



LiCoO₂ 梯度包覆 LiNi_{0.96}Co_{0.04}O₂ 电极材料的电化学性能

顾大明* 史鹏飞 宋振业 张 鼎

(哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150001)

关键词: LiNiO₂; LiCoO₂; 梯度包覆; 正极材料

中图分类号: O614.111; O614.81; TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)05-0725-04

Electrochemical Performance of LiCoO₂ Gradient Coated LiNi_{0.96}Co_{0.04}O₂ Cathode

GU Da-Ming* SHI Peng-Fei SONG Zhen-Ye ZHANG Ding

(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090)

Abstract: LiCoO₂ gradient coated LiNi_{0.96}Co_{0.04}O₂ material and iso-structure LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ material (the same molar ratio 8/2 of Ni/Co in the two materials) as cathode for lithium-ion batteries were synthesized with a co-precipitation method. Microstructure of iso-structure LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ were about the same as that of LiNiO₂, and the structure of the coated material was much more similar to that of LiCoO₂ based on the X-ray diffraction patterns. The cycling voltammetry and galvanostatic cycle tests show that the properties of the coated material were improved significantly. The first specific charge and discharge capacity for the coated material was 249.20 mAh·g⁻¹ and 207.90 mAh·g⁻¹ respectively, and the specific discharge capacity for the 100th cycle was still 186.02 mAh·g⁻¹ with an irreversible loss of only 21.1 mAh·g⁻¹.

This showed that the new material had a good lithium intercalation-deintercalation performance. Meanwhile, the mechanism of the sintering reaction was proposed. During the sintering reaction of the precursor with LiOH, the Li⁺-ion permeated into the body of precursors because the shape of the precursor particles was not changed basically based on scanning electronic microscopy. So, the layer microstructure of the precursor is important for the layer microstructure of lithium nickel cobalt oxides electrode material.

Key words: LiNiO₂; LiCoO₂; gradient coated; cathode

镍钴酸锂(LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂)与目前商业用锂离子电池正极材料钴酸锂(LiCoO₂)相比,具有成本低、实际比容量高和环境友好等优势。但 LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ 的充放电循环性能还有待提高,对其进行阳离子掺杂或表面修饰可以改善其电化学性能,这方面的研究已经成为热点。Fey 等人^[1]用溶胶凝胶法制备 LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂

的首次放电比容量为 190 mAh·g⁻¹;同时 Fey 等人^[2]又采用固相烧结法对 LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ 进行 Zn 掺杂实验,材料的首次和第 100 次放电比容量分别为 170 mAh·g⁻¹ 和 138 mAh·g⁻¹。Zhang 等人^[3]用溶胶凝胶法,在 LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ 的表面包覆一层 TiO₂,其首次和第 100 次放电比容量分别达到 205 mAh·g⁻¹ 和

收稿日期:2004-09-06。收修改稿日期:2005-01-20。

黑龙江省自然科学基金项目(No.E2004-24)资助;黑龙江科技攻关项目(No.GZ04A307)资助;哈尔滨重点科技攻关项目(No.2004AA5CG077)资助。

*通讯联系人。E-mail: gudaming@hit.edu.cn

第一作者:顾大明,男,48岁,副教授,硕士生导师,在职博士生;研究方向:化学电源电极材料。

158 mAh·g⁻¹。Liu 等^[4]同样报道了用溶胶凝胶法,在 LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ 表面包覆 TiO₂, 材料在 3.0~4.6 V 的宽电压范围内获得了很好的电化学性能。本实验采用共沉淀法制备了 LiCoO₂ 梯度包覆 LiNi_{0.96}Co_{0.04}O₂ 和均相的 LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ 材料。在物质的量之比相同的情况下 [$n(\text{Ni}^{\text{III}}):n(\text{Co}^{\text{III}})=8:2$], 包覆材料的电化学性能有明显提高。其首次放电比容量达到 207.90 mAh·g⁻¹, 100 循环放电比容量仍为 186.02 mAh·g⁻¹, 不可逆容量仅为 21.88 mAh·g⁻¹, 显示了很好的首次放电比容量和初期循环性能。

