

# 锂离子二次电池正极材料 $\text{LiAl}_y\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8-y}\text{O}_2$ 的合成及其电化学性能研究

江卫军 其鲁\* 柯克 王银杰 晨晖

(北京大学化学与分子工程学院应用化学系新能源材料与技术实验室, 北京 100871)

用固相反应法合成了锂离子二次电池正极材料  $\text{LiAl}_y\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8-y}\text{O}_2$  ( $y = 0, 0.001, 0.005, 0.01, 0.03$ ), 采用 XRD、SEM、ICP-AES、差分计时电位法和充放电循环等对合成的材料的物理化学性质以及电化学性能进行了测试分析。结果表明所合成的产物均为  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  型的层状结构, 产物无杂质相, 产物的表面形貌规则, 颗粒大小均匀。实验结果证明经过 Al 掺杂后的材料的放电电压平台有所提高, 容量也有所上升。并且随着 Al 含量的增加, 材料在电化学充放电过程的结构稳定性在上升, 因此电化学稳定性得到了提高。实验结果还表明低含量 Al 元素的掺杂既提高了  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  的放电容量, 又提高了其循环可逆性, 使材料的容量保持率显著提高。

关键词: 锂离子二次电池 正极材料  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  Al 掺杂  
分类号: O614.111 O614.3\*1 O614.81

## 0 引言

锂离子二次电池因其高电压、高容量以及污染性小等因素已经在许多领域得到应用。 $\text{LiCoO}_2$  电化学性能稳定, 是目前锂离子二次电池中应用最为广泛的正极材料。但 Co 资源的相对缺乏造成了锂离子二次电池正极材料  $\text{LiCoO}_2$  的价格昂贵。此外, 由于  $\text{LiCoO}_2$  在放电状态时容易受热分解, 因此阻碍了锂离子电池更加广泛的应用。为此, 人们正在努力寻求价格更加低廉, 且性能优良的正极材料, 以替代价格昂贵的  $\text{LiCoO}_2$ 。例如 Mn、Ni 与 Li 的金属复合氧化物等<sup>[1-3]</sup>。

根据文献报道, 由于  $\text{LiNiO}_2$  在反复充放电过程中 Li 的高度脱嵌 (形成  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ ) 引起了结构的微小变化, 导致了放电容量的衰减<sup>[4]</sup>, 所以人们通过用各种金属元素部分取代 Ni 来试图提高材料在充放电过程中的结构稳定性。其中, Co 由于与 Ni 的各种性质非常接近, 是人们研究最多的掺杂元素。最早研究  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$  物质的是 Ohzuku 等人<sup>[5]</sup>。据报道,  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co})\text{O}_2$  能形成一种固溶体<sup>[6]</sup>, 其中 Ni 和 Co 均匀分散在晶体中。在  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$  体系中  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  的前景最被人们所看好<sup>[7-9]</sup>。为了进一

步提高  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  的电化学稳定性能, 人们进行了各种阳离子的掺杂研究工作<sup>[10, 11]</sup>。Subramanian 等人<sup>[10]</sup>研究的 Ti 分别和 Al、Mg、Zn 共掺杂的  $\text{LiTi}_{0.05}\text{M}_{0.05}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  正极材料尽管放电稳定性有所提高, 但放电容量却比较低。本文通过只掺入低含量的 Al (低于 5%) 来提高循环性能, 同时保持放电容量不下降。文章还分析了掺杂 Al 对材料充放电结构稳定性的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{0.8-y}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料的制备

将反应初始物  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (宁夏金久公司, 工业纯)、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (新疆锂盐厂, 工业纯)、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  (比利时 UM 公司, 工业纯) 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (北京化学试剂厂, 分析纯) 按化学计量比称取并混合均匀, 然后采用二次高温固相法合成了  $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{0.8-y}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  系列产物。第一次反应温度为  $520^\circ\text{C}$ , 恒温时间为 5h。待中间产物自然冷却后研磨均匀进行第二次升温, 恒温温度为  $810^\circ\text{C}$ , 恒温时间为 5h。反应过程中均通入适量的空气。第二次高温反应的产物自然冷却后进行研磨, 并通过 300 目筛子得到最终产物。

