分布分析。采用 FZS4-4B 型振实密度测量仪测量振实密度。采用上述组装的 CR2032 扣式半电池, 以 LAND 电池测试系统在室温下以 0.2 C 倍率进行充放电性能

测试, 电压范围为 2.8~4.3 V。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_{2.05}$ 前驱体的形貌与结构

图 1 所示为控制结晶法制备的 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_{2.05}$ 前驱体在不同放大倍率下的 SEM 像。由图 1 可知, $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_{2.05}$ 为由针状一次颗粒紧密团聚而成的球形或类球形二次颗粒, 颗粒大小分布均匀, 经测试平均粒径为 13.932 μm , 振实密度为 1.91 g/cm^3 。采用 ICP-AES 分析表明前驱体中各金属元素的物质的量比为 $n(\text{Ni}):n(\text{Co}):n(\text{Al})=0.801:0.150:0.049$, 接近化学计量比。

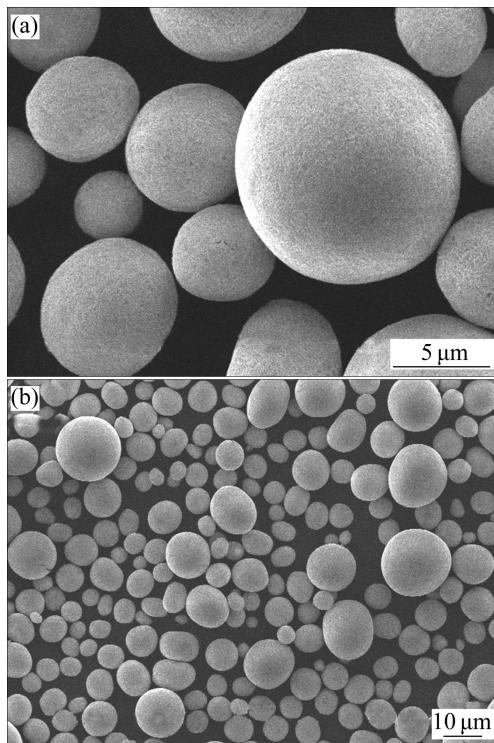


图 1 不同放大倍率下 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_{2.05}$ 的 SEM 像

Fig. 1 SEM images of $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_{2.05}$ at different magnifications: (a) Higher magnification; (b) Lower magnification

图 2 所示为控制结晶法制备的 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_{2.05}$ 前驱体的 XRD 谱。由图 2 可知, 其衍射特征峰出现在 2θ 为 19.18°、32.94°、38.44°、51.94°、58.87°、62.45°、70.18° 和 72.69° 处, 相对于 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的衍射特征峰(JCPDS 01-1047)稍有偏移, 但无杂峰。表明 Co 和 Al 原子成功地替代 Ni 原子进入了 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 晶体的晶格中, 形成了 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_{2.05}$ 固溶体。

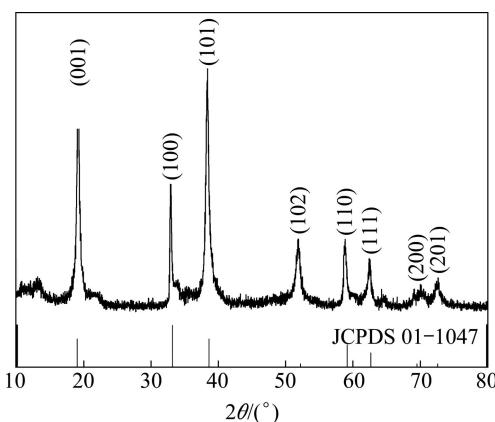


图 2 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_{2.05}$ 的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_{2.05}$

2.2 锂配比对合成 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 材料的影响

按物质的量之比 $n(\text{Li}):n(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al})$ 为 1.00、1.02 和 1.04 分别配入 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_{2.05}$, 在 0.2 MPa 氧气气氛中, 于 750 °C 煅烧 10 h, 所得 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料的 XRD 谱如图 3 所示。由图 3 可知, 所有 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 样品均为 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构, 无杂相, 且特征峰(006)/(012)和(018)/(110)分开明显, 材料结晶良好。参考文献[10-11]通常将 c/a 值和 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 值当作层状材料微观结构中阳离子混排程度的判断依据, c/a 值和 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 值越大, Ni^{2+} 在 Li^{+} 位置的占据数越小, 反之亦然。此外, REIMERS 等^[12]将 R 因子定义为 $R = (I_{(006)}+I_{(012)})/I_{(101)}$, R 值越小, 材料六方层状结构越有序。因此, 可以根据 c/a 值、 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 值和 R 值的相对大小来比较材料结构的完整性。