1 实验部分

1.1 前驱体和梯度包覆电极材料的制备

采用共沉淀法先制备前驱体 Co(OH)₂ 梯度包覆 Ni_{0.96}Co_{0.04}(OH)₂ 材料[其微观颗粒的核心是 Ni_{0.96}Co_{0.04}(OH)₂, 外层 Co(OH)₂ 含量递增, 最外层为 Co(OH)₂], 前驱体中 Ni 和 Co 总的物质的量之比 $n(\text{Ni}):n(\text{Co})$ 被控制在 8:2。为了比较材料的电化学性能, 同时制备了均相的 Ni_{0.8}Co_{0.2}(OH)₂ 前驱体。将前驱体洗涤、干燥后, 按 $n(\text{LiOH}):n(\text{前驱体})=1.05:1.0$ 加入 LiOH, 混匀, 过量的 LiOH 是为了弥补在高温中锂的损失。将混合体系置于通有氧气的自动旋转炉中加热至 600 °C 灼烧 10 h, 以制备 LiCoO₂ 梯度包覆 LiNi_{0.96}Co_{0.04}O₂ 材料, 再于 720 °C 下保持 28 h, 以生成晶化程度更高的层状正极材料 LiCoO₂ 梯度包覆 LiNi_{0.96}Co_{0.04}O₂。

1.2 电池的制备

取质量比为 $m[\text{正极活性材料}]:m[\text{导电剂(乙炔黑+BP2000)}]:m[\text{粘接剂(PVDF)}]:m[\text{N-甲基吡咯烷酮为溶剂}]=88:(3+3):6$ 的物质混匀、制浆, 均匀涂于铝箔上, 120 °C 干燥, 制成正极; 电解质用 1 mol·L⁻¹ LiPF₆, 溶剂为 $V[\text{乙二醇碳酸酯(EC)}]:V[\text{碳酸二乙酯(DMC)}]=1:1$ 的混合溶液; 用金属锂做负极, 在充满氩气的手套箱中制备 CR2505 型扣式电池。

1.3 材料的微观结构和电池性能表征

对前驱体和正极材料用日本理学电机 D/max-rB 旋转阳极 X 射线衍射仪(XRD)进行物相分析, 研究材料的晶体结构变化与制备工艺之间的关系。由日本日立 S-4700, 场发射扫描电子显微镜(SEM)对材料的微观形貌进行表征。

由电池性能测量仪(深圳)测试电池的恒流充放电性能(0.2 C, 3.0~4.2 V, vs Li⁺/Li); 电极的循环伏安特性由 CHI660A 电化学工作站进行测试 (3.0~4.8 V, vs Li⁺/Li, 不同扫描速率)。

2 结果与讨论

2.1 溶液的 pH 值对前驱体微观结构的影响

在不同的 pH 值(10.4, 10.8, 11.2)条件下所制备的前驱体 $\beta\text{-Ni}_{0.96}\text{Co}_{0.04}(\text{OH})_2$ 的 XRD 衍射图谱如图 1 所示。

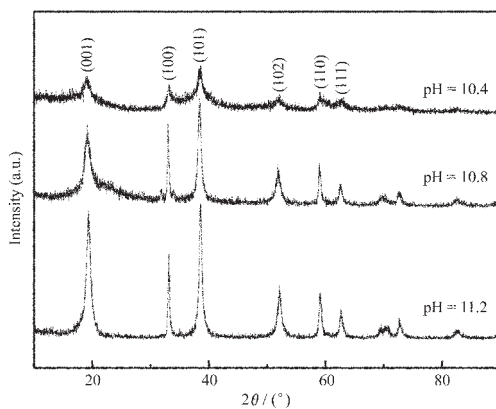


图 1 不同 pH 值时样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of samples synthesized at different pH values

在图 1 中, 样品特征峰的 2θ 位置与 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ (14-0117) 的位置完全相同, 少量的 Co²⁺ 均匀的取代了 Ni²⁺, 没有产生杂质相。实验表明, pH>11.6 时, 沉淀的粒径较小, 难以与液相分离; pH 值为 11.2 时, 所制备的前驱体的粒径适中, 并具有良好的层状结构; 而 pH 值降低至 10.4 时, 材料的晶体结构发生变化, 一些晶面, 如(111)、(103)、(201)的特征峰几乎消失; 当 pH<9.5 时, 如应皆荣等^[5]所述, 生成 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 型晶体。本实验控制反应溶液的 pH=11.2±0.05。

