前驱体 $Ni(OH)_2$ 对 $LiCo_{0.3}Ni_{0.7}O_2$ 正极材料的影响研究

许 惠*,[1] 钟 辉[2]

([1]重庆工商大学环境与生物工程学院,重庆 400067)
([2]成都理工大学材料与化学化工学院,成都 610059)

摘要: 研究了两种不同前驱体 $Ni(OH)_2$ 对 $LiCo_{0.3}Ni_{0.7}O_2$ 锂离子电池正极材料的结构与电化学性能的影响,并用 XRD、SEM 及电性能测试考察了材料的结构、形貌与电化学性能。结果表明,前驱体 $Ni(OH)_2$ 的形貌、结晶形态对 $LiCo_{0.3}Ni_{0.7}O_2$ 正极材料的性能有极大的影响。与目前镍酸锂合成需高密度球形镍前驱体 $Ni(OH)_2$ 认识不同,本文发现呈枝晶网络状结构、表面蓬松、比表面积高和振实密度低的前驱体 $Ni(OH)_2$ 具有较高的化学活性,可有效抑制产物 $LiCo_{0.3}Ni_{0.7}O_2$ 正极材料中阳离子混排产物的生成。由其制备的目标正极材料 $LiCo_{0.3}Ni_{0.7}O_2$ 显示出较优的电化学性能,首次放电容量为 175 $mAh\cdot g^{-1}$,首次放电效率为 93.9%,40 次循环容量保持率为 94.8%,显示较好的循环稳定性。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; $LiCo_{0.3}Ni_{0.7}O_2$; 前驱体
中图分类号: O614.81+3; O614.111 **文献标识码**: A **文章编号**: 1001-4861(2006)10-1761-05

Effect of Precursor $Ni(OH)_2$ on Structure and Properties of $LiCo_{0.3}Ni_{0.7}O_2$ for Rechargeable Lithium Batteries

XU Hui*,[1] ZHONG Hui[2]

([1]*College of Environment and Bioengineering, Chongqing Technology and Business University, Changqing* 400067)
([2]*College of Material and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu* 610059)

Abstract: A layered $LiCo_{0.3}Ni_{0.7}O_2$ cathode material with high cyclic stability for lithium ion batteries has been synthesized using the $Ni(OH)_2$ prepared by our own. The influence of $Ni(OH)_2$ precursor on the structure and electrochemical properties of the materials has been investigated. XRD, SEM and electrochemical tests have been used to study the physical and the electrochemical performances of the materials. The results show that the $Ni(OH)_2$, prepared by our own ,which has much crystal deficiency, fluffy and dendritic morphology, high specific surface area and low tap density, is a better kind of precursors to prepare $LiCo_{0.3}Ni_{0.7}O_2$, compared with the high density and spherical particle $Ni(OH)_2$ precursor. The sample $LiCo_{0.3}Ni_{0.7}O_2$ prepared by self made precursor has an initial charge capacity of 175 $mAh\cdot g^{-1}$ and an initial efficiency of 93.9%. After 40 cycles, this sample remains 167 $mAh\cdot g^{-1}$ of discharge capacity and the loss ratio of capacity is just 5.2%.

Key words: lithium-ion battery; cathode material; $LiCo_{0.3}Ni_{0.7}O_2$; precursor

锂离子二次电池以其高能量密度、高电压和优良的稳定性成为便携式电器的主要电源。作为锂离子二次电池的关键部分, 正极材料成为目前国内外储能材料领域研究与开发的重点。$LiCoO_2$ 正极材料性能优异而成为商业化产品。但钴资源有限且价格昂贵,污染大,限制了其进一步的发展。$LiCo_xNi_{1-x}O_2$ 与 $LiCoO_2$ 同属 α-$NaFeO_2$ 型化合物, 具有六方层状结构,其容量可达 150~190 $mAh\cdot g^{-1}$,是 $LiCoO_2$ 容量

收稿日期:2006-02-20。收修改稿日期:2006-06-19。
国家中小企业创新基金资助(No.04C26215100776)。
*通讯联系人。E-mail:xuhui@ctbu.edu.cn
第一作者:许 惠,女,28 岁,硕士,讲师;研究方向:功能材料。

的 120%~140%，而价格仅为 $LiCoO_2$ 的 1/3~1/4，被认为是最有希望替代 $LiCoO_2$ 的新一代正极材料，是目前国内外研究的热点[1-4]。

