

锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 的合成及电化学性能研究

黄元乔^{1,2} 郭文勇¹ 李道聪¹ 彭正合^{*,1} 周运鸿¹

(¹ 武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072)

(² 湖北教育学院化学系, 武汉 430205)

关键词: 锂镍钴氧化物; 锂离子电池; 正电极材料; 充放电比容量

中图分类号: O614.11; O614.81

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)05-0736-05

Synthesis and Electrochemical Performance of $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ Cathode Materials for Lithium Ion Batteries

HUANG Yuan-Qiao^{1,2} GUO Wen-Yong¹ LI Dao-Cong¹ PENG Zheng-He^{*,1} ZHOU Yun-Hong¹

(¹ College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072)

(² Chemistry Department, Hubei College of Education, Wuhan 430205)

Abstract: $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ cathode materials for lithium ion batteries were synthesized by the co-precipitation and solid-state reaction methods with $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as raw materials. The materials were characterized by XRD, SEM and electrochemical tests. The results showed that synthesized cathode materials were with layered structure similar to $\alpha\text{-NaFeO}_2$ and uniform morphology and nearly normal grain size distribution and better electrochemical performance when x was 0.18. The first charge and discharge capacity of the cathode material was $224.3\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ and $194.2\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. 88.5% of the first discharge capacity remained at the 20th cycle.

Key words: lithium-cobalt-nickel oxide; lithium ion battery cathode material; charge and discharge capacity

具有二维层状结构的锂钴氧化物(LiCoO_2),因其化学性能稳定、比容量高、循环性能好和制备工艺较为简单而广泛用于锂离子电池的正极材料。但由于钴资源的短缺、毒性大、生产成本低,其应用受到了极大的限制。以层状结构的 LiNiO_2 代替 LiCoO_2 ,虽可缓解这些问题,但又产生了因 LiNiO_2 易生成非计量化合物使得制备条件苛刻、充放电过程中的结构和热力学不稳定性而导致容量衰减快等新问题^[1-3]。

提高锂离子电池正极材料的容量和稳定性,一直是研究者首要关注的课题。以 Co, Mn, Ga, Al 等元素取代少量 Ni 来改变、修饰 LiNiO_2 的结构,特别

是通过掺杂 Co^{3+} 离子而获得复合氧化物 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 材料,被认为是目前较好的方法。该类材料可观的充放电容量和优异的循环稳定性,显示出了潜在的应用前景,然而其大批量合成的困难却极大地阻碍着产业化进程^[4-7]。采用高温固相反应合成电极材料时由于存在原料混合不充分、反应温度高、时间长等缺点,结果不尽人意。在研究中,我们采用了改进的固相法用于掺钴的 LiNiO_2 的合成,通过选择合适的的前体合成路线对前体进行预处理,对传统的固相法进一步优化。在以上研究的基础上,通过改进的共沉淀法预处理和高温固相反应法,合成了一系列

收稿日期:2004-09-20。收修改稿日期:2004-12-06。

国家自然科学基金资助项目(No.29771025);国家九五重点攻关项目(No.29833090)资助。

*通讯联系人。E-mail: pengzh@chem.whu.edu.cn; pengzh136@yahoo.com.cn

第一作者:黄元乔,女,47岁,副教授;研究方向:无机功能材料。

复合氧化物 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 。实验发现,用本方法合成的正极材料 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$,具有较高的比容量、较好的循环稳定性和综合性能。

1 实验部分

1.1 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 的材料合成

按 Co 和 Ni 总物质的量均为 0.08 mol,且 Co、Ni 物质的量之比分别为 0.38:0.62、0.26:0.74、0.18:0.82 称取原料 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,分别加入 300 mL 水溶解配制成三组钴、镍硝酸盐的混合水溶液;另外分别按 $n(\text{Li}):n(\text{Co}+\text{Ni})=5:1$ (物质的量比)称取 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$,各自加入 200 mL 水配制成三组 LiOH 水溶液备用。常温下,将氢氧化锂水溶液分别逐滴加入到上述三组混合溶液中,控制 pH 为 10~12,充分搅拌至沉淀完全。经过滤、洗涤,干燥后得到混合氢氧化物。将 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与该氢氧化物按物质的量之比为 1.05:1 混合均匀、研磨研细、经 120 ℃ 下烘干且磨细后再转入瓷舟并置于管式炉中,在氧气氛下于 600 ℃ 预烧 12 h,再于 730 ℃ 焙烧 20 h。自然冷却至室温,取出磨细后即得作为正极材料用的黑色锂镍钴氧化物 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 试样,其编号及 x 数值分别为:a, $x=0.38$,b, $x=0.26$,c, $x=0.18$ 。

