

层状 $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_2$ 结构研究

谷亦杰^{*,1,2} 吴惠康² 麻向阳³ 周恒辉⁴ 魏 清⁴ 常文保⁴

(¹ 山东科技大学材料学院, 青岛 266510)

(² 青岛澳柯玛集团有限公司与山东科技大学新能源材料研发中心, 青岛 266510)

(³ 大同水泥有限公司, 大同 037044)

(⁴ 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

关键词: 层状 $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_2$; Ni^{2+} 与 Li^+ 有序性; Ni-O 八面体

中图分类号: O614.81; O614.111

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)03-0494-04

Study on $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ Structure

GU Yi-Jie^{*,1,2} WU Hui-Kang² MA Xiang-Yang³ ZHOU Heng-Hui⁴ WEI Qing⁴ CHANG Wen-Bao⁴

(¹ College of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266510)

(² New Energy Materials R&D Centre, Qingdao Aucma Co., Ltd. and Shandong University of

Science and Engineering, Qingdao, Shandong 266510)

(³ Datong Cement Co., Ltd., Datong, Shanxi 037044)

(⁴ College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract: $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ with $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.5$ and 1 were prepared by co-precipitation of mixed solution of Ni- and Co-salt in NaOH. The structure of $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ was analyzed by XRD. The results show that the unit cell constants a and c decrease as the Co content increases. Although the change of unit cell constants can reflect the substitution of Co ions with Ni ions in the lab, the splits of the pairs of (006), (102) and (108), (110) in the XRD pattern can not reflect the presence of Ni^{2+} in the lithium site.

Key words: layered $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_2$; the ordering of Ni^{2+} in Li^+ sites; Ni-O octahedron

0 引 言

层状钴酸锂是目前锂离子电池主要正极材料,但是,随着锂离子电池的广泛使用,急需比钴酸锂价格低和来源广泛的正极材料,层状锰酸锂和层状镍酸锂受到重视。由于锰氧化物存在有 J-T 效应,因此,严格意义上的层状锰酸锂的制备极其困难。制备层状镍酸锂也非常困难,高温反应极易生成 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$,具有此种结构的镍酸锂存在严重首次能

量衰减和循环性能下降的缺点。采用其他元素掺杂镍酸锂克服其缺点的研究已经很多,其中钴掺杂镍酸锂由于显示了良好的效果而被认为是最有希望替代钴酸锂的锂离子电池正极材料。

有关层状镍钴酸锂的研究很多,但不少的研究结论不统一,有的甚至是完全相反的。这种情况的出现与研究者的实验条件、方法、手段有关,也与 LiNiO_2 结构的复杂性有关。在此,通过对共沉淀法合成的层状 $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_2$ 结构研究结果的分析,得到

收稿日期:2005-08-29。收修改稿日期:2005-12-05。

青岛自然科学基金(No.04-2-JZ-102)资助。

*通讯联系人。E-mail: guyijie@sdust.edu.cn

第一作者: 谷亦杰,男,33岁,教授;研究方向:能源材料与能源转化。

了一些非常有意义的实验结论。

1 实验方法

镍钴酸锂采用共沉淀的方法合成。将硝酸镍和硝酸钴(化学纯)的混合水溶液($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)充分溶解后与氢氧化钠和氨水的混合水溶液共同滴入反应器中,在反应过程中控制 pH 值为 11,反应温度为 50°C ,陈化时间为 10 h。把生成的镍钴氢氧化物沉淀物用去离子水洗涤 5 次,充分去除其中的钠离子,过滤后的滤饼在 $80\sim 120^\circ\text{C}$ 干燥。将干燥好的镍钴氢氧化物与碳酸锂按 $n_{(\text{Ni}+\text{Co})}:n_{\text{Li}}=1:1$ 充分混合后在氧气气氛下 750°C 固相反应。钴酸锂采用高温固相合成,将四氧化三钴和碳酸锂按 $n_{\text{Co}}:n_{\text{Li}}=1:1$ 充分混合后在 850°C 反应。

