

预氧化固气法合成  $\text{LiNiO}_2$  的研究张花蓉<sup>1</sup> 赖琼钰<sup>\*,1</sup> 卢集政<sup>1</sup> 吉晓洋<sup>2</sup><sup>(1)</sup> 四川大学化学学院, 成都 610064<sup>(2)</sup> 四川大学分析测试中心, 成都 610064关键词:  $\text{LiNiO}_2$  预氧化  $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$  固气合成法 循环性能  
分类号: O614.111 O614.81\*3

锂离子电池因为其比容量是镍氢电池的 2 倍而成为现代化便携式电子器材(如笔记本电脑、手机、数码相机等)的能量来源,将锂离子电池的应用扩展到电动汽车(EV、HEV)、蓄能电站、军事应用等工业大电池领域正成为研究热点。锂离子电池(也称“摇椅”电池)是以嵌入式化合物作为电极,靠锂离子在正负极间脱出-嵌入来完成充放电的。层状  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$  和尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  是最有前景的锂离子电池正极材料,已经引起了世界范围研究者的极大兴趣<sup>[1-4]</sup>。但尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  容量偏低,高温下容量衰减严重等问题,使其应用范围仍受到一定的限制<sup>[5,6]</sup>;  $\text{LiCoO}_2$  由于易于大规模的制备和稳定的电化学性能已经商品化,但它的实际容量仅为理论容量的一半,而且存在有毒和价格昂贵等缺点<sup>[7]</sup>;与  $\text{LiCoO}_2$  相比,虽然  $\text{LiNiO}_2$  存在着高温下易发生相变和分解等问题<sup>[8,9]</sup>,但因为镍资源相对丰富和对环境友好等特点成为最有吸引力的锂离子电池正极候选材料之一。近几年来  $\text{LiNiO}_2$  又重新成为  $\text{LiCoO}_2$  取代材料研究的热点。法国 SAFT 公司<sup>[10]</sup>和日本“新阳光计划”<sup>[11]</sup>均在这一领域投入相当人力和财力。目前报道的合成  $\text{LiNiO}_2$  的方法主要是高温固相法<sup>[12]</sup>和软化学法<sup>[13]</sup>等。传统高温固相反应是将锂盐和镍盐(主要为二价镍化合物,如  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{NiCO}_3$  和  $\text{NiO}$  等)混匀压片后在  $650 \sim 850^\circ\text{C}$  下多次高温煅烧。高温固相反应易生成非化学计量比产物,产物的重现性和一致性差。软化学法采用水热

合成路线制备  $\text{LiNiO}_2$ ,不失为一种好方法,但仍存在着设备要求高及离子交换难以保证产物中锂计量的问题。因而,如何改进合成方法,获得性能优良的  $\text{LiNiO}_2$  已成为研究此种材料的关键。针对  $\text{Ni}^{2+}$  氧化到  $\text{Ni}^{3+}$  存在较大的势垒,其氧化难于完全<sup>[14]</sup>的特点,我们采用先对  $\text{Ni}^{2+}$  进行预氧化处理,合成纳米粉  $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ 。在化合物  $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$  中  $\text{Ni}^{3+}:\text{Ni}^{2+}=2:1$ ,固气合成中只需要将这  $1/3\text{Ni}^{2+}$  氧化成  $\text{Ni}^{3+}$  即可,而且新制原料为纳米级,反应活性强,更有利于与锂盐反应,这样就缩短了反应时间,从而使锂损失小。本文将采用这种自制新原料  $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$  为镍源,通过固气反应来合成  $\text{LiNiO}_2$ ,并对其进行了 XRD、XPS 以及 SEM 表征和电化学性能测试。

## 1 实验部分

## 1.1 主要试剂和仪器

$\text{NaOH}$ ,  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) 试剂均为分析纯。 $\text{Cl}_2$  水溶液(自制),  $\text{O}_2$  (钢瓶)。德国 BP 公司产 221S 型电子天平,管式炉,日本理学 D/max-rA 型转靶 X 射线衍射仪,英国 Kratos 公司产 XSAM800 型电子能谱仪, S-450 扫描电子显微镜,新威充放电测试仪。