1.2 材料表征

采用日本 SHIMADZU 公司生产的 XRD-6000 型转靶 X-射线衍射仪对上述试样进行物相鉴定。测试条件为:Cu $K\alpha$ 射线, $\lambda=0.154\,06\text{ nm}$,管电压、管电流分别为 40 kV 和 50 mA。采用连续扫描方式,扫描速率为 $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。

对合成目标产物的颗粒大小和形状观察、采用日本 HITACHI 公司生产的 SEM X-650 型扫描电子显微镜。

1.3 电化学测量

充放电循环实验在模拟两电极电池上进行,所用仪器为武汉蓝电公司生产的 Land 充放电测试仪 (5 V, 1 mA)。活性物质,乙炔黑和聚四氟乙烯 (PTFE)

按质量比 80:15:5 混合^[8],加少许异丙醇稀释并充分混匀,碾压成膜,以不锈钢网为集流体,压制成面积为 0.8 cm^2 的圆形电极片作正极。纯金属锂片作负极,Celgard 2300 聚丙烯微孔膜为隔膜, $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiClO_4 的 EC 和 DEC (体积比 1:1)混合溶液作为电解液,在充满氩气的手套箱中组装成模拟电池。恒电流充放电循环测试条件为:电流 $50\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$,电压范围 2.7~4.3 V,实验温度 15 ℃。

2 结果与讨论

2.1 XRD

图 1 是 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 正极材料中 x 分别为 0.38、0.26 和 0.18 时的 XRD 衍射图。表 1 为合成产物的主要晶面间距 d_{hkl} 的测量值 (由图 1 得到) 和标准样品 LiNiO_2 、 LiCoO_2 的计算值 (由标准图 74-0919 和 77-1370 中得到)。根据对 XRD 图分析及对照标准衍射图可知,实验所得样品的各衍射峰与层状结构的 LiNiO_2 和 LiCoO_2 的标准图相对应,实验测量的各晶面间距与六方晶系的计算值基本一致,其值处于 LiNiO_2 和 LiCoO_2 之间,由于 LiNiO_2 和 LiCoO_2 同属 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状晶体结构,所以 Co、Ni 能以任意比例混熔形成单一的层状晶体,与 LiNiO_2 和 LiCoO_2 有相同的晶相结构,同属六方晶系, $R\bar{3}m$ 群。

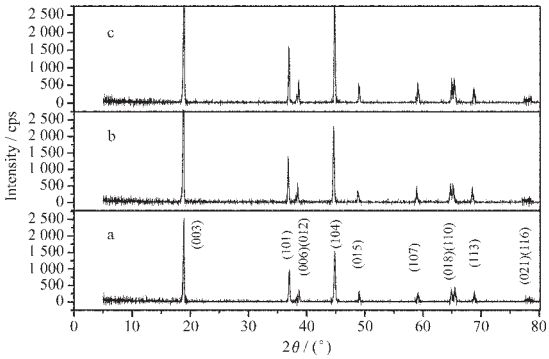


图 1 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 电极材料的 XRD 衍射图

Fig.1 XRD patterns for $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$

a: $x=0.38$, b: $x=0.26$, c: $x=0.18$

表 1 合成样品与标准 LiCoO_2 和 LiNiO_2 样品的 X 射线图比较

Table 1 Comparison of the XRD patterns for samples, LiCoO_2 and LiNiO_2

hkl	d_{hkl} (observed value) / nm			d_{hkl} (calculated value) / nm	
	$\text{LiNi}_{0.62}\text{Co}_{0.38}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.74}\text{Co}_{0.26}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$	LiNiO_2	LiCoO_2
003	0.470 13	0.471 62	0.470 62	0.473 00	0.468 33
101	0.242 75	0.244 03	0.244 03	0.245 48	0.240 19
012	0.232 70	0.233 75	0.233 87	0.235 15	0.230 31
104	0.202 13	0.202 90	0.202 99	0.203 93	0.200 27

