

锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 的合成与性能

张 钰 粟 智* 潘 会

(新疆师范大学化学化工学院, 乌鲁木齐 830054)

摘要: 采用高温固相法制备了锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 。采用 X 射线衍射(XRD)、傅里叶红外光谱(FTIR)、扫描电子显微镜(SEM)对材料的结构及表面形貌进行分析。通过恒电流充放电以及循环伏安法进行了电化学性能测试。测试结果表明, 充放电电压在 3~4.5 V 之间, 在 0.2C 倍率下首次放电比容量达到 $159.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 经 50 次循环充放电后放电容量为 $142.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 表现出良好的电化学性能。

关键词: 高温固相法; 锂离子电池; 正极材料; 电化学性能

中图分类号: O646.21

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)09-1827-04

DOI: 10.11862/CJIC.2015.250

Synthesis and Performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ Composite Material for Lithium Ion Batteries

ZHANG Yu SU Zhi* PAN Hui

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China)

Abstract: $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ compositions were synthesized by high temperature solid-state method. The crystal structures and surface morphology of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ powders were characterized by X-ray diffractometry(XRD), fourier transform infrared spectrometer (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). The electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ were examined by charge-discharge tests and cyclic voltammetry. The results showed that the material delivered the initial discharge capacity of $159.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ with the voltage range 3~4.5 V and 0.2C rate, and it retained $142.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ discharge capacity after 50 cycles.

Key words: high temperature solid-state method; lithium ion batteries; composite material; electrochemical properties

0 引言

锂离子电池由于其工作电压高、比容量大、稳定性好、循环寿命长、安全性好、绿色无污染和工作温度范围宽等优点而被广泛地应用到手机、笔记本电脑、电动车等便携式电子设备中, 同时也成为了大型动力电源及混合型动力电源的首要研究目标^[1-2]。2001 年, 日本研究者 Ohzuku^[3]首次报道了层状结构的三元 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料, 其综合

了 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 三者的优点, 同时在一定程度上克服了单一材料的缺点, 具有比容量高、安全性好、价格低廉、循环稳定性好等优点, 成为近几年材料研究工作者的研究热点, 被认为是最具潜力的正极材料之一^[4-6]。但研究发现, 该材料易产生“阳离子混排”现象、大电流放电性能较低、过渡金属溶出等。常用的解决办法是利用 Mg、Al、Fe、Ti 等元素进行参杂替代或采用表面包覆的手段, 稳定结构, 减少正极材料与电解液的接触面积, 有效抑制电解液

收稿日期: 2015-05-25。收修改稿日期: 2015-07-20。

国家自然科学基金(No.21061015)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: suzhixj@sina.com

在活性材料表面的分解,提高材料的循环稳定性^[7]。采用 Al 元素替代三元材料中的 Mn 元素,能够有效解决 Mn 易溶出的问题^[8],其中 Al^{3+} 不具有电化学活性,限制了锂离子的脱出量,抑制了材料在循环过程中的相变,而未脱出的锂离子可以维持层状结构的稳定性,达到提高容量保持率的目的^[9]。本文采用高温固相法,合成了电化学性能优异的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 锂离子正极材料。

1 实验部分

1.1 材料的制备

按照化学计量比分别称取分析纯的醋酸锂、醋酸镍、醋酸钴及氢氧化铝,将其置于玛瑙研钵中,研磨均匀后放入刚玉坩埚中,置于马弗炉中,在 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 空气气氛中预烧 6 h,待其温度降至室温后,得到 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 的前驱体,将前驱体在玛瑙研钵中再次研磨均匀,再放入刚玉坩埚中并置于马弗炉中,空气气氛下,不同温度条件下煅烧 12 h,自然冷却至室温后,得到目标产物 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 。

1.2 材料的表征

采用德国布鲁克公司生产的 Bruker D2 型 X-射线粉末衍射仪对样品进行物相分析,测试条件是 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.154\text{ }18\text{ nm}$) 辐射源,石墨单色检测器,管电压 30 kV ,管电流 10 mA ,衍射角 2θ 范围 $10^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 。

红外光谱表征通过傅里叶红外光谱仪 (FTIR, Bruker TENSOR 27) 测试,测试条件:KBr (上海化学试剂厂 SP),扫描范围为 $400\sim 4\text{ }000\text{ cm}^{-1}$ 。