## 1.2 合成方法

1.2.1  $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$  的合成

向  $\text{NiSO}_4$  溶液中加入过量的  $\text{NaOH}$  溶液,直至沉淀完全,此时的 pH 约为 14,并向其中加入新制的

收稿日期: 2003-04-03。收修改稿日期: 2003-08-21。

博士点基金资助项目(No. 0020305102014)。

\* 通讯联系人。E-mail: laiqr@sc.homeway.com.cn

第一作者: 张花蓉,女,26岁,硕士研究生;研究方向:无机非金属材料。

氯水, 浅绿色沉淀逐渐变为黑色, pH 值在 12~13 之间, 抽滤, 洗涤上述沉淀至 pH 约为 7~8, 并用  $\text{AgNO}_3$  溶液检验  $\text{Cl}^-$  是否洗净, 确保洗净后, 置于红外灯下烘干, 得黑色粉末。

### 1.2.2 固气法合成层状 $\text{LiNiO}_2$

以自制  $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$  为镍源,  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  为锂源, 按物质的量比  $\text{Li}:\text{Ni} = 1:1$  准确称量, 将两种物质研磨混匀, 逐滴滴加 30% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 将所有固体粉末润湿, 有大量气泡产生, 固体粉末由黑色变为绿色, 混匀后于红外灯下烘干, 置于不锈钢舟中放入管式炉内, 在钢瓶通  $\text{O}_2$  的条件下,  $400^\circ\text{C}$  预烧 1h 后研磨,  $700^\circ\text{C}$  烧结 6h, 中间研磨两次得产物 A。

以  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  为镍源, 在相同的条件下合成的产物为 B。

### 1.2.3 结构测试与形貌分析

产物物相由 XRD 测试决定, 管压 40kV, 管流 150mA,  $\text{Cu K}\alpha$  辐射, 波长为 0.154nm; 产物粒度由 XRD 谱图根据 X 射线线宽法采用 Scherrer 公式取各半高宽计算粒度平均值而得; 产物的形貌由 SEM 图可以看到; 镍的价态由 XPS 谱决定, 扫描范围 0~1100eV, 用 284.8eV 的  $\text{C}1s$  光电子峰校准静电荷效应。

### 1.2.4 充放电性能测试

以产物为正极活性物质, 按活性物质: 乙炔黑: PVDF 胶 = 0.8:0.15:0.05 的质量比混样, 以不锈钢网为集流极, 压片并烘干, 即得正极片。以金属锂为负极, 美国产 celgard 2400 为隔膜, 以  $\text{LiPF}_6(1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) - \text{EC} + \text{DEM}$  (体积比为 1:1) 为电解液, 在相对湿度 < 2% 的干燥室内组装成实验电池, 电池的充放电电压范围为 4.2~2.8V, 电流密度为  $0.20\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1 给出了自制原料  $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$  的 XRD 图谱, 由图可以看出产物为单相的  $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ , 各衍射峰的位置和相对强度均与 JCPDS 卡片(6-0144)符合得很好, 且各个峰都较宽, 根据 Scherrer 公式, 以各峰半高宽计算求得产物的平均粒度为 10nm, 说明粉末较细。

图 2(a) 为在  $700^\circ\text{C}$  时, 以  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$  为原料所得产物 A 的 XRD 图谱。由图可知,

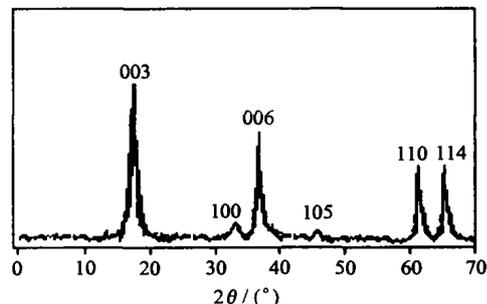


图 1  $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$  的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD spectrum of  $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$

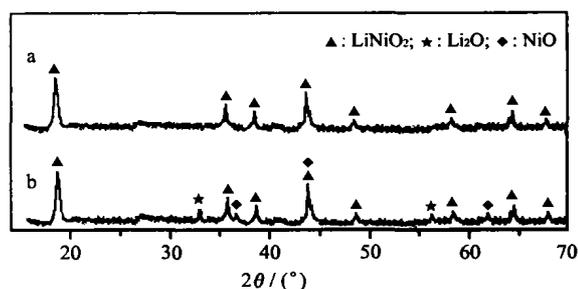


图 2 产物  $\text{LiNiO}_2$  的 XRD 谱图

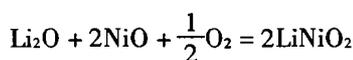
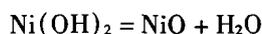
Fig. 2 XRD spectra of  $\text{LiNiO}_2$