对比合成的 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 正极材料样品可以发现:当 x 为三种不同值时,各衍射峰均比较尖锐,衍射峰峰数,位置基本相同。并且随着 Co 含量的减少,(003),(104)衍射峰强度增大,峰形变得更锐利,层状结构的特征晶面间距 $d(003)$ 和 $d(104)$ 也有逐渐增大的趋势,强度比值 $I(003)/I(104)$ 略为增大,分别为:1.266、1.279、1.287;因该强度比可作为阳离子无序程度的指示因子,比值越大,表明阳离子的无序度越小,结构越完整,这对充放电过程中材料层状结构的保持是十分有利的^[9]。比较晶面的 2θ 衍射角同时发现,随 Co 含量的减少,各 X 射线衍射峰逐渐向低角度方向移动,(104) 衍射峰所对应的衍射角分别为:44.820、44.640、44.600;(006)和(012)、(018)和(110)两对峰的分峰越不明显。衍射峰(006)与(012)间的衍射角差值分别为:0.40、0.35、0.32。

在合成的 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 系列中,虽然样品 c 的 Co 含量最低,但由于其(003)衍射峰强度相对较高,材料的结构发育比较完善。而对于样品 a 和 b,(003)衍射峰强度相对较低, $I(003)/I(104)$ 略低于前者,但表征层状结构的两个对峰(006)与(012)、(018)与(110)分裂较明显。

2.2 SEM

图 2 是 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$ 的扫描电镜图。由图可见:正极材料颗粒表面面貌清晰,颗粒尺寸均匀,粒度大小适中。颗粒直径分布范围大致在 $0.3\sim 1.5\ \mu\text{m}$ 之

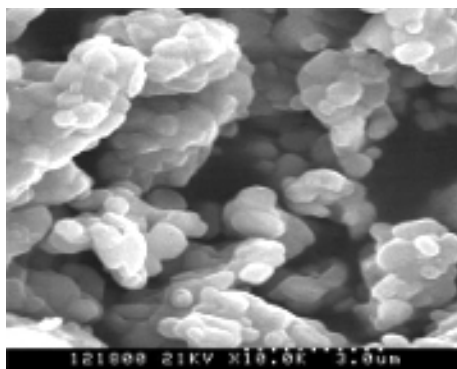


图 2 电极材料 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$ 的电镜图

Fig.2 SEM image for $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$

间,颗粒间略有团聚现象,其平均粒径约为 $0.7\ \mu\text{m}$ 。80%的颗粒粒径与平均粒径相当,表明本实验方法能有效合成 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 正极材料,产物的结晶性能较好,这样的结构有利于锂离子的表面脱嵌,既有较大的反应活性,又保持有较好的循环稳定性。

2.3 电化学性能

2.3.1 充放电容量和循环性能

图 3 是 Co 含量分别为 0.38、0.26 和 0.18 时首次充放电容量曲线;图 4 是循环次数和循环稳定性关系曲线。表 2 是 Co 含量对 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 充放电

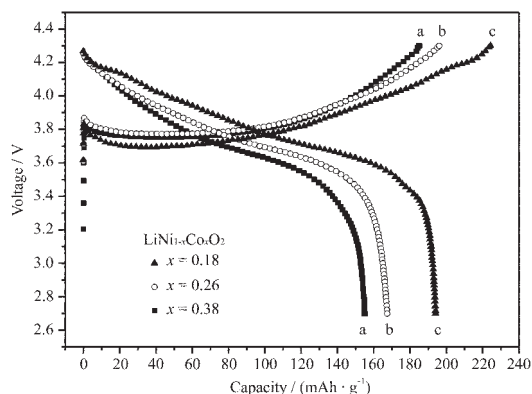


图 3 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 的首次充放电曲线

Fig.3 First cycle charge-discharge curves for $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$
(a: ■, b: ○, c: ▲)