收稿日期: 2003-06-24。收修改稿日期: 2003-08-26。

\* 通讯联系人。E-mail: qilu@pku.edu.cn

第一作者: 江卫军, 男, 26 岁, 硕士研究生; 研究方向: 无机材料。

### 1.2 $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{0.8-y}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料的物理表征

产物的物相结构分析使用日本 Rigaku 公司的 MultiFlex 型 X 射线衍射仪 (XRD), 采用铜靶, 扫描速度为  $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ , 扫描范围在  $10^\circ \sim 90^\circ$ 。产物的表面形貌通过扫描电子显微镜 (SEM) 来观察, 所用仪器为日本 JEOL 公司的 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜。

### 1.3 $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{0.8-y}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料的化学元素分析

称取 0.1000g 样品, 用 1:1 的 HCl 溶液加热溶解, 然后将溶液转移到 100mL 容量瓶中稀释到刻度。最后将稀释后的溶液在美国 PE 公司的 Optima 4300DV 型 ICP-AES 仪器上用标准工作曲线法进行分析。

### 1.4 $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{0.8-y}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料的电化学测试

将上面所合成的正极材料与导电石墨、乙炔黑、PVDF 按 0.9:0.025:0.025:0.05 的质量比在 NMP 溶液中混合均匀, 然后涂在铝箔上制成正极片后在  $120^\circ\text{C}$  下干燥 24h。以金属锂为负极, UP3025 为隔膜,  $1.0\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{LiPF}_6$  溶于 EC/DEC(1:1 体积比) 的溶液为电解液, 在氩气氛围的手套箱中组装成扣式模拟电池。用日本 Bts-2004 检测仪进行了恒流充放电循环性能测试与差分计时电位分析。测试的电压范围在 3.0 到 4.3V, 电流面密度为  $1.00\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。按质量折算的电流密度约为  $90\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 化学元素分析

化学元素分析的结果见表 1。由表 1 可见, 实际合成的产物组成与我们的目标产物基本相吻合。计算得出的  $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Al})$  比例范围在 0.98 到 1.01。

### 2.2 XRD 表征

不同 Al 含量掺杂合成的产物的 XRD 谱图如图 1 所示。根据 XRD 谱图衍射峰位置与相对强度分

析, 本实验合成的  $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{0.8-y}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  材料均与  $\text{LiNiO}_2$  同属于  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  型的层状岩结构, 为  $R\bar{3}m$  空间群。这表明 Co 和 Al 已经取代了部分 Ni, 进入  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  型层状岩的晶格中。

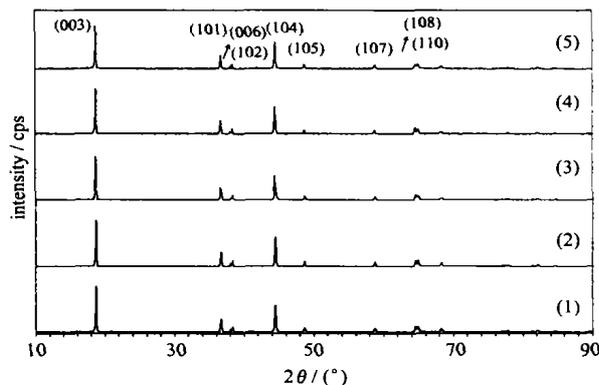


图 1  $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{0.8-y}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  正极材料的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{0.8-y}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  cathode materials

(1)  $y=0$ ; (2)  $y=0.001$ ; (3)  $y=0.005$ ;  
(4)  $y=0.01$ ; (5)  $y=0.03$

$I_{003}/I_{104}$  的比值在 1.57 ~ 1.90 之间 (见表 2)。根据文献的报道<sup>[10]</sup>, 这个数值低于 1.3 将导致 Li、Ni 等阳离子之间的相互占位, 从而影响材料的性能。(006)/(102)和(108)/(110)各峰之间的分裂情况也是人们用来分析产物结构和化学计量比的一个参数<sup>[11, 10]</sup>。本研究合成的产物的分裂都很明显。因此, 产物的结构有序, 化学计量比范围合适。在合成的不同 Al 含量的物质中,  $c/a$  的范围在 4.938 到 4.941; 晶胞体积的范围在 0.10104 到 0.10123 $\text{nm}^3$  (见表 2)。由于 Al 掺杂的量都比较小, 产物之间的差别不大。根据文献<sup>[1, 10, 11]</sup>,  $c/a$  过小和晶胞体积过大都将导致阳离子之间相互占位。本实验的结果表明所合成的材料在一定程度上避免了由于 Ni、Co、Al 等离子进入 Li 离子的占位而引起的电化学性能下降。