采用扫描电子显微镜 (Carl Zeiss, LEO-1430VP, Germany) 对样品形貌进行了观察。实验时,将少量样品粘附在导电铜胶布上,样品表面经离子溅射仪喷金处理,送进样品室,抽真空后,以不同的放大倍率观察样品的颗粒大小、形状和分布。

1.3 电池的组装与测试

将所得的样品材料与正极导电粘合浆以 1:1 的比例混合,以去离子水为分散剂并充分搅拌成均匀的浆料,均匀地涂布在铝箔上,室温下自然晾干,切割成直径为 10 mm 的圆片,在真空干燥箱中 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 12 h,得到所需的正极极片。以锂片作为负极, $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{DEC}$ (质量比为 1:1:1) 为电解液,聚丙烯多孔膜为隔膜,在真空手套操作箱中组装成纽扣电池,将电池静置 24 h 后,在 LandCT2001A 电池测试系统上进行比容量和循环

性能测试。测试温度为室温 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$,充放电压为 $3.0\sim 4.5\text{ V}$ 。循环伏安实验采用 LK2005A 型电化学工作站进行测试,扫描速度为 $0.1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 的结构与形貌

图 1 是不同温度条件下煅烧 12 h 得到的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 的 XRD 衍射图,其特征峰的数目、位置都与标准卡片 (PDF#50-0653) 相匹配,具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构,属六方晶系, $R3m$ 空间群,无杂峰。一般而言, (006) 峰与 (102) 峰, (108) 峰与 (110) 峰的裂分程度是用来表征材料层状二维结构的有序度^[10]。从图中可知随着温度的升高,样品的衍射峰强度越大,结晶性越好。并且 (006) 峰与 (102) 峰, (108) 峰与 (110) 峰裂分明显,表明该正极材料形成了较好的层状结构。对于具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构的六方晶系正极材料, (003) 峰与 (104) 峰的强度比值为 $R(I_{003}/I_{104}=R)$,当 $R>1.2$ 时,比值越大说明材料的阳离子混排程度越小^[11-12]。通过计算,得知 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下该材料的 R 值分别为 1.338、1.243、1.414、1.539,均大于 1.2,说明阳离子混排程度较小,但 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下得到的样品,衍射峰强度较小, (006) 峰与 (102) 峰, (108) 峰与 (110) 峰未裂分,说明合成温度较低,样品没有反应完全,且结晶度差。

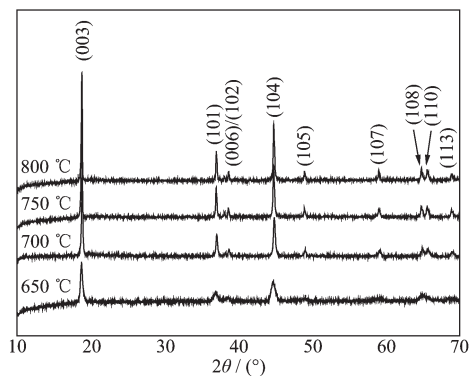


图 1 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 在不同温度下的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of as-prepared sample $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ at different reaction temperature

图 2 是 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下煅烧 12 h 得到的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 的红外吸收图谱。其中, 536 和 582 cm^{-1} 处 2 个较强的峰分别是 Ni-O 和 Co-O 的伸缩振动峰。 $1\text{ }384\text{ cm}^{-1}$ 处有一弱的峰,此峰是反应过程中残留的少量 C=C 键的伸缩振动峰^[13]。 910 cm^{-1} 处

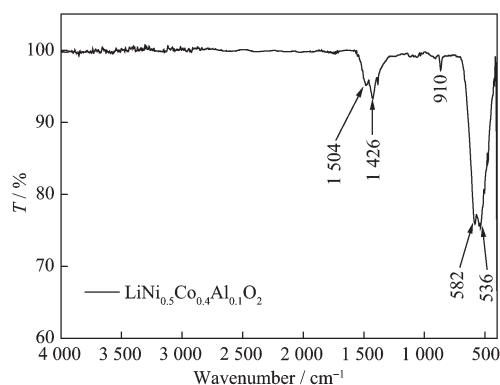
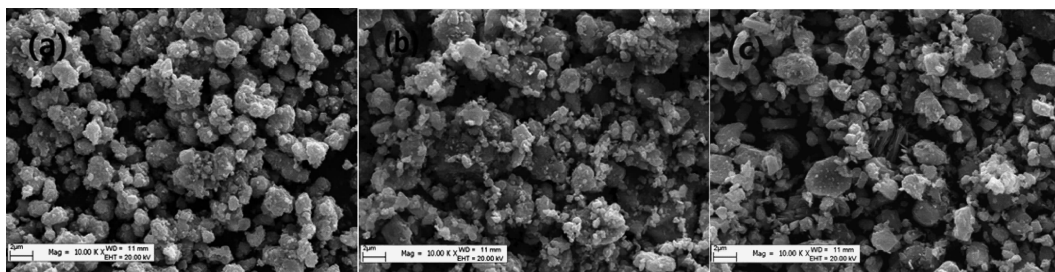
图2 700 °C条件下 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 的红外吸收图谱