目前研制的 $LiCo_xNi_{1-x}O_2$ 正极材料由于高温固相合成反应温度高、时间长，Ni^{2+} 较难氧化为 Ni^{3+}，易造成目标材料的中 Ni^{2+} 占居 Li^+ 的 3a 位，形成阳离子混排和非化学计量产物[5,6]，从而严重影响材料的放电容量和循环稳定性，这是影响该材料商业化应用的关键技术难题之一。尽管目前在混合方式、反应气氛、掺杂、材料结构等方面进行了深入研究，取得了较大进展[7~12]，但目前的研究很少注意到合成该类材料的前驱体 $Ni(OH)_2$ 的结构、形态及活性对目标正极材料的影响，仅仅考虑其化学组成，因而普遍采用市售的用于 Ni-MH 电池专用的高密度球形 $Ni(OH)_2$ 为前驱体进行目标正极材料的制备。而对于这类具有特殊功能和特殊结构的无机金属复合氧化物功能材料，前驱体的结构、晶型、形貌等与产物的结构、性能紧密相关，并成为合成工艺中极为重要甚至是关键的技术问题。作为 Ni-MH、Ni-Cd 电池的正极材料，$Ni(OH)_2$ 为高密度球形，具有密度大、颗粒呈球形、表面光洁等特征，此特征是否适合于合成锂离子电池用的 $LiCo_xNi_{1-x}O_2$ 正极材料，目前国内外还很少研究。本论文将探讨前驱体 $Ni(OH)_2$ 的结构特点对目标正极材料 $LiCo_{0.3}Ni_{0.7}O_2$ 性能的影响。

1 实验部分

1.1 材料的制备

以 $Ni(NO_3)_2$(分析纯)、NaOH(分析纯)为原料，在水溶液中通过沉淀法自制前驱体 $Ni(OH)_2$。分别以自制的前驱体 $Ni(OH)_2$、市售的高密度球形 $Ni(OH)_2$(电池级,长沙矿冶研究院)为镍源，与 Co_3O_4(电池级,UM 公司)、$LiOH·H_2O$(分析纯)，用类溶胶-浸渍法[13]按 n_{Li}/n_{Ni+Co}=1.15(其中 n_{Ni}/n_{Co}=3/7)进行混合，干燥后得到前驱体混合物，再将其置于程序控温的马弗炉中，于空气气氛中 700~850 ℃煅烧 16~25 h，即得到 $LiCo_{0.3}Ni_{0.7}O_2$ 目标正极材料。

1.2 材料的表征

XRD 分析使用荷兰 Philips X′ Pert Pro MPD 粉末 X 射线衍射仪，Cu $K\alpha$ 辐射，石墨单色器，40 kV，100 mA。SEM 观察使用 AMRAY-1000B 型扫描电镜，加速电压 40 kV。用 NOVA3000 自动比表面及孔隙度分析仪进行比表面积的测定。

1.3 电性能测试

将制备好的正极材料 $LiCo_{0.3}Ni_{0.7}O_2$ 与乙炔黑、粘结剂(PTFE)按质量比 84:8:8 混合均匀后，均匀地涂在铝箔集流体上，压制成 0.635 cm^2 的圆形电极片，经 120 ℃真空干燥后作为正极；以金属锂为负极，电解液为 1 $mol·L^{-1}$ $LiPF_6$/EC + DEC (1:1) 溶液，Celgard2400 为隔膜，装配成扣式模拟电池，用武汉蓝电电池测试仪进行充放电测试，充放电电流密度为 0.25 $mA·cm^{-2}$，充放电电压控制在 2.80~4.25 V。

2 结果与讨论

2.1 前驱体 $Ni(OH)_2$ 物理性能比较

图 1 为 2 种镍前驱的 XRD 图。由图 1 可见，这 2 种 $Ni(OH)_2$ 粉体 2θ 值分别在 19°、33°、39°、52°、59°、63°等处附近出现特征峰，对照 JCPDS 卡(14-17)可判定所得样品均是 β 型 $Ni(OH)_2$，属六方晶系，具有层状结构。比较图 1(a)和 1(b)可发现，自制的 $Ni(OH)_2$ 前驱体其特征峰(001)峰强度明显减弱，半高宽增大，且($h0l$)型谱峰宽化严重，表明该 $Ni(OH)_2$ 晶体有序性差，结构不完整，有较多的晶格缺陷。而外购的 $Ni(OH)_2$ 材料峰形尖锐，晶体有序性好，晶型较完整，晶格缺陷较少。