物相分析使用 Rigaku 衍射仪(D/max2000)进行测定。

2 结果与讨论

图 1 为钴酸锂与镍钴酸锂的 X 射线衍射图。所有的 X 射线衍射图中的峰都可以用六方 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构来表征, $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 为 $R\bar{3}m$ 空间群。从图中可以

看到钴酸锂和镍钴酸锂中没有第二相的存在。对 X 射线衍射图主要的峰进行指标化。随着 Co 含量的增加,主要衍射峰位向高角度方向移动。

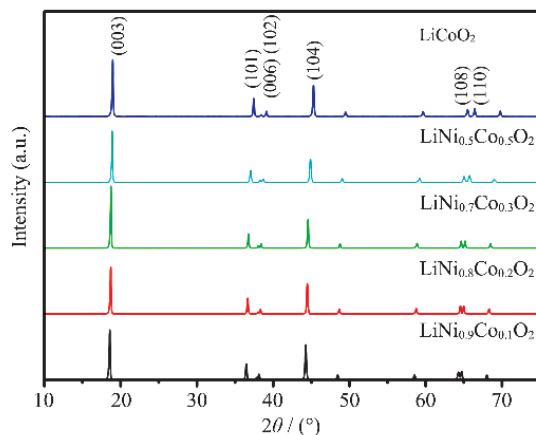


图 1 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ with $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.5$ and 1

图 1 中(006)和(102)及(108)和(110)面衍射峰如图 2 所示。随着 Co 含量的增加,(006)和(102)面产生衍射的角度差增加,同时,(108)和(110)面产生衍射峰位的角度差也增加。