不同锂配比下制备的正极材料的晶胞参数如表 1 所列。由表 1 可知, 锂配比为 1.00 时, $I_{(003)}/I_{(104)}$ 已达

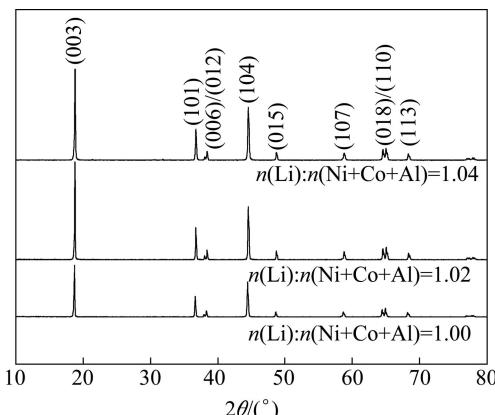


图 3 不同锂配比制备的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ prepared at different molar ratios of Li to Ni+Co+Al

表1 不同锂配比制备的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的晶胞参数**Table 1** Lattice parameters of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ prepared at different molar ratios of Li to Ni+Co+Al

Molar ratio of Li to Ni+Co+Al	$a(\pm 0.0003)/\text{\AA}$	$c(\pm 0.0004)/\text{\AA}$	c/a	$I_{(003)}/I_{(104)}$	R-factor
1.00	2.876	14.182	4.931	1.24	0.46
1.02	2.862	14.178	4.954	1.30	0.41
1.04	2.860	14.169	4.954	1.30	0.42

到 1.24，显示出较好的有序度；锂配比增加至 1.02 时， $I_{(003)}/I_{(104)}$ 值增大至 1.30， c/a 值亦增大了，R 值则减小了；锂配比继续增加至 1.04 时， $I_{(003)}/I_{(104)}$ 值、 c/a 值和 R 值几乎没有变化。表明在加压氧气气氛中，尽管气态的锂化合物无法逸出反应器，适当的锂过量同样是必要的，能够降低锂镍离子之间的混排程度，与文献[13]的报道一致。但是，锂过量较多时，对于材料结构没有明显的改善作用，反而带来了不利影响。一方面，残留的氢氧化锂或氧化锂会吸收空气中的二氧化碳而形成碳酸锂，恶化材料的电化学性能和安全性能^[14-15]；另一方面，浪费了锂资源，增加了生产成本。因此，锂配比选用 1.02 为宜。

不同锂配比制备的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料的首次充放电曲线如图 4 所示，相应的首次充放电比容量和充放电效率如表 2 所列。由图 4 和表 2 可知，除了锂配比为 1.00 的放电比容量稍低外，锂配比为 1.02 和 1.04 的放电比容量没有太大区别，首次放电比容量均为 $182 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 左右；且 3 个锂配比下所得材料的首次充放电效率均超过了 81%。不同锂配比制备的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料 50 次循环后的容量保持率亦如表 2 所列。由表 2 可知，仅锂配比为 1.00 的容量保持率低于 80%，锂配比为 1.02 和 1.04 的容量保

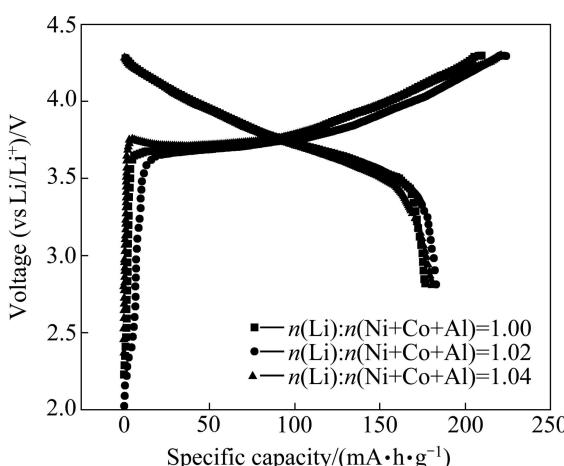
持率均超过了 83%。由此可见，在加压氧气气氛中，过量 2% 的锂已能够制备出结构较完整和电化学性能较好的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料，相对于不加压氧气气氛下过量 5% 以上的锂以确保材料结构的方法^[16-17]，更具有现实意义。