由 XRD 图计算得到 2 种材料的晶胞参数列于表 1。由表 1 可见，2 种前驱体的晶胞参数 a 变化较小，但 c 值相差较大，自制 $Ni(OH)_2$ 的 c 值明显大于外购 $Ni(OH)_2$ 的 c 值，表明自制 $Ni(OH)_2$ 粒子在结晶过程中，主要沿 c 轴方向产生缺陷。而沿 a 轴方向晶体内部结构较完整，晶核的长大受到抑制，易形成 $Ni(OH)_2$ 晶体定向生长的枝状组织结构。

图 2 分别为自制 $Ni(OH)_2$ 与市售 $Ni(OH)_2$ 的

表 1 $Ni(OH)_2$ 前驱体的性能

Table 1 Physical properties of $Ni(OH)_2$ precursors

Sample No.	Ni-precursor	a / nm	c / nm	FWHM101 / (°)	Tap density / ($g·cm^{-3}$)	Specific surface area / ($m^2·g^{-1}$)
P1	β-$Ni(OH)_2$ (self-made)	0.313 2	4.672	2.236	0.90	42
P2	β-$Ni(OH)_2$ (commercially purchased)	0.313 8	4.638	1.036	2.40	16

SEM照片。由表 1 及图 2 可见,自制的 $Ni(OH)_2$ 与目前国内外市售的用于镍氢电池的镍源 $Ni(OH)_2$ 在密度和形貌上有很大差别。自制的 $Ni(OH)_2$ 振实密度低,比表面积大,呈网络枝状,极为蓬松,而市售的 $Ni(OH)_2$ 振实密度大,是自制前驱体的 2~3 倍,比表面积小,颗粒呈球型,表面光洁,粒径为 20~30 μm。

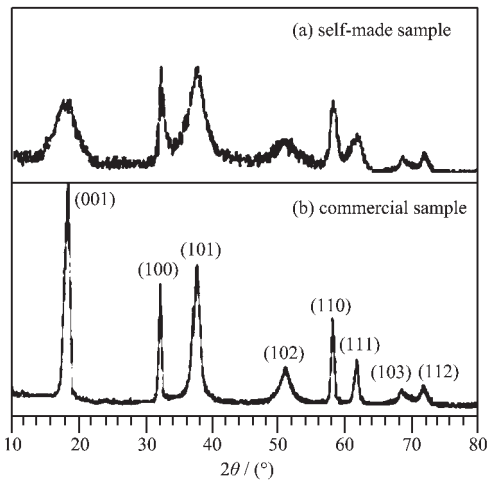


图 1　不同 $Ni(OH)_2$ 前驱体的 XRD

Fig.1　XRD patterns of different $Ni(OH)_2$ precursors

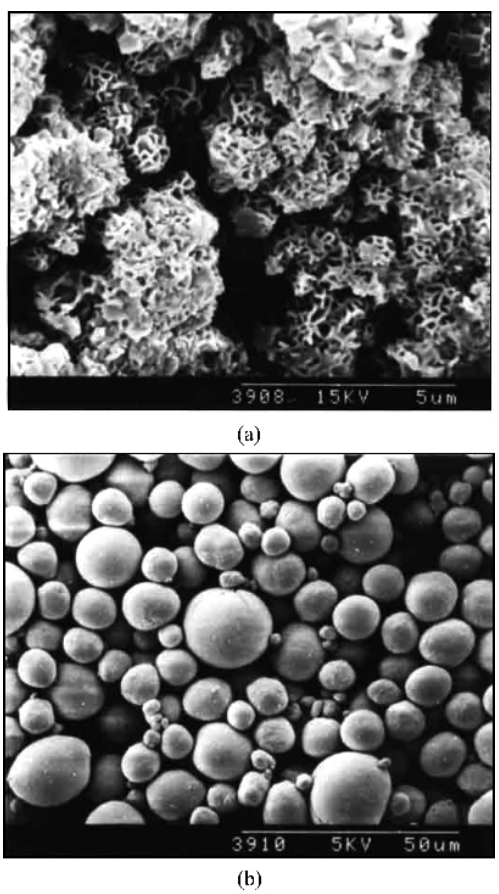
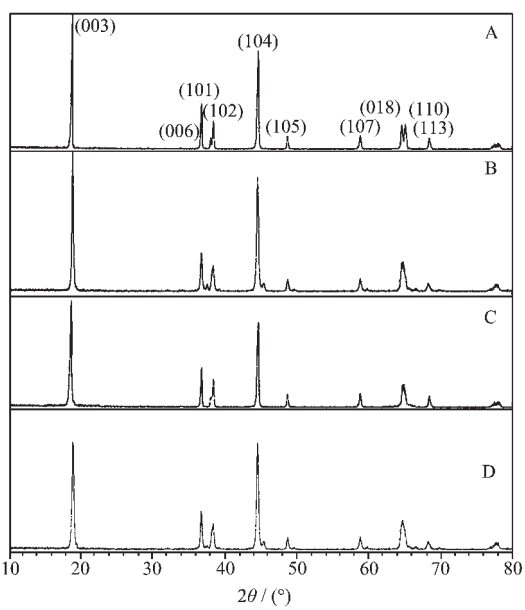