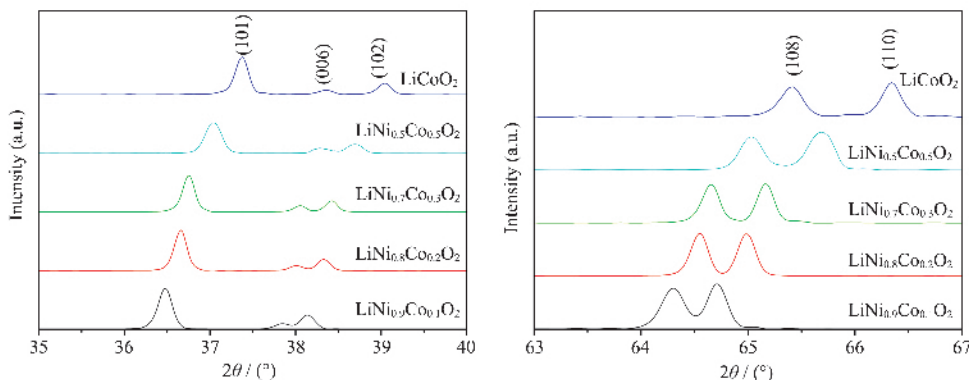


图 2 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 的详细 XRD 图

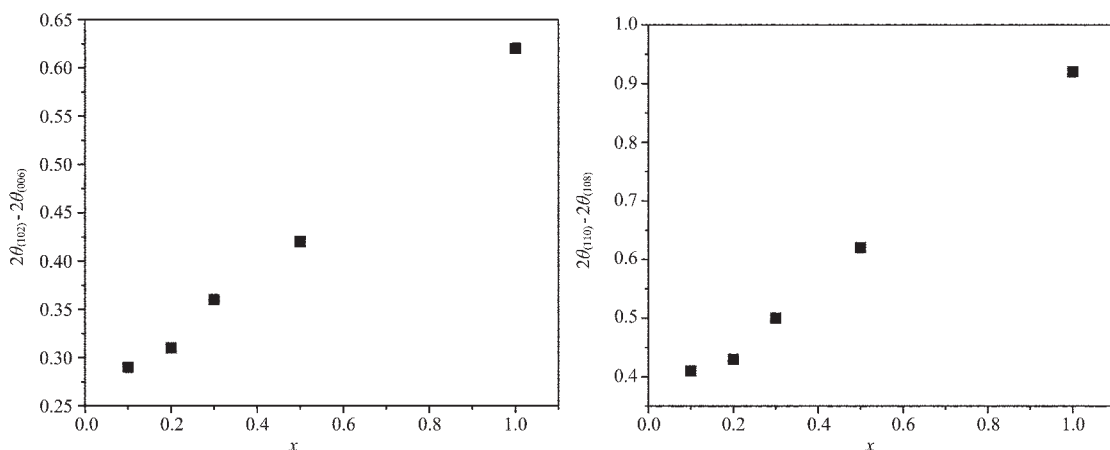
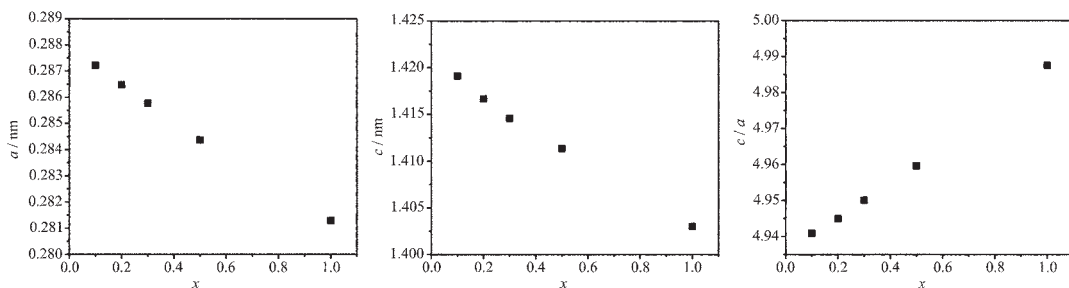
Fig.2 Detailed XRD patterns of $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ with $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.5$ and 1

由图 3 可以分析,随着 Co 含量的增加,(006)和(102)面产生衍射峰位的角度差基本线性增加,同样,(108)和(110)面产生衍射峰位的角度差也基本线性增加。

图 4 为 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 晶胞参数 a, c 和 c/a 随着 Co 含量增加的变化趋势。晶胞参数 a 随着 Co 含量增加线性减少,同样晶胞参数 c 也随着 Co 含量增加线性减少,而 c/a 随着 Co 含量的增加而线性增加。实验结果与 Wang^[2]和 Cho^[3]的实验报道有一定的相似。在 Wang 的实验报道中, $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 采用 $\text{LiOH} \cdot$

H_2O , NiO 和 CoO 合成。在 Cho 实验报道中可以看到随着 Co 的增加, c/a 增加。

有关 Co 在 LiNiO_2 中的作用已经有比较多的报道,Co 在 LiNiO_2 中可以稳定 LiNiO_2 的层状结构,增加 LiNiO_2 有序度,减少在 Li 层中的 Ni 离子^[4]。随着 Co^{3+} 在 Ni 层替代 Ni^{3+} 的增加, LiNiO_2 晶胞参数会减少($r_{\text{Co}^{3+}}=0.0545 \text{ nm}$, $r_{\text{Ni}^{3+}}=0.056 \text{ nm}$)。当 Li 层 Ni^{2+} 数量减少, O-Li-O 间距增加,可能由于 Ni^{2+} 的半径小于 Li^{+} 所致^[5]($r_{\text{Ni}^{3+}}=0.069 \text{ nm}$, $r_{\text{Li}^{+}}=0.076 \text{ nm}$)。在 Ni 层 Ni^{2+} 数量降低减少了晶胞参数($r_{\text{Ni}^{3+}}=0.056 \text{ nm}$, $r_{\text{Ni}^{2+}}=0.069$