表2 不同锂配比制备的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的首次充放电比容量、充放电效率和 50 次循环后的容量保持率**Table 1** Initial charge-discharge specific capacities, efficiencies and capacity retentions after 50 cycles of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ samples prepared at different molar ratios of Li to Ni+Co+Al

Molar ratio of Li to Ni+Co+Al	Charge specific capacity/ $(\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1})$	Discharge specific capacity/ $(\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1})$	Efficiency/%	Capacity retention after 50 cycle/%
1.00	216.4	176.1	81.4	78.2
1.02	224.6	183.6	81.7	83.8
1.04	222.2	181.7	81.8	83.0

2.3 氧气压力对合成 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 材料的影响

按锂配比 1.02 配入 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ，分别在加压 0、0.2、0.4 和 0.6 MPa 的氧气气氛中，于 750 °C 煅烧 10 h，所得 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料的 XRD 谱如图 5 所示，晶胞参数如表 3 所列。由图 5 可知，0.4 MPa 氧气压力下制备样品的(018)/(110) 和 (006)/(012) 特征峰分开最明显。由表 3 可知，不加压时，材料的 c/a 值和 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 值明显偏小。这主要是由于在高温煅烧过程中，部分锂化合物蒸汽被流动氧气带走，过量 2% 的锂无法弥补损失的锂，导致 Ni^{2+} 占据了 Li^+ 的位置，阳离子混排程度增加。随着氧气压力的增大，材料结构亦得到改善；当氧气压力增大至 0.4 MPa 时，材料的 c/a 值和 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 值均达到最大值，R 值达到最小值，具有最完整的微观结构；当氧气压力继续增大至 0.6 MPa 时，材料结构的完整性反而有所降低。表明适当的压力有利于氧气充分渗透，确保 Ni^{2+} 的氧化，提高材料结构的完整性；而氧气压力过大时，中心质点与配位质点之间过于靠近，配位数降低，不利

**图4** 不同锂配比制备的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的首次充放电曲线**Fig. 4** Initial charge-discharge curves of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ prepared at different molar ratios of Li to Ni+Co+Al

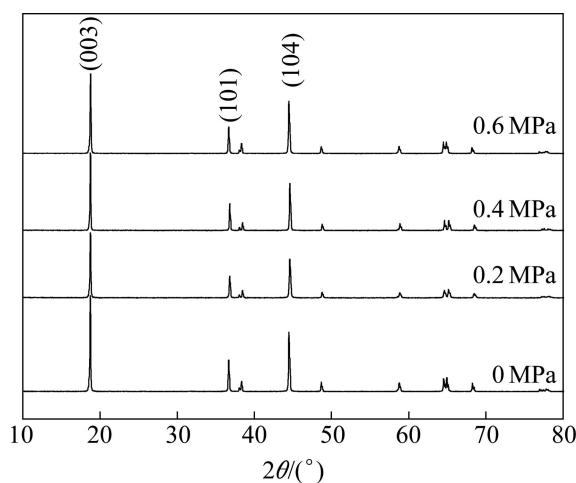


图 5 不同氧气压力制备的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的 XRD 谱
Fig. 5 XRD patterns of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ prepared at different oxygen pressures

表 3 不同氧气压力制备的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的晶胞参数
Table 3 Lattice parameters of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ prepared at different oxygen pressures

Oxygen pressure/MPa	$a(\pm 0.0003)/\text{\AA}$	$c(\pm 0.0004)/\text{\AA}$
0.0	2.873	14.181
0.2	2.862	14.178
0.4	2.859	14.168
0.6	2.861	14.157
c/a	$I_{(003)}/I_{(104)}$	R-factor
4.936	1.25	0.48
4.954	1.30	0.41
4.956	1.31	0.39
4.948	1.29	0.45

于类质同象的形成。

不同氧气压力制备的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料的首次充放电曲线如图 6 所示, 相应的首次充放电比容量、充放电效率和 50 次循环后的容量保持率如表 4 所列。由图 6 和表 4 可知, 氧气压力对 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的电化学性能有着较明显的影响。未加压制备的样品的首次放电比容量、首次充放电效率和 50 次循环后的容量保持率分别为 174.9 mA·h/g、78.4% 和 70.3%, 而 0.4 MPa 氧气压力制备的样品的首次放电比容量、首次充放电效率和 50 次循环后的容量保持率则分别高达 187.6 mA·h/g、82.2% 和 87.5%。在 0.2 和 0.6 MPa 氧气压力制备的样品具有相近的电化学性能, 优于未加压制备的样品而劣于 0.4 MPa 氧气压力制备的样品。这一实验结果与 XRD 分析结果相吻合。