图 2　自制前驱体 $Ni(OH)_2$ 及市售 $Ni(OH)_2$ 的 SEM 照片

Fig.2　SEM photos of $Ni(OH)_2$ for self-made (a) and commercial (b) samples

2.2　目标正极材料 XRD 分析

图 3(A)和(B)是用上述 2 种 $Ni(OH)_2$ 前驱体制备的 $LiCo_{0.3}Ni_{0.7}O_2$ 正极材料的 XRD 图。由图 3 可见,图中所有样品特征峰与标准层状 $LiNiO_2$ 衍射峰相吻合,属六方晶系,$R3m$ 空间群,表明用以上 $Ni(OH)_2$ 前驱体在空气中均能合成出具有层状特征的 $LiCo_{0.3}Ni_{0.7}O_2$ 正极材料,但各特征峰的强度有别。表 2 列出了使用不同前驱体所制备样品的晶胞参数和特征峰 $I_{(003)}$与 $I_{(104)}$的强度比值 R。此比值与材料中阳离子的混乱程度有关[6],该值越大,阳离子混排程度越低,层状特征更为显著,材料的电化学性能更优。由自制的 $Ni(OH)_2$ 作前驱体时,目标正极材料 S1 的 R 值为 1.43,大于市售的球形 $Ni(OH)_2$ 制备的目标正极材料 S2 的 R 值 1.21,样品 S1 的(018)峰与(110)峰也发生明显分裂,而样品 S2 中的(018)峰与(110)峰基本无分裂, 表明自制的前驱体有利于抑制目标正极材料的阳离子混排现象。由表 2 可见,在 2 个样品中,样品 S1 的 c 值较样品 S2 小,表征材料结构各向异性的 c/a 参数较样品 S2 大, 说明样品 S1 的二维



A: self-made (as prepared);
B: commercially purchased (as prepared);
C: self-made (discharged electrode after 20 cycles)
D: commercially purchased (discharged electrode after 20 cycles)

图 3　不同镍前驱体所得目标正极材料的 XRD

Fig.3　XRD patterns of the samples $LiCo_{0.3}Ni_{0.7}O_2$ using different $Ni(OH)_2$ precursors

表 2 不同 $Ni(OH)_2$ 前驱体制备目标正极材料的晶体结构参数

Table 2 Lattice parameters of $LiCo_{0.3}Ni_{0.7}O_2$ using different $Ni(OH)_2$ precursors

Sample No.	Ni-precursor	Crystal parameters			$I_{(003)}/I_{(104)}$
		a / nm	c / nm	c/a	
S1	$Ni(OH)_2$ (self-made)	0.284 8	1.406 9	4.940	1.43
S2	$Ni(OH)_2$ (commercially purchased)	0.285 8	1.410 3	4.934	1.21

层状结构特性显著，由本自制前驱体合成的目标正极材料具有较理想的层状结构。

图 3(C)和(D)分别为这 2 种不同的前驱制备的正极材料 $LiCo_{0.3}Ni_{0.7}O_2$ 于 2.8~4.25 V 经 20 次充放电循环后样品的 XRD 图。由图可见，经 20 次循环后，样品的衍射花样与未循环时基本一致，表明材料经 20 次循环后结构基本未变，只是各衍射峰的强度有所减弱，峰形变钝；同时 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 比值变小，(108)峰与(110)峰分裂程度降低，表明材料经多次循环后阳离子混排可能加剧。