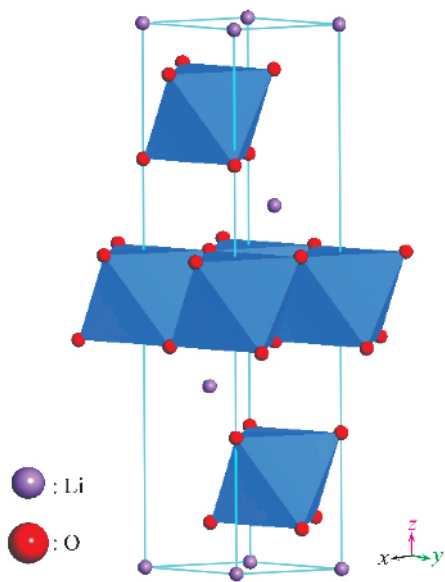
图 3 $2\theta_{(102)}-2\theta_{(006)}$ 和 $2\theta_{(110)}-2\theta_{(108)}$ 随 Co 含量变化趋势Fig.3 $2\theta_{(102)}-2\theta_{(006)}$ and $2\theta_{(110)}-2\theta_{(108)}$ plotted versus Co content of $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 图 4 晶胞参数 a, c 和 c/a 随 Co 含量变化趋势Fig.4 Variations of a and c parameters and c/a ratio of $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ with $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.5$ and 1

$\text{nm}^{[1]}$), 综合效应, 晶胞参数 a 和 c 就减少。一般文献中把晶胞参数的减少归于 Co^{3+} 在 Ni 层替代 Ni^{3+} 所致, 而从上面分析得出晶胞参数的减少来自于 Co^{3+} 在 Ni 层替代 Ni^{3+} 和在 Ni 层中 Ni^{2+} 数量减少所致。

如果 Co 的含量大于 0.3 时, LiNiO_2 将完全成为层状结构^[7-9]。因此在 Co 的含量小于 0.3 时, 晶胞参数的减少来自于 Co^{3+} 在 Ni 层替代 Ni^{3+} 和在 Ni 层中 Ni^{2+} 数量减少所致, 在 Co 的含量大于 0.3 时, 晶胞参数的减少来自于 Co^{3+} 在 Ni 层替代 Ni^{3+} 所致, 那么在 Co 含量与晶胞参数曲线上必然有所反映。而图 4 实验数据显示了随着 Co 含量的增加, 晶胞参数线性下降, 这与 Banov^[6] 的实验结果一致。

钴酸锂和镍酸锂属于空间群 $R\bar{3}m$, 其中, Co 和 Ni 处于结构的 $3a$ 位置, 而 Li 处在结构的 $3b$ 位置, 如图 5 所示。随着在 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 结构中增加 Co 含量, 其中在 Ni 层的 Ni^{2+} 数量将会下降, Ni^{3+} 数量上升。 Ni^{2+} 最外层电子的排布为 $t_2^6e^2$, Ni^{3+} 最外层电子的排布为 $t_2^6e^1$, 存在于 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 晶体结构中 Ni 层中 Ni^{2+} 比较少, Ni^{2+} -O 八面体会受到周围 Ni^{3+} -O 八面体

影响, 趋向于 Ni^{3+} -O 八面体形状。 Ni^{3+} -O 八面体替代 Ni^{2+} -O 八面体, Ni^{2+} -O 八面体中 Ni-O 平面将会发生

图 5 $\text{LiNi}(\text{Co})\text{O}_2$ 晶体结构Fig.5 $\text{LiNi}(\text{Co})\text{O}_2$ materials with $R\bar{3}m$ symmetry