2.2 材料的晶体结构

LiNi_{0.96}Co_{0.04}O₂、LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ 和 LiCoO₂ 梯度包覆 LiNi_{0.96}Co_{0.04}O₂ 材料的 XRD 图谱如图 2 所示。

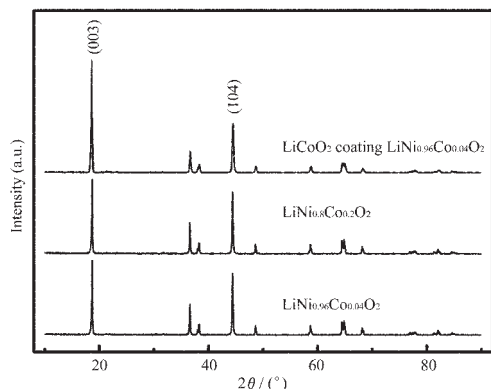


图 2 正极材料的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the cathode materials

3个样品图谱中的特征峰与 LiNiO₂(09-0063)和 LiCoO₂ (16-0427) 中相应特征峰 2θ 位置几乎相同,然而如图所示,相应特征峰的相对强度全然不同。例如,图2中 LiNi_{0.96}Co_{0.04}O₂ 的(003)和(104)晶面特征峰的强度之比 $I(003)/I(104)=1.26$,而 LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ 的 $I(003)/I(104)=1.48$,梯度包覆材料的 $I(003)/I(104)=2.11$ 。与均相的 LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ 相比,包覆材料的 XRD 图谱更接近于 LiCoO₂(16-0427)图谱。另外,图2中 LiNi_{0.96}Co_{0.04}O₂ 或 LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ 中的(018)和(110)晶面

的特征峰可以明显的分开,而梯度包覆材料中的(018)和(110)峰则没有明显的分开。上述分析表明,虽然 LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ 和包覆材料中的 $n(\text{Ni}^{\text{III}}):n(\text{Co}^{\text{III}})$ 都是 8:2,但是由于 Co^{III} 的分布有所区别,使得其晶体的微观结构产生很大差异。