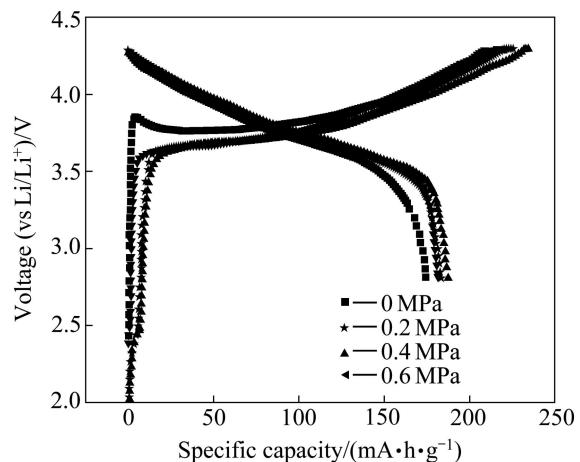


图 6 不同氧气压力制备的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的首次充放电曲线
Fig. 6 Initial charge-discharge curves of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ prepared at different oxygen pressures

表 4 不同氧气压力制备的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的首次充放电比容量、充放电效率和 50 次循环后的容量保持率
Table 4 Initial charge-discharge specific capacities, efficiencies and capacity retentions after 50 cycles of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ samples prepared at different oxygen pressures

Oxygen pressure/MPa	Charge specific capacity/(mA·h·g⁻¹)	Discharge specific capacity/(mA·h·g⁻¹)	Efficiency/%	Capacity retention after 50 cycles/%
0.0	223.2	174.9	78.4	70.3
0.2	224.6	183.6	81.7	83.8
0.4	228.1	187.6	82.2	87.5
0.6	219.8	180.1	81.9	82.1

2.4 煅烧温度对合成 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 材料的影响

按锂配比 1.02 配入 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 在 0.4 MPa 氧气气氛中, 分别于 650、700、750 和 800 ℃ 煅烧 10 h, 所得 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料的 XRD 谱如图 7 所示, 晶胞参数如表 5 所列。由图 7 和表 5 可知, 在氧气加压气氛中, 650 ℃ 下即可制备出发育较完善的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料。700 ℃ 下制备的样品具有最大的 c/a 值和 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 值以及最小的 R 值, 分别为 4.959、1.32 和 0.37, 表明该温度下制备的样品具有最完整的晶型结构。

不同温度下制备的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料的首次充放电曲线如图 8 所示, 相应的首次充放电比容量、充放电效率和 50 次循环后的容量保持率如表 6 所列。由图 8 和表 6 可知, 650 ℃ 下制备的样品已具有 185.5 mA·h/g 的首次放电比容量、82.9% 的首

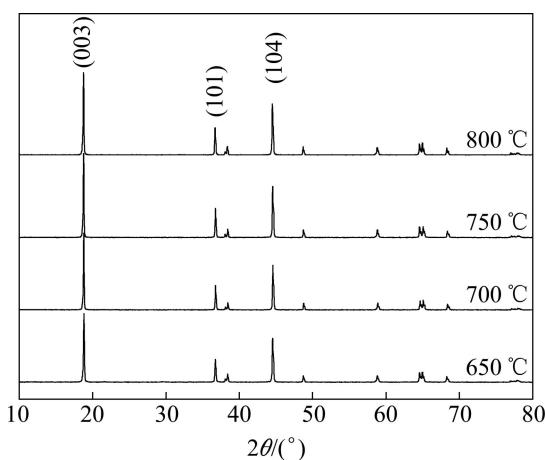


图 7 不同温度制备的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的 XRD 谱

Fig. 7 XRD patterns of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ prepared at different temperatures

表 5 不同温度制备的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的晶胞参数

Table 5 Lattice parameters of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ prepared at different temperatures

Temperature/°C	$a(\pm 0.0003)/\text{\AA}$	$c(\pm 0.0004)/\text{\AA}$
650	2.869	14.177
700	2.858	14.174
750	2.859	14.168
800	2.867	14.160
c/a	$I_{(003)}/I_{(104)}$	R-factor
4.941	1.25	0.45
4.959	1.32	0.37
4.956	1.31	0.39
4.939	1.30	0.41