2.3 目标正极材料的电性能分析

进一步考察了由上述前驱体合成出的目标正极材料的电化学性能。不同镍前驱体制备的样品 S1、S2 在 2.80~4.25 V 充放电循环数据见表 3。

由表 3 可见，由 2 种前驱体制备的目标正极材料均有较高的充电容量，但由自制的前驱体 $Ni(OH)_2$ 制备的样品 S1 首次放电容量为 176 $mAh\cdot g^{-1}$，首次放电效率可达 93.9%，而由市售的前驱体制备的样品 S2 首次放电容量及效率分别为 168 $mAh\cdot g^{-1}$ 和 89%，明显低于样品 S1。Delmas 认为[14,15]，$LiNiO_2$ 正极材料首次循环容量损失大小、首次充放电效率的高低可直接表征镍酸锂正极材料中出现非化学计量比产物和阳离子混排的程度。因此，样品 S1 显示出较好的电化学性，这也与 XRD 分析结果相一致。

图 4 对比了这 2 种样品的电化学循环稳定性。样品 S1 表现出更优的循环稳定性，在 40 次循环后，材料的放电容量仍达到 167 $mAh\cdot g^{-1}$，容量保持率达 94.8%，而样品 S2 在 40 次循环后，容量保持率仅 90%。

图 5 和图 6 分别为由 2 种不同前驱体所得正极材料 $LiCo_{0.3}Ni_{0.7}O_2$ 在常温下在 2.8~4.25 V 间的充放电曲线。表明 2 种目标正极材料的充放电曲线相似，曲线平整光滑，充放电平台均较理想，显示出典型的层状 $LiNiO_2$ 充放电特征。但由自制的 $Ni(OH)_2$ 前驱

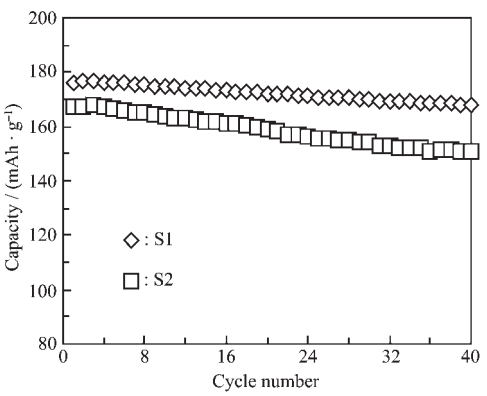


图 4 由不同镍前驱体所得目标正极材料 $LiCo_{0.3}Ni_{0.7}O_2$ 的循环性能比较

Fig.4 Cyclic properties of the samples $LiCo_{0.3}Ni_{0.7}O_2$ using different Ni-precursors

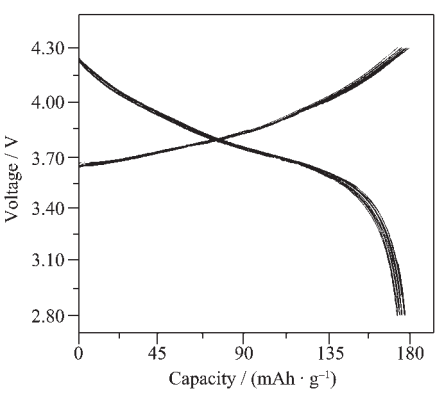


图 5 $LiCo_{0.3}Ni_{0.7}O_2$ 的充放电曲线

Fig.5 Charge-discharge curves of the sample $LiCo_{0.3}Ni_{0.7}O_2$ (self-made)

表 3 不同 $Ni(OH)_2$ 前驱体制备的目标正极材料的充放电性能比较

Table 3 Electrochemical properties of $LiCo_{0.3}Ni_{0.7}O_2$ using different $Ni(OH)_2$ precursors

Sample No.	Ni-precursor	First charge capacity / ($mAh\cdot g^{-1}$)	First discharge capacity / ($mAh\cdot g^{-1}$)	First discharge efficiency / %
S1	$Ni(OH)_2$ (self-made)	187.4	175.8	93.9
S2	$Ni(OH)_2$ (commercially purchased)	187.8	167.5	89.2

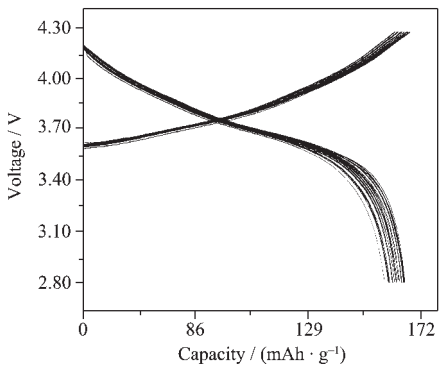


图 6　$LiCo_{0.3}Ni_{0.7}O_2$ 的充放电曲线

Fig.6　Charge-discharge curves of the sample $LiCo_{0.3}Ni_{0.7}O_2$ (commercially purchased)