2.3 材料的微观形貌和反应机理探讨

不同前驱体和正极材料的 SEM($\times 200\,000$)照片如图3所示。

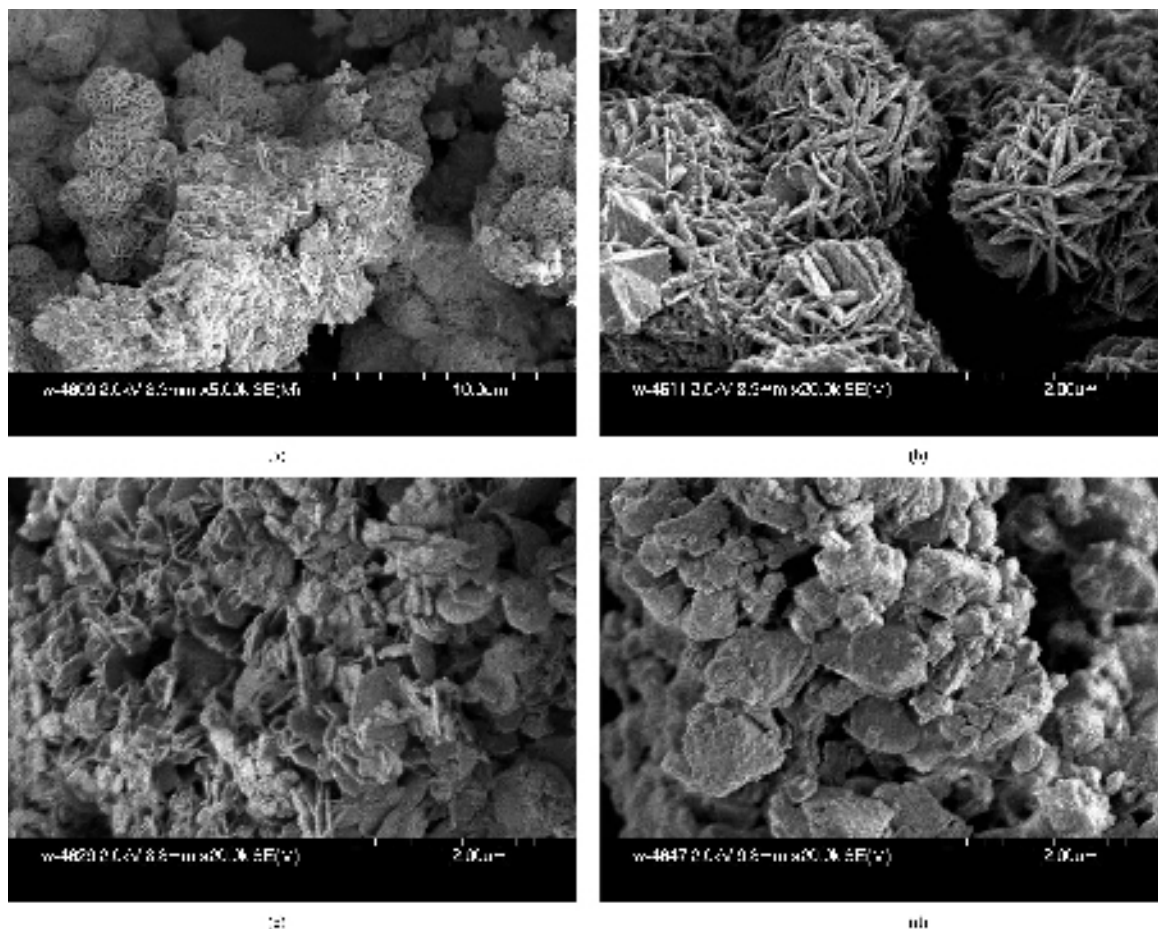


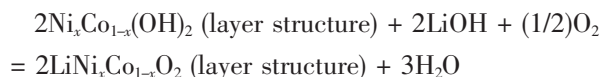
图3 材料的 SEM 照片($\times 200\,000$)

Fig.3 SEM micrographs of the materials

- (a) Image for precursor powder of Ni_{0.96}Co_{0.04}(OH)₂ (reaction time was about 7 h);
- (b) Image for precursor powder of LiCoO₂ gradient coated LiNi_{0.96}Co_{0.04}O₂ material (reaction time was about 10 h);
- (c) Image for powder of LiNi_{0.96}Co_{0.04}O₂;
- (d) Image for powder of LiCoO₂ gradient coated LiNi_{0.96}Co_{0.04}O₂ material.

从图3(a)和(b)可以看出,在本实验条件下合成的前驱体的微观结构是由“小圆饼”团聚成的“圆球”,而且微观颗粒的体积随合成时间的增加而长大。比较图3中(a)和(c),(b)和(d)可以看出,在烧结过程中团聚的“圆球”分解为分散的“小圆饼”,而且烧结产物基本保持了前驱体“小圆饼”的原型,由此可

以说明,在烧结反应过程中,伴随下述反应



Li⁺从“小圆饼”的外部进入到其层状结构的内部。所以前驱体氢氧化镍钴的微观层状结构对烧结产物镍钴酸锂的微观层状结构有一定的影响。

2.4 材料的电化学性能

材料的恒流充放电(0.2 C, 3.0~4.2 V)曲线如图 4 所示。

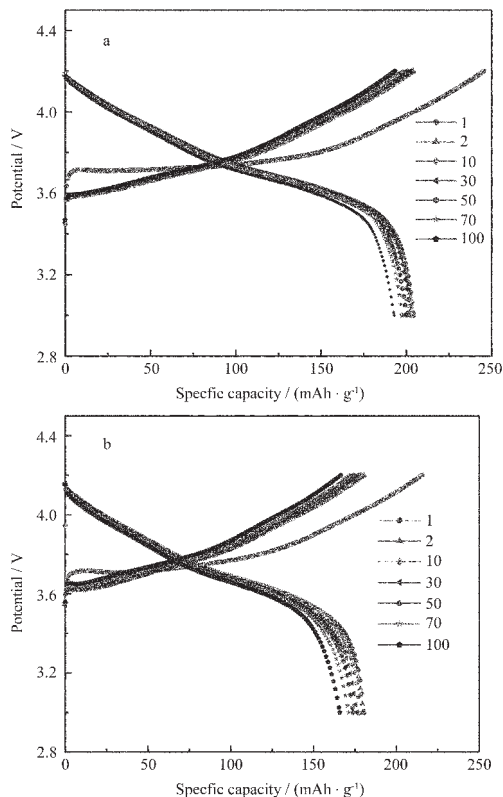


图 4 材料的恒流充放电循环曲线(0.2 C, 3.0~4.2 V)