表 1  $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{0.8-y}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  正极材料的 ICP-AES 分析结果

Table 1 Results of ICP-AES Analysis of  $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{0.8-y}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  Cathode Materials

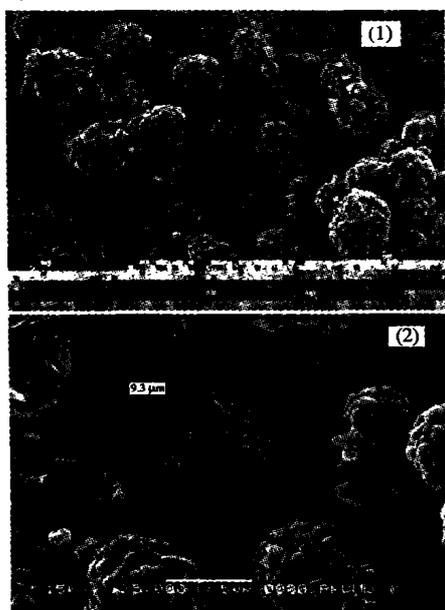
synthesized composition (y)	ICP-AES analysis, composition/wt%				suggested formula	Li/(Ni + Al + Co)
	Li	Ni	Co	Al		
0	7.06	46.7	12.7	0	$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.796}\text{Co}_{0.216}\text{O}_{2.09}$	1.01
0.001	7.09	47.3	13.0	0.0242	$\text{Li}_{1.02}\text{Al}_{0.001}\text{Ni}_{0.806}\text{Co}_{0.221}\text{O}_{2.04}$	0.99
0.005	6.99	47.6	13.0	0.0674	$\text{Li}_{1.01}\text{Al}_{0.0025}\text{Ni}_{0.811}\text{Co}_{0.221}\text{O}_{2.02}$	0.98
0.010	7.18	47.8	12.2	0.244	$\text{Li}_{1.03}\text{Al}_{0.009}\text{Ni}_{0.814}\text{Co}_{0.207}\text{O}_{2.04}$	1.00
0.030	7.12	49.3	13.0	0.649	$\text{Li}_{1.03}\text{Al}_{0.024}\text{Ni}_{0.784}\text{Co}_{0.221}\text{O}_{2.02}$	1.00

表 2  $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{0.8-y}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  正极材料的 XRD 分析结果Table 2 Results of XRD Analysis of  $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{0.8-y}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  Cathode Materials

composition formula	unit cell parameters/nm		c/a	unit cell volume/nm <sup>3</sup>	$I_{003}/I_{104}$
	c	a			
$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.796}\text{Co}_{0.216}\text{O}_{2.09}$	1.4179	0.2871	4.939	0.10118	1.71
$\text{Li}_{1.02}\text{Al}_{0.001}\text{Ni}_{0.806}\text{Co}_{0.221}\text{O}_{2.04}$	1.4173	0.2869	4.940	0.10104	1.57
$\text{Li}_{1.01}\text{Al}_{0.0025}\text{Ni}_{0.811}\text{Co}_{0.221}\text{O}_{2.02}$	1.4177	0.2871	4.938	0.10118	1.81
$\text{Li}_{1.03}\text{Al}_{0.009}\text{Ni}_{0.814}\text{Co}_{0.207}\text{O}_{2.04}$	1.4174	0.2870	4.939	0.10109	1.67
$\text{Li}_{1.03}\text{Al}_{0.024}\text{Ni}_{0.784}\text{Co}_{0.221}\text{O}_{2.02}$	1.4185	0.2871	4.941	0.10123	1.90

### 2.3 SEM 观察

图 2 是  $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{0.8-y}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  材料的 SEM 照片。由图 2 可以看出,材料的表面形貌很好,大部分为微小晶粒团聚成的球形颗粒,而且颗粒的大小均匀适中。大部分粒径在 5~10 $\mu\text{m}$ ,符合电池生产工艺对正极材料的要求。