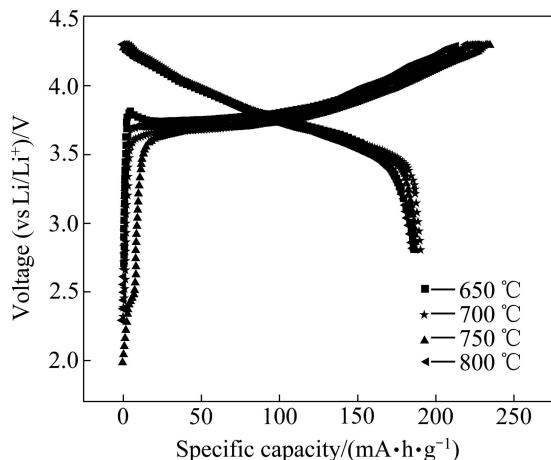


图 8 不同温度制备的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的首次充放电曲线

Fig. 8 Initial charge-discharge curves of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ prepared at different temperatures

表 6 不同温度制备的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的首次充放电比容量、充放电效率和 50 次循环后的容量保持率

Table 6 Initial charge-discharge specific capacities, efficiencies and capacity retentions after 50 cycles of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ samples prepared at different temperatures

Temperature/°C	Charge specific capacity/ $(\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1})$	Discharge specific capacity/ $(\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1})$
650	223.8	185.5
700	224.2	190.1
750	228.1	187.6
800	226.4	185.9
Efficiency/%	Capacity retention after 50 cycles/%	
82.9	81.4	
84.8	90.2	
82.2	87.5	
82.1	83.9	

次充放电效率和 81.4% 的 50 次循环后容量保持率, 而 700 °C 下制备样品的首次放电比容量高、首次充放电效率和 50 次循环后容量保持率分别高达 190.1 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 、84.8% 和 90.2%。随着温度的进一步升高, 首次放电比容量、首次充放电效率和循环性能均有所下降。表明在氧气加压气氛中, 700 °C 即可制备出显微结构和电化学性能均很好的正极材料。当温度偏高时, 引起晶体发生二次再结晶现象, 部分晶粒异常生长, 尺寸偏大。大的晶体颗粒不利于电解液的充分浸入, 增加了 Li^+ 的扩散距离, 造成了 Li^+ 脱嵌困难, 导致材料的电化学性能下降^[18]。

2.5 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 材料的性能

综上所述, 加压氧化法制备 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的优化工艺条件如下: 锂配比为 1.02, 氧气压力为 0.4 MPa, 温度为 700 °C。在该条件下煅烧 10 h 所得 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 颗粒在不同放大倍率下的 SEM 像如图 9 所示。由图 9 可知, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 样品具有良好的球形形貌, 每个颗粒均由圆柱体形的一次颗粒紧密团聚而成, 一次粒子尺寸基本一致, 粒子之间存在少量的孔隙, 经激光粒径分析仪测定表明其平均粒径为 14.567 μm 。 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 样品具有良好的流动性和分散性, 振实密度高达 2.47 g/cm^3 。采用 ICP-AES 分析表明材料中各金属元素的物质的量比为 $n(\text{Li}):n(\text{Ni}):n(\text{Co}):n(\text{Al})=1.009:0.799:0.151:0.049$, 接近化学计量比。

图 10 所示为上述优化工艺条件下制备的 $\text{LiNi}_{0.8}$

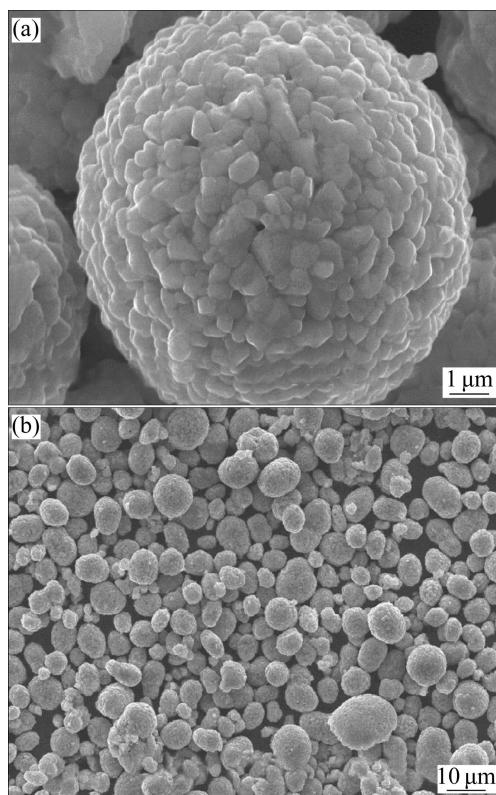


图 9 不同倍率下 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的 SEM 像

Fig. 9 SEM images of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ at different magnifications: (a) Higher magnification; (b) Lower magnification