(a):  $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$  as the raw material  
(b):  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  as the raw material

产物为  $\text{LiNiO}_2$  单相, 与 JCPDS 卡片(9-63)对照, 各衍射峰的位置和相对强度均吻合得很好。

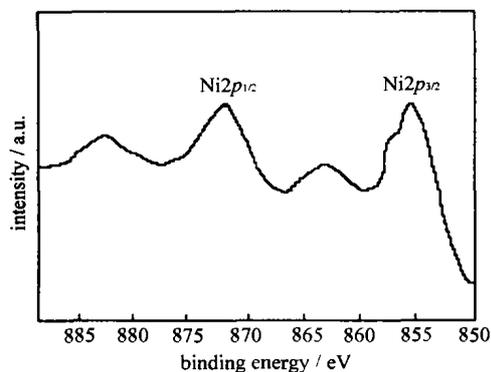
图 2(b) 为  $700^\circ\text{C}$  时, 以  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  为镍源, 在相同条件下所得产物 B 的 XRD 图谱。对照 JCPDS 卡片(9-63)和(22-1189)以及(12-254), 可知产物中除主相  $\text{LiNiO}_2$  外, 还生成了  $\text{NiO}$  和  $\text{Li}_2\text{O}$  两种物质。

由图 2 可见, 以含有  $2/3\text{Ni}^{3+}$  的自制原料  $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$  为镍源, 在  $\text{O}_2$  气氛中短时间烧结便可合成  $\text{LiNiO}_2$ , 而当以  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  为原料, 相同的合成条件下, 得到的产物中还含有少量未反应完的  $\text{NiO}$  和  $\text{Li}_2\text{O}$ , 有关反应如下:



### 2.2 XPS 分析

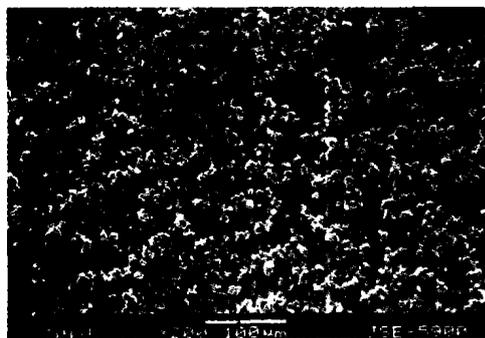
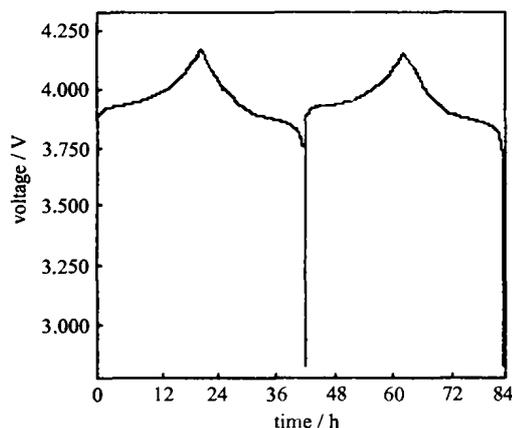
图 3 为  $700^\circ\text{C}$  时, 以  $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$  为镍源, 在  $\text{O}_2$  气氛中烧结 6h 所得产物  $\text{LiNiO}_2$  中  $\text{Ni}2p$  的 XPS 谱。从此谱可以观察到,  $\text{Ni}2p_{3/2}$  的电子结合能为 855.3eV, 与文献<sup>[15]</sup> ( $\text{Ni}_2\text{O}_3$  中  $\text{Ni}2p_{3/2}$  的电子结合能

图 3  $\text{LiNiO}_2$  中  $\text{Ni}2p$  的 XPS 谱图Fig. 3  $\text{Ni}2p$  XPS spectrum of  $\text{LiNiO}_2$ 

为 855.9 eV) 很接近, 说明  $\text{LiNiO}_2$  中 Ni 的价态为 +3 价。

### 2.3 SEM 分析

图 4 为  $\text{LiNiO}_2$  的 SEM 图, 由此图结合 XRD 谱根据 X 射线线宽法采用 Scherrer 公式, 以各峰半高宽计算求得  $\text{LiNiO}_2$  平均粒度为 40 nm, 从 SEM 图我

图 4  $\text{LiNiO}_2$  的 SEM 照片Fig. 4 SEM photograph of  $\text{LiNiO}_2$ 图 5  $\text{LiNiO}_2$  的电压与充放电时间关系曲线Fig. 5 Charge-discharge curve for  $\text{LiNiO}_2$ 