图 2  $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{0.8-y}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  正极材料的 SEM 照片Fig. 2 SEM photographs of  $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{0.8-y}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  cathode materials(1) 2000 $\times$ ; (2) 5000 $\times$ 

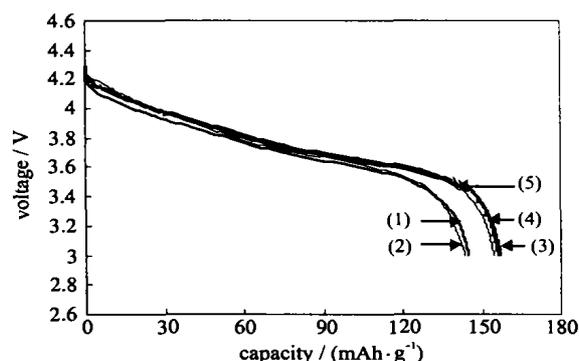
### 2.4 电化学表征

#### 2.4.1 掺杂 Al 对 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 性能的影响

根据第 10 次循环的放电曲线(见图 3),掺杂 Al 的材料的放电电压平台有明显提高,放电容量也有一定的提高。可见,掺杂一定量的 Al 能很好地提高材料的性能。

#### 2.4.2 差分计时电位分析

图 4 是  $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{0.8-y}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  正极材料的差分计

图 3  $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{0.8-y}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  正极材料的放电曲线Fig. 3 Discharge curve of  $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{0.8-y}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  cathode materials(1)  $y=0$ ; (2)  $y=0.001$ ; (3)  $y=0.005$ ;  
(4)  $y=0.01$ ; (5)  $y=0.03$ 

时电位图。从图 4 中可以看出(箭头标记), $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{0.8-y}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  正极材料的充电和放电过程中均发生了三个相转变(六方到单斜;单斜到六方;六方到六方)。这一变化过程和文献报道的  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$  的情况相类似<sup>[12, 13]</sup>。由 5 种材料的差分计时电位对比分析可知,未掺杂 Al 元素的材料在充电过程的相转变变化与掺杂 Al 元素的材料有明显的差别。放电过程的相转变变化受 Al 掺杂的影响较小。在循环过程中,未掺杂 Al 元素的材料充电相转变电压随着循环次数的增加而上升;而放电过程的相转变电压随着循环次数的增加而下降。掺杂 Al 元素后相转变的电压更加稳定,不同循环次数得到的差分计时电位曲线的重现性很好。并且在本研究的掺杂含量范围内,放电曲线的重现性随着 Al 含量的上升而提高。这一现象可能是因为 Al 元素的掺杂提高了材料在放电过程的结构稳定性,从而提高了材料的电化学可逆性。

#### 2.4.3 不同掺杂量在常温下(25 $^{\circ}\text{C}$ )的循环放电容量

$\text{LiAl}_y\text{Ni}_{0.8-y}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  正极材料在常温下的放电