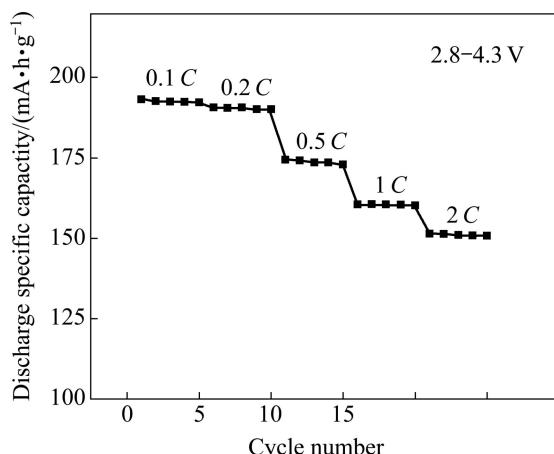


图 10 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的倍率性能曲线

Fig. 10 Rate capability curves of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$

$\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料的倍率性能曲线, 图 11 为相同样品在 25 和 55 ℃下的循环性能曲线。由图 10 可知, 在 2.8~4.3 V 电压范围内, 样品分别以 0.1 C、0.2 C、0.5 C、1 C 和 2 C 充放电时, 对应的放电比容量依次为 193.1、190.1、174.3、160.5 和 151.3 mA·h/g, 显示出良好的倍率性能。由图 11 可知, 样品在 25 ℃下循

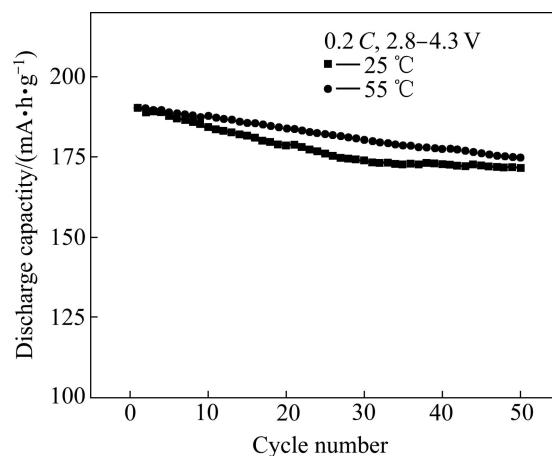


图 11 25 ℃和 55 ℃下 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的循环性能曲线

Fig. 11 Cycling performance curves of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ at 25 and 55 ℃

环 50 次后, 容量衰减至 171.5 mA·h/g, 容量保持率为 90.2%; 而在 55 ℃下循环 50 次后, 容量衰减至 174.8 mA·h/g, 容量保持率为 91.9%。可见, 材料同时显示出较好的循环性能和高温性能。其原因在于, 以球形 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_{2.05}$ 为前驱体、采用加压氧化法制备的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料, 不仅粒径分布均匀、一次粒子小、存在少量空隙, 有利于电解液的浸润, 有效减少了电极的极化, 而且材料的晶体结构良好, 元素计量比可控, 阳离子混排程度低, 为材料的电化学性能提供了保证。

3 结论

- 1) 采用加压氧化法制备了球形 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料, 在锂配比为 1.02、氧气压力为 0.4 MPa 和温度为 700 ℃的条件下, 煅烧 10 h 合成的材料具有最完善的结构和最好的电化学性能, 在 2.8~4.3 V 电压范围内, 以 0.2 C 进行充放电, 首次放电比容量达到 190.1 mA·h/g, 50 次循环后容量保持率为 90.2%, 同时显示出良好的倍率性能和高温性能。

- 2) 加压氧化法制备的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料具有良好的电化学性能和物理性能; 制备过程中锂配入量少、利用率高、煅烧温度较低、节能降耗、成本较低, 有利于工业化生产。