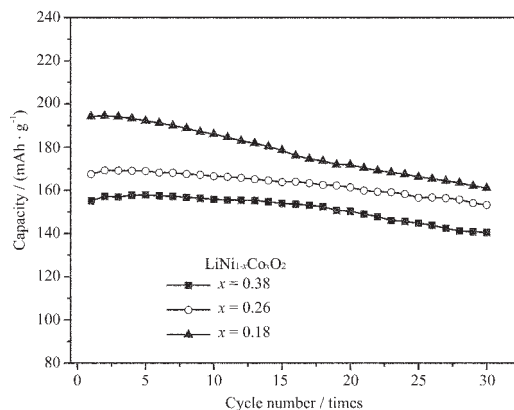


图 4 电池的充放电循环稳定性曲线

Fig.4 Variations of the charge-discharge capacities for $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ cells (a: ■, b: ○, c: ▲)

表 2 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 中钴含量不同时的循环稳定性性质

Table 2 Cyclic properties of $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ in different cobalt content

Sample	First cycle			20th cycle	
	Capacity / (mAh · g ⁻¹)	Efficiency / %	Loss / (mAh · g ⁻¹)	Capacity / (mAh · g ⁻¹)	Retention / %
$\text{LiNi}_{0.62}\text{Co}_{0.38}\text{O}_2$	185.0 / 155.1	83.9	29.9	152.8 / 150.3	96.9
$\text{LiNi}_{0.74}\text{Co}_{0.26}\text{O}_2$	196.1 / 167.4	85.4	28.7	163.4 / 161.4	96.4
$\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$	224.3 / 194.2	86.6	30.1	174.2 / 171.8	88.5

循环性质的影响。

由首次充放电曲线可见,样品曲线光滑,表明在充、放电电压范围内,材料未发生明显相变,且具有较高的可逆容量。随着 Co 含量的增加,首次放电容量从 $194.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 减少到 $155.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,充放电效率从 86.6% 到 83.9%。三者之中以 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$ 的首次放电比容量最高。

如图 3、图 4 和表 2 所示:充放电循环 20 次后,与各自首次放电容量相比,容量保持率由 $x=0.18$ 时的 88.5% 升高到 $x=0.38$ 时的 96.9%。即 Co 含量越大,材料的循环性能越好。

2.3.2 合成工艺对产品的影响

高温固相反应合成的产物因掺钴过程中原料间的接触面积较小、固相扩散较慢、产物的均匀性较差而使生成的晶体发生缺陷的可能性加大,从而会影响到材料的电化学循环性能,如文献^[10]中的对照组。由于 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 在常温下的溶度积常数几乎相等(298 K 时分别为 2.0×10^{-15} 和 1.6×10^{-15}),常温下可用共沉淀的方法制备出活性大的 $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{OH})_2$ 作为镍源和钴源。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 沉淀完全时的 pH 大于 10 小于 14,当 pH 大于 14 时,过量的碱会使沉淀溶解而生成配合物,因此将 pH 控制在 10~14 可以使沉淀反应更充分。

用比例不同的锂、镍、钴的前驱体来研究 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 的制备条件,从降低反应温度和稳定 Ni^{3+} 角度出发,选用化学活性大的 LiOH 作为锂源,可避免其它杂质离子的引入而影响其材料的固相结构,经与干燥后的前驱体混合磨细后经 120 °C 加热、研磨、预烧、焙烧后的产品电化学循环性能较好,初始放电容量较高。这样处理后的固体混合均匀,避免了高温焙烧时氢氧化物失水后晶体结构中阳离子分布的不均匀造成材料的层状结构不稳定,晶形不完整。Delmas 等^[11]通过中子衍射实验发现,制备过程中产生的 Ni^{2+} 离子,一半位于 $[\text{Ni}-\text{O}]$ 层,另一半位于锂离子的 3b 位置,即形成 $[\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x^{2+}]_{3b}[\text{Ni}_{1-x}^{3+}\text{Ni}_x^{2+}]_{3a}(\text{O}_2)_{6c}$ 。在首次脱锂的开始阶段, $\text{Ni}-\text{O}$ 层中的 Ni^{2+} 氧化成 Ni^{3+} ,因此随后放电过程中的 Li^+ 在嵌入时并不受到限制。当大量的 Li^+ 脱出时,额外引入的 Ni^{2+} 氧化成半径更小的 Ni^{3+} ,导致层间结构的塌陷,结果导致嵌锂量的减少, Li^+ 扩散困难和极化的急剧增大,因而循环容量的损失增大。本实验中先用共沉淀法预处理形成的前驱物 $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{OH})_2$ 是经充分混合反应后产生的,在随后的加热处理、预烧、焙烧中均保持与 O_2 充分作用而不