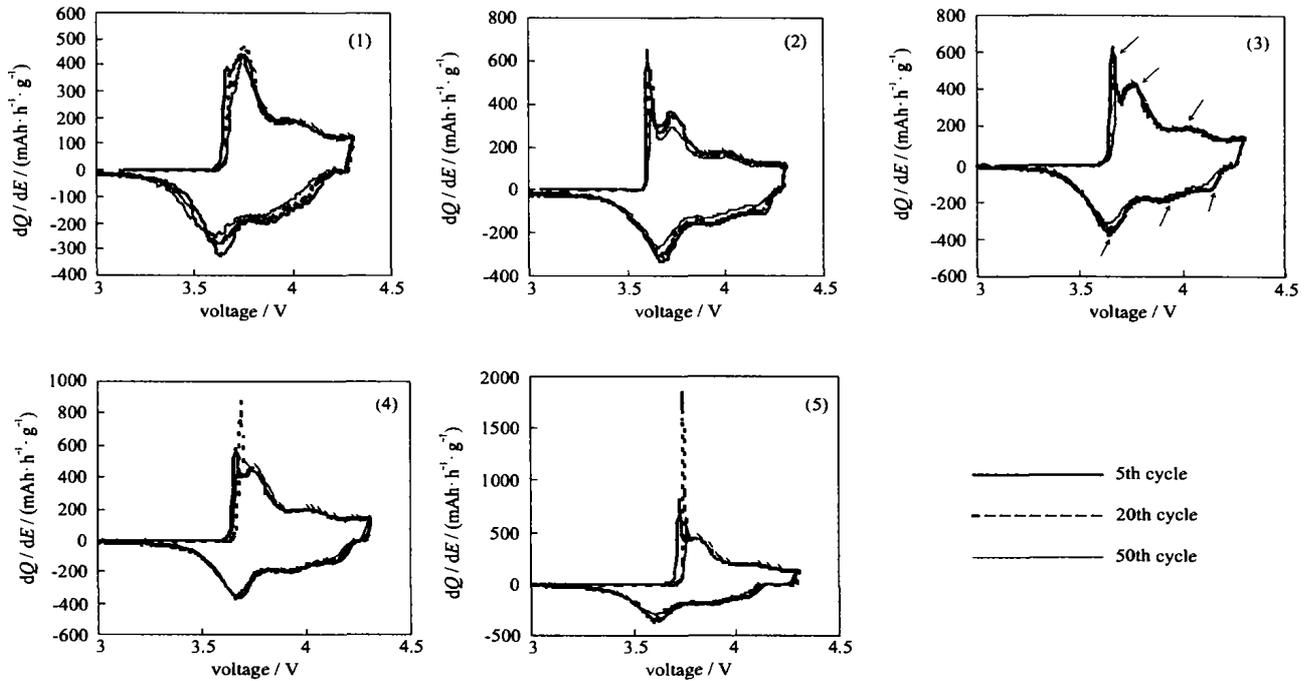


图 4  $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{0.8-y}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  正极材料的差分计时电位图

Fig. 4 Differential chronopotentiograms of  $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{0.8-y}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  cathode materials

(1)  $y=0$ ; (2)  $y=0.001$ ; (3)  $y=0.005$ ; (4)  $y=0.01$ ; (5)  $y=0.03$

容量循环性能如图 5 所示。由图 5 可以看出, 在本研究范围内, 该正极材料的循环放电容量随着掺入 Al 含量的增加而增加。但本研究还表明在  $y=0.001 \sim 0.03$  范围内, 高含量的 Al 元素掺杂带来的性能提高不大。这也可以从 50 次循环的容量损失率与  $y$  值的关系中看出 (见图 6)。  $y=0.03$  的材料循环性能最好, 50 次循环的容量损失率为 10.8%。而  $y=0.01$  的 50 次循环容量损失率也只有 11.6%。

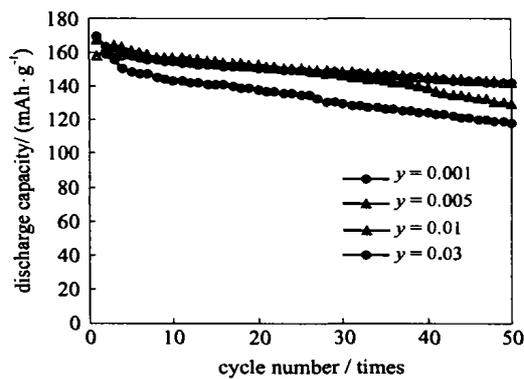


图 5  $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{0.8-y}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  正极材料的常温循环放电容量  
Fig. 5 Cyclic performances of  $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{0.8-y}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  cathode materials at normal temperature

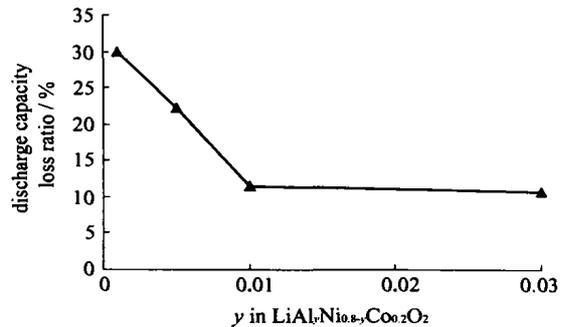


图 6 50 次循环的容量损失率与 Al 掺杂量的关系图

Fig. 6 Relationship between discharge capacity loss ratio after 50 cycles and Al-dopant amount