Fig.2 Infrared absorption spectrum of the material $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ under the condition of 700 °C

较为尖锐的峰为 Al-O 键的伸缩振动峰^[14]。1 426 和 1 504 cm^{-1} 两处峰为 Li_2CO_3 中 C-O 键的对称与非对称伸缩振动峰。原因是样品长期暴露在空气中,吸附空气中的 CO_2 和 H_2O 生成 H_2CO_3 , 并夺取材料表面晶格中的 Li^+ 生成了 Li_2CO_3 ^[15]。

图3 是不同温度条件下合成 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 的扫描电镜图。图中(a)、(b)、(c)分别为 700、750、800 °C 条件下合成的复合材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 的扫描电镜图。由图可知 700 °C 条件下制备的材料是粒径分布为 1~2 μm 较为均匀的片状颗粒, 随着温度的升高, 材料的粒径逐渐增大, 且均匀性变差。



(a) 700 °C, (b) 750 °C, (c) 800 °C

图3 不同温度条件下得到 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 的扫描电镜图

Fig.3 SEM images of the as-prepared material at different reaction temperature

2.2 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 的电化学性能

图4 是不同温度条件下煅烧 12 h 得到的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 首周的充放电曲线图。该材料无明显充放电平台。700、750、800 °C 条件下煅烧 12 h 得到的样品的首周充电比容量分别为 212.7、216.4、229.2 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 放电比容量分别为 159.9、160.6、171.6 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 库仑效率分别为 75.2%、74.2%、75%。由此可以看出随着煅烧温度的升高, 样品的首

周充放电比容量逐渐增大。图5 是不同温度条件下煅烧 12 h 得到的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 前 50 周放电循环寿命图。700、750、800 °C 条件下煅烧 12 h 得到的材料, 经充放电循环至第 50 周时, 其放电比容量分别为 142.6、123.3、70.7 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。从而可以得知, 煅烧温度为 700 °C 时, 材料经充放电循环 50 周后可保持初始容量的 89%, 而煅烧温度为 750、800 °C 时,

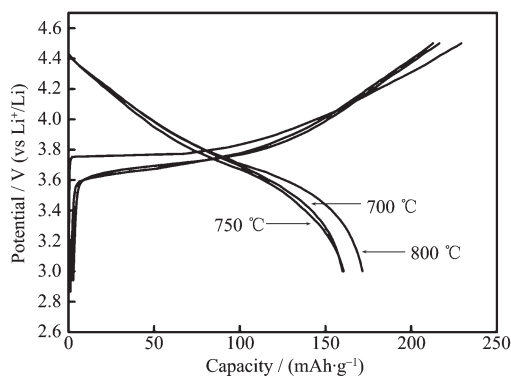


图4 不同温度条件下样品首周的充放电曲线图

Fig.4 First charge-discharge curves of the as-prepared sample at different reaction temperature

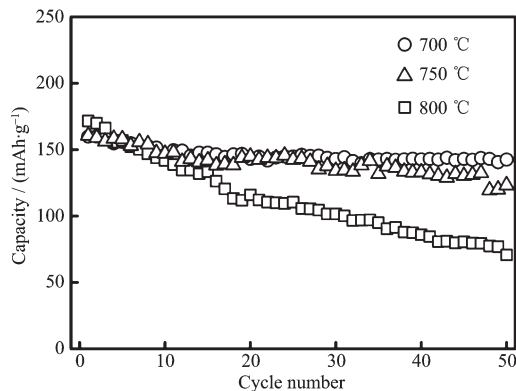


图5 不同温度条件下样品的 50 周放电循环寿命图

Fig.5 50 cycles performance of as-prepared sample at different reaction temperature