轻微收缩, Ni^{2+} -O 八面体顶点所对应长轴长度基本不会发生变化, Rougier^[10]证实 Ni^{3+} 与周围氧离子形成的八面体存在4个短轴和2个长轴, 其中 Ni-O 长轴的距离为 0.209 nm, Ni-O 短轴距离为 0.191 nm; 另外由于 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 晶体结构中在 Li 层中的 Ni^{2+} 比较少^[11], 对晶胞参数的影响也不大。因此, 晶胞参数的变化很难反映出 Ni^{2+} 在 Ni 层中的占位情况, 同样, $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 产生 X 射线衍射(006)和(102)及(108)和(110)衍射峰位线性变化不能反映该材料的有序性。本实验结果支持 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 晶体结构中晶胞参数的变化反映 Co 离子在结构中替代 Ni 离子的情况, 同样, $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 产生 X 射线衍射(006)和(102)及(108)和(110)衍射峰位变化反映了 Co 离子占位情况。

随着 Co 含量的增加, LiNiO_2 中 Ni^{3+} 会线性地减少, Co^{3+} 的数量会增加, Co^{3+} -O 八面体替代 Ni^{3+} -O 八面体, 由于 $\text{Ni}^{3+}(t_2^6e^1)$ 和 $\text{Co}^{3+}(t_2^6e^0)$ 外层电子排布不同, Co^{3+} -O 八面体将会发生收缩, 晶胞参数将会发生变化。在由 Co^{3+} -O 八面体取代 Ni^{3+} -O 八面体过程中, Ni^{3+} -O 八面体长轴收缩较大, 由于长轴与 c 轴的夹角为 55° 左右(通过 LiNiO_2 结构获得), 因此, 晶胞参数 a 减少的速度大于 c 减少的速度, 所以, c/a 随着 Co 含量的增加而线性增加。

3 结 论

(1) 在 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 中增加 Co 的含量可以减少晶胞参数 a 和 c , 晶胞参数的减少来自于 Co^{3+} 在 Ni 层替代 Ni^{3+} 和在 Ni 层中 Ni^{2+} 数量减少所致, 由于 Ni 层中 Ni^{2+} 数量减少对晶胞参数影响非常有限, 线

性变化的晶胞参数不能反映 Ni^{2+} 在 Li 层的占位情况。

(2) 由于在 Ni 层中的 Ni^{2+} -O 八面体有趋同于 Ni^{3+} -O 八面体的倾向, 当在 Ni 层中增加 Ni^{3+} 数量, 减少 Ni^{2+} 数量, 晶胞参数变化并不明显; 同时, 由于在 Ni 层中的 Ni^{2+} 数量比较少, 在 Ni 层中的 Ni^{2+} 数量微小变化对晶胞参数影响也不大。

参考文献:

- [1] Pouillier C, Pertion F, Biensan P, et al. *J. Power Sources*, **2001**,**96**:293~302
- [2] Wang G X, Horvat J, Bradhurst D H, et al. *J. Power and Sources*, **2000**,**85**:279~283
- [3] Cho Jaephil, Kim Geunbae, Lim Hong Sup. *J. the Electrochem. Society*, **1999**,**146**(10):3571~3576
- [4] Delmas C, Menetrier M, Croguennec L, et al. *Electrochim. Acta*, **1999**,**45**:243~253
- [5] Lee Kyung-keun, Kim Kwang-Bum. *J. the Electrochem. Society*, **2000**,**147**(5):1709~1717
- [6] Banov B, Bourilkov J, Mladnev M. *J. Power and Sources*, **1995**,**54**:268~270
- [7] Zhecheva Z, Stoyanova R. *Solid State Ionics*, **1993**,**66**:143~149
- [8] Saadoune I, Delmas C. *J. Mater. Chem.*, **1996**,**6**:193~199
- [9] Rougier A, Saadoune I, Gravereau P, et al. *Solid State Ionics*, **1996**,**90**:83~90
- [10] Rougier A, Chadwick V, Delmas C. *Solid State Commun.*, **1995**,**94**:123~127
- [11] Pardo G, Fournes L, Delmas C. *Solid State Ionics*, **2000**,**138**:19~30