另外, Subramanian 等人<sup>[10]</sup>研究的  $\text{LiTi}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  正极材料在前 10 次循环中放电容量从  $135\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  下降到  $130\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 而本研究的  $\text{LiAl}_{0.03}\text{Ni}_{0.77}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  正极材料在前 10 次循环的放电容量从  $159\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  下降到  $155\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。可见, 本研究合成的材料既得到了较高的放电容量, 又提高了放电容量循环性能。

### 3 结 论

(1) 掺杂一定量 Al 的  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  正极材料为  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  型的层状岩结构。其中, Co 和 Al 取代了部分 Ni 的占位。

(2) 一定含量的 Al 元素掺杂能提高  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  材料的放电平台和放电容量。

(3)  $\text{LiAl}_\gamma\text{Ni}_{0.8-\gamma}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  正极材料在充放电反应中的相转变过程受 Al 元素掺杂的影响而有显著变化。在本研究范围内提高 Al 元素的掺杂含量可以提高材料在充放电过程中的电化学可逆性。

(4)  $\text{LiAl}_\gamma\text{Ni}_{0.8-\gamma}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  正极材料在常温下具有较好的放电容量循环性能。并且在本文研究的范围内, 放电容量循环性能随着掺入 Al 含量的上升而上升。另外, 本研究通过只掺杂少量 Al 元素合成的材料既得到了较高的放电容量, 又得到了很好的电化学稳定性能。

#### 参 考 文 献

- [1] Moshtev R., Zlatilova P., Bakalova I. et al *J. Power Sources*, **2002**, **112**, 30.
- [2] Zhang Lianqi, Noguchi Hideyuki, Yoshio Masaki *J. Power Sources*, **2002**, **110**, 57.
- [3] LIU Xing-Quan(刘兴泉), ZHONG Hui(钟 辉), TANG Yi(唐 毅) et al *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2003**, **19**(5), 467.
- [4] Ohzuku T., Ueda A., Nagayama M. *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, **140**(7), 1862.
- [5] Ohzuku T., Ueda A., Nagayama M. et al *Electrochem Acta*, **1993**, **38**, 1159.
- [6] Ueda A., Ohzuku T. *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, **141**(8), 2010.
- [7] Masaki Okada, Ken-ichi Akahashi, Takashi Mouri *J. Power Sources*, **1997**, **68**, 545.
- [8] Ying Jierong, Wan Chunrong, Jiang Changyin et al *J. Power Sources*, **2001**, **99**, 78.
- [9] Ritchie A. G., Bowles P., Rice D. A. et al *J. Power Sources*, **1999**, **80**, 98.
- [10] Fey G. T. K., Chen J. G., Subramanian V. et al *J. Power Sources*, **2002**, **112**, 384.
- [11] Subramanian V., George Ting-Kuo Fey *Solid State Ionics*, **2002**, **148**, 351.
- [12] Li W., Reimers J. N., Dahn J. R. *Solid State Ionics*, **1993**, **67**, 123.
- [13] Ebner W., Fouchard D., Xie L. *Solid State Ionics*, **1994**, **69**, 238.

### Preparation and Electrochemical Properties Studies of Al-doped $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ Cathode Materials

JIANG Wei-Jun QI Lu\* KE Ke WANG Yin-Jie CHEN Hui

(New Energy Materials and Technology Laboratory, Department of Applied Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Al-doped  $\text{LiAl}_\gamma\text{Ni}_{0.8-\gamma}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  ( $\gamma = 0.001, 0.005, 0.01, 0.03$ ) cathode materials were synthesized by the solid-state method. The materials were characterized by XRD, SEM, ICP-AES, differential chronopotentiometry and galvanostatic cycling. The results showed that the products, without impurities, had typical  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  layered structures, uniform morphology and moderate grain size. The discharge voltage plateau as well as discharge capacity of the Al-doped materials was higher than that of the undoped ones. And with the amount of Al increasing to a certain extent, the structure stability of the materials was improved during the charge-discharge process. Therefore the electrochemical stability was improved. The results also indicated that low Al-dopant could not only improve the cyclability but also gain high discharge capacity.

**Keywords:** lithium-ion batteries cathode material  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  Al-dopant