REFERENCES

- [1] YOON W S, CHUNG K Y, MCBREEN J, FISCHER D A,

- YANG X Q. Electronic structural changes of the electrochemically Li-ion deintercalated $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode material investigated by X-ray absorption spectroscopy[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 174: 1015–1020.
- [2] KONDO H, TAKEUCHI Y, SASAKI T, KAWAUCHI S, ITOU Y, HIRUTA O, OKUDA C, YONEMURA M, KAMIYAMA T, UKYO Y. Effects of Mg-substitution in $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Al})\text{O}_2$ positive electrode materials on the crystal structure and battery performance[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 174: 1131–1136.
- [3] CAO Hui, XIA Bao-jia, XU Nai-xin, ZHANG Chuan-fu. Structural and electrochemical characteristics of Co and Al co-doped lithium nickelate cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 376: 282–286.
- [4] NONAKA T, OKUDA C, SENO Y, NAKANO H, KOUMOTO K, UKYO Y. In situ XAFS and micro-XAFS studies on $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 162: 1329–1335.
- [5] 陈勃涛. 以 α 型氢氧化物前驱体制备 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 及其电化学性能[J]. *无机化学学报*, 2010, 26(2): 190–196.
CHEN Bo-tao. Synthesis of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode material by spherical Co/Al-substituted $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ as the precursor and its electrochemical performance[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, 26(2): 190–196.
- [6] 汤宏伟, 赵付双, 常照荣. 熔融盐法合成高密度锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ [J]. *稀有金属材料与工程*, 2010, 39(2): 333–337.
TANG Hong-wei, ZHAO Fu-shuang, CHANG Zhao-rong. Preparation of high-density $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ as cathode material for lithium ion battery by molten salt method[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2010, 39(2): 333–337.
- [7] HAN C J, YOON J H, CHO W I, JANG H. Electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ prepared by a sol-gel method[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 136: 132–138.
- [8] JU S H, JANG H C, KANG Y C. Al-doped Ni-rich cathode powders prepared from the precursor powders with fine size and spherical shape[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52: 7286–7292.
- [9] BIANCHI V, BACH S, BELHOMME C, FARCY J, PEREIRA-RAMOS J P, CAURANT D, BAFFER N, WILLMANN P. Electrochemical investigation of the Li insertion-extraction reaction as a function of lithium deficiency in $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ [J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46: 999–1011.
- [10] HU Guo-rong, LIU Wan-min, PENG Zhong-dong, DU Ke, CAO Yan-bing. Synthesis and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ prepared from the precursor $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{OOH}$ [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 198: 258–263.
- [11] XIAO Li-fen, YANG Yan-yan, ZHAO Yan-qiang, AI Xin-ping, YANG Han-xi, CAO Yu-liang. Synthesis and electrochemical properties of submicron $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ by a polymer-pyrolysis method[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53: 3007–3012.
- [12] REIMERS J N, ROSSEN E, JONES C D, DAHN J R. Structure and electrochemistry of $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ [J]. *Solid State Ionics*, 1993, 61: 335–344.
- [13] HWANG B J, SANTHANAM R, CHEN C H. Effect of synthesis conditions on electrochemical properties of $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ cathode for lithium rechargeable batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 114: 244–252.
- [14] LIU Han-san, YANG Yong, ZHANG Jiu-jun. Reaction mechanism and kinetics of lithium ion battery cathode material LiNiO_2 with CO_2 [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 173: 556–561.
- [15] EOM J, KIM M G, CHO J. Storage characteristics of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1+x}\text{Mn}_{0.1-x}\text{O}_2$ ($x = 0, 0.03$, and 0.06) cathode materials for lithium batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, 155(3): A239–A245.
- [16] LIU Wan-min, HU Guo-rong, PENG Zhong-dong, DU Ke, CAO Yan-bing, LIU Qiang. Synthesis of spherical $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode materials for lithium-ion batteries by a co-oxidation-controlled crystallization method[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2011, 22: 1099–1102.
- [17] LI Dao-cong, PENG Zheng-he, GUO Wen-yong, ZHOU Yun-hong. Synthesis and characterization of $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ for lithium batteries by a novel method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 457: L1–L5.
- [18] WU S H, YANG C W. Preparation of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ -based cathode materials for lithium batteries by a co-precipitation method[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 146(1/2): 270–274.

(编辑 何学锋)