至留下过多未被氧化的占据 3b 位的 Ni^{2+} ,这样在 Li^+ 脱出时,将尽可能地避免 Ni^{2+} 被氧化成半径小的 Ni^{3+} 而使层间结构塌陷造成 Li^+ 可逆嵌入困难。 Ni^{3+} 和 Co^{3+} 稳定占据的 3a 位,阻止了结构中 Li^+ 空位序列超结构的形成,减少了 Ni^{2+} 的混入,其结构可能更接近理想的 2D 结构, Li^+ 较完全地可逆脱出和嵌入,材料的主体结构未被破坏。合成的样品的充放电循环性能测试表明,预先沉淀的前驱物,可避免预烧过程中固体不均匀混合造成层状结构的坍塌,增加了电池的可逆容量。

在本实验条件下 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 可被空气进一步氧化成 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 。采用这种改进的共沉淀法预处理和高温固相反应法合成的正极材料层状结构更稳定,活性更高,且前期反应温度较低。

3 结 论

在 LiNiO_2 中掺入少量 Co 时对于保持 LiNiO_2 的六方相和具有良好电化学性能是非常有意义的。本文通过改进的共沉淀法预处理和高温固相反应法合成 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 晶体,研究表明:当 $x=0.18$ 时,晶体的层状结构发育良好,结晶度高,作为 $\text{Li}/\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 正极材料显示出良好的循环性能,在 2.7~4.3 V 进行充放电实验,首次充放电容量可达到 $224.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $194.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,合成条件也相对简化。适当加入 Co,可有效调节该材料在充放电过程中层状结构的阳离子分布,减少了 Ni^{3+} 的 Jahn-Teller 效应,从而稳定了材料结构,抑制了充放电过程中可能出现的结构塌陷,而又不过多地损失其放电比容量。

参考文献:

- [1] Mizushima K, Jones P C, Wiseman P J, et al. *Solid State Ionics*, **1981**,**3~4**:171~174
- [2] Cho J, Jung H, Park Y, et al. *J. electrochem. Soc.*, **2000**,**147** (1):15~20
- [3] Ohzuku T, Ueda A, Nagayama M. *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, **140**(7):1862~1870
- [4] Ehrlich G M, Puglia F J, Gitzendanner R, et al. *J. Power Sources*, **1999**,**81~82**:863~866
- [5] Wang G X, Zhong S, Bradhurst D H. *J. Power Sources*, **1998**, **76**(2):141~146
- [6] Saadoune I, Delmas C. *J. Solid State Chemistry*, **1998**,**136**(1): 8~15

- [7] GONG Jie(宫 杰), WANG Chun-Zhong(王春忠), ZONG Zhan-Guo(宗占国), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* (*Chem. J. Chinese Universities*), **2001**, **22**(12):1984~1986
- [8] ZHU Xian-Jun (朱先军). *Ph. D. Dissertation, Chem. Dept., Wuhan Univ.*(武汉大学化学系博士学位论文). **2003**.
- [9] Lee K K, Kim K B. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, **147**(5):1709~1717
- [10] YUAN Rong-Zhong(袁荣忠), QU Mei-Zhen(瞿美臻), YU Zuo-Long(于作龙). *Dianhuaxue* (*Electrochemistry*), **2003**, **9**(2):211~216
- [11] Delmas C, Peres J P, Rougier A, et al. *J. Power Sources*, **1997**, **68**(1):120~125