体制备的样品充放电曲线重现性和比容量均好于市售的球形 $Ni(OH)_2$ 前驱体制备的样品,表明该材料的电化学循环性能更佳。

再结合表 1、表 3 可见,随着镍前驱体 $Ni(OH)_2$ 的密度的增大及比表面积的减小, 合成出的目标正极材料(018)峰与(110)峰分裂程度降低,特征峰 $I_{(003)}$ 和 $I_{(104)}$强度比值 R 减小,产物中非化学计量和阳离子混排现象可能加剧,电化学性能也逐渐变差,表明前驱体 $Ni(OH)_2$ 的形貌、结晶形态对目标正极材料的性能有极大的影响。仔细对比图 1(a)与图 1(b)可发现,本自制前驱体氢氧化镍晶体表面蓬松,并由许多微小呈枝晶网络状排列的亚晶晶粒组成,在 $Ni(OH)_2$ 晶体表层产生高度发育的孔隙,这种结构决定了颗粒有发达的比表面积。在用类溶胶-浸渍法进行锂源与镍前驱体互混时,$Ni(OH)_2$ 亚晶晶粒细小、高孔隙率和呈枝晶网络状的定向生长结构有利于原材料的均匀混合, 形成类溶胶体系; 且在高温煅烧时,这种结构的 $Ni(OH)_2$ 有利于反应物离子间的扩散和传质, 促进固相合成反应在较低温度较短时间内进行完全,产物结晶较完善,并在一定程度上可抑制非化学计量比产物和阳离子混排的产生, 使目标正极材料的电化学性能得以提高。而外购的高密度球形 $Ni(OH)_2$ 颗粒致密,表面光滑,在用类溶胶-浸渍法进行锂源与镍前驱体互混时, 不易达到充分混合均匀,故在高温合成时须高温长时间煅烧,且易生成非计量比产物,使目标正极材料的电化学性能下降。

3　结　论

前驱体 $Ni(OH)_2$ 的结构、形貌、结晶形态对目标正极材料的结构与电化学性能有重要影响。表面蓬松,比表面积高和密度低,呈枝晶网络状排列的镍前驱体 $Ni(OH)_2$ 化学活性高,由其制得的目标正极材料 $LiCo_{0.3}Ni_{0.7}O_2$,可在一定程度上抑制非化学计量比产物和阳离子混排的产生,具有较理想的层状结构;表现出较好的电化学性能, 其首次放电容量可达 175 $mAh\cdot g^{-1}$,在 40 次循环后,容量保持率达 94.8%,电化学性能明显优于由市售镍前驱体在相同的条件下制备的目标正极材料。

参考文献:

[1] Decheng L, Yuki S K, Masaya K, et al. *J. Power Sources*, **2005**, **1148**:85~89

[2] Belharouak I, Sun Y K, Liu J, et al. *J. Power Sources*, **2003**, **123**:247~252

[3] Johnson C S, Kropf A. *J. Electrochimica Acta*, **2002**,**47**:3187~3194

[4] Biamchi V, Bach S, Bekhomme C. *Electrochimica Acta*, **2001**, **46**(3):999~1011

[5] Fang H S, Wang Z X, Li X H, et al. *J. Power Sources*, **2006**, **153**:174~180

[6] Fey G T K, Subramanian V. *Solid State Ionics*, **2002**,**152~153**:83~90

[7] Chen Y, Wang G X, Konstantinokv K, et al. *J. Power Source*, **2003**,**119~121**:184~188

[8] Subramanian V, Fey G T K. *Solid State Ionics*, **2002**,**148**:351~358

[9] Kim W S, Chung K I, Choi Y K. *J. Power Source*, **2003**,**115**:101~109

[10]Fey G T K, Muralidharan P, Lu C Z, et al. *Solid State Ionics*, **2005**,**176**:2759~2767

[11]ZHONG Hui(钟　辉), XU Hui(许　惠). *Zhongguo Youse Jingshu Xuebao*(*Chinese J. Nonfer. Mat.*), **2004**,(2):157~161

[12]ZHONG Hui(钟　辉), XU Hui(许　惠). *Huaxue Xuebao* (*Acta Chimica Sinica*), **2004**,**62**(12):1123~1127

[13]Delmas C. *J. Power Source*, **1997**,**68**:120~125

[14]Peres J P, Delmas C, Rougier T, et al. *J. Electrochem. Solids*, **1996**,**57**(6~8):1057~1060