Fig.4 Charge-discharge curves of the materials

从图 4(a)和(b)可以看出,虽然两种材料的总组成相同,但是由于 Co^{III} 的分布不同,其电化学性能表现出很大差异。均相的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 材料的首次充、放电比容量分别为 $224.46 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $184.32 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 第 100 循环时的放电比容量为 $155.04 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率为 85.04%。而梯度包覆材料表现了更好的首次充、放电比容量($249.36 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, $207.37 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 和良好的循环性能(第 100 循环的放电比容量仍为 $186.27 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率为 86.9%); 包覆材料的高容量可能是由于材料粒子的核中含有更多的 LiNiO_2 , 而 LiNiO_2 的实际比容量较高($210 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$); 材料有较好的循环性能应该归功于材料粒子的表面包覆着性能相对稳定的 LiCoO_2 , 它受电解质的影响远小于 LiNiO_2 。

LiCoO_2 梯度包覆 $\text{LiNi}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}_2$ 材料和 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 材料的循环伏安曲线如图 5 所示。

在图 5 中的两条曲线有两点不同:(1) 梯度包覆材料的氧化峰的电势值(3.78 V)略低于均相材料图

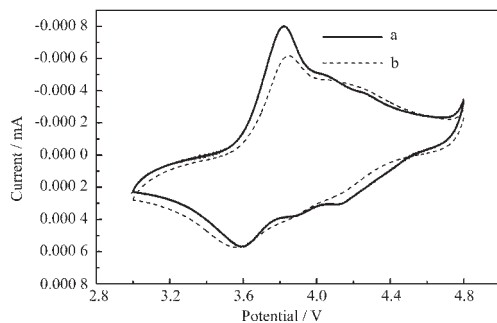


图 5 两种材料的循环伏安曲线

Fig.5 Cyclic voltammetry curves of the materials

中的相应位置(3.8 V), 而梯度包覆材料的还原峰位于 3.6 V, 高于均相材料的相应还原峰(3.58 V)。这说明, 此包覆材料的充电平台略低, 但有略高的放电平台;(2) 梯度包覆材料的充电曲线中, 在 4.15 V 附近发生了一次较为明显的相转变。但是比较图 4(a)和(b)充放电性能曲线可以看出, 该相变化在 100 循环内并没有明显影响该包覆材料的电化学性能。

3 结 论

(1) 共沉淀法可以合成具有良好电化学性能的 LiCoO_2 梯度包覆 $\text{LiNi}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{O}_2$ 材料 $n(\text{Ni}):n(\text{Co})=8:2$, 与均相的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料相比较, 梯度包覆材料具有更好的电化学性能。其首次放电比容量上升到 $207.37 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 第 100 循环放电比容量仍能保持在 $186.27 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率为 86.9%, 不可逆容量仅为 $21.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(2) 伴随着前驱体与 LiOH 的高温烧结脱水反应, Li^+ 从外部进入前驱体氢氧化镍钴层状结构晶格的内部, 最终生成层状结构的产物镍钴酸锂。所以前驱体微观层状结构对烧结产物镍钴酸锂的微观结构有一定的影响。

参考文献:

- [1] Fey G T K, Shiu R F, Subramanian V, et al. *J. Power Sources*, **2002**, **103**:265~272
- [2] Fey G T K, Chen J G, Subramanian V, et al. *J. Power Sources*, **2002**, **112**:384~394
- [3] Zhang Z R, Liu H S, Gong Z L, et al. *J. Power Sources*, **2004**, **129**:101~106
- [4] Liu H S, Zhang Z R, Gong Z L, et al. *Solid State Ionics*, **2004**, **166**:317~325
- [5] YING Jie-Rong(应皆荣), WAN Chun-Rong(万春荣), JIANG Chang-Yin(姜长印), et al. *Wuji Cailiao Xuebao(Chinese J. Material. Chem.)*, **2001**, **16**(5):821~826