们可以看出产物粒度比用 X 射线线宽法求得的值要大, 这可能跟颗粒的团聚有关。

### 2.4 电化学性能分析

图 5 为  $\text{LiNiO}_2$  的电压与时间的关系曲线, 我们计算得出  $\text{LiNiO}_2$  的首次充电容量为  $168 \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 放电容量为  $152 \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 库仑效率为 90%; 第二次充电容量为  $160 \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 放电容量为  $154 \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 库仑效率为 96%。

## 3 结论

采用固气法, 以  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  和自制预氧化纳米粉  $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$  为原料, 在  $\text{O}_2$  气氛中,  $700^\circ\text{C}$  下烧结 6 h 可以合成单相  $\text{LiNiO}_2$ 。XPS 的分析结果表明,  $\text{LiNiO}_2$  中镍以  $\text{Ni}^{3+}$  离子存在, 其平均粒度 40 nm。首次充电容量为  $168 \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 库仑效率为 90%; 第二次充电容量为  $160 \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 库仑效率为 96%。

### 参 考 文 献

- [1] Ohzuku T., Ueda A. *Solid State Ionics*, **1994**, **69**, 201.
- [2] Goodenough J. B., Manthiram A., Wnietrzewski B. *J. Power Sources*, **1993**, **43** ~ **44**, 269.
- [3] Koksang R., Barker J., Shi H. et al *Solid State Ionics*, **1996**, **84**, 1.
- [4] Dahn J. R., Sacken U. Von, Juzkow M. W. et al *J. Electrochem. Soc.*, **1991**, **138**, 2207.
- [5] Gommow R. J., De Kock A., Thackeray M. M. *Solid State Ionics*, **1996**, **84**, 1.
- [6] Guyomard D., Tarascon J. M. *J. Electrochem. Soc.*, **1992**, **139**, 937.
- [7] Nohma T., Kurkawa H., Uehara M. et al *J. Power Sources*, **1995**, **54**, 522.
- [8] Schoonman J., Tuller H. L., Kelder E. M. et al *J. Power Sources*, **1999**, **81** ~ **82**, 44.
- [9] Lu C. H., Lee C. *J. Mater. Chem.*, **2000**, **10**, 1034.
- [10] Broussely M. *J. Power Sources*, **1999**, **81** ~ **82**, 140.
- [11] Tamura K., Horiba T. *J. Power Sources*, **1999**, **81** ~ **82**, 156.
- [12] Chang C. C., Kumta P. N. *J. Power Sources*, **1998**, **75**, 44.
- [13] Maruta J., Yasuda H., Yamach M. *J. Power Sources*, **2000**, **90**, 89.
- [14] Barboux P., Tarascon J. M., Shokoohi F. K. *J. Solid State Chem.*, **1991**, **94**, 185.

[15] Briggs D., Translated by GUI Lin-Lin(桂琳琳), HUANG Hui-Zhong(黄惠忠), GUO Guo-Lin(郭国霖) et al *X-ray Diffraction and Ultraviolet Radiation Photoelectron Spectros-*

*copy*(X射线与紫外光电子能谱), Beijing: Beijing University Press, 1984, p214.

## Study of $\text{LiNiO}_2$ Synthesized by Preoxide Solid-Gas Method

ZHANG Hua-Rong<sup>1</sup> LAI Qiong-Yu<sup>\*·1</sup> LU Ji-Zheng<sup>1</sup> JI Xiao-Yang<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> Chemical College of Sichuan University, Chengdu 610064)

(<sup>2</sup> Analytical and Testing Center of Sichuan University, Chengdu 610064)

$\text{LiNiO}_2$  was prepared by reaction of stoichiometric amounts of thoroughly-mixed  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  and preoxidation nanometer-scale  $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$  powders in  $\text{O}_2$  at the temperature of  $700^\circ\text{C}$  for 6h. The products were tested by XRD, XPS, SEM and electrochemistry methods. It was shown that product was  $\text{LiNiO}_2$  single-phase, and the valence of nickel was +3; the average size of it was 40nm; its initial charge specific capacity is  $168\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  and the coulomb efficiency is 90%; the second charge specific capacity is  $160\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  and the coulomb efficiency is 96%.

**Keywords:**  $\text{LiNiO}_2$  preoxidation  $\text{Ni}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$  solid-gas method cycling performance