其充放电循环 50 周后分别可保持初始容量的 77% 和 41%。随着煅烧温度的升高,其循环稳定性及容量保持率逐渐降低。其中,700 °C 条件下得到的材料具有较高的容量和首周库伦效率,以及最优异的循环稳定性,表现出综合的良好的电化学性能。

2.3 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 的循环伏安分析

图 6 显示了 700 °C 条件下煅烧 12 h 得到的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 的循环伏安曲线图。由图可知,第 1 周阳极氧化过程中,在 3.9 V 左右出现一个较宽的氧化峰,说明大多数锂离子在阳极活性物质中能够脱出,而阴极还原过程中,在 3.65 V 左右有一个较小的还原峰,说明锂离子在该材料中的可逆嵌入量较少,首周的库伦效率较低。第 2 周、第 3 周阳极氧化过程中,氧化峰基本重合且向左移动,氧化与还原电位差减小,两周的氧化还原峰面积基本相等,说明材料的可逆性增强,与该材料的充放电行为一致。

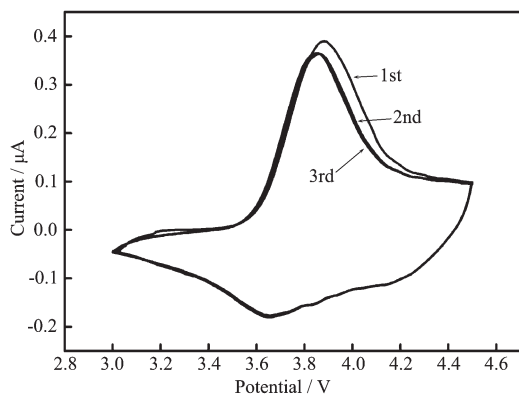


图 6 700 °C 条件下样品的循环伏安曲线图

Fig.6 CV curves of the as-prepared sample under the condition of 700 °C

3 结 论

采用高温固相法制备 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$, 设备要求低,工艺流程简单,易操作,生产效率高,易实现工业化生产。以 450 °C 条件下预烧 6 h,650、700、750、800 °C 不同温度条件下煅烧 12 h, 其中 700、750、800 °C 条件下煅烧能够得到纯相的正极材料

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$, 且结晶性较好。其中 700 °C 条件下得到的材料粒径较小,且均匀性好,容量高,循环稳定性好,具有最好的电化学性能。充放电电压区间为 3~4.5 V,充放电倍率为 0.2 C,其首周的放电比容量为 159.9 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,充放电循环 50 周后,放电比容量为 142.6 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,保持初始容量的 89%,表现出优异的循环稳定性。

参考文献:

- [1] Tarascon J M, Armand M. *Nature*, **2001**,**414**(6861):359-367
- [2] Diouf B, Pode R. *Renewable Energy*, **2015**,**76**:375-380
- [3] Ohzuku T, Makimura Y. *Chem. Lett.*, **2001**,**30**(7):642-643
- [4] He Y S, Ma Z F, Liao X Z, et al. *J. Power Sources*, **2007**, **163**(2):1053-1058
- [5] ZHU Yong-Jun(朱永军), LI Hai-Xin(李海新), WANG Zhi-Xing(王志兴), et al. *Chinese J. Nonferrous Met.*(中国有色金属学报), **2006**,**16**(12):2110-2113
- [6] Li J, He X, Fan M, et al. *Ionics*, **2006**,**12**(1):77-80
- [7] CHENG Xue-Lian(成雪莲), WANG Jin(王瑾), WANG Zi-Gang(王子港), et al. *J. Funct. Mater.*(功能材料), **2010**,**41**(5):581-584
- [8] TAN Long(谭龙), LIU Hao-Wen(刘浩文). *Chem. World*(化学世界), **2010**,**2**:122-125
- [9] WU Bin(伍斌). *Thesis for the Master of Central South University*(中南大学硕士论文). **2011**.
- [10] Kostecki R, McLarnon F. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2004**,**7**(10):A380-A383
- [11] LI Xiao-Wei(李晓伟), LIN Ying-Bin(林应斌), LIN Ying(林莹) et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011**,**27**(4):643-648
- [12] BAO Li-Ying(包丽颖), CHE Hui-Quan(车辉泉), HU Dao-Zhong(胡道中), et al. *Chin. Sci. Bull.*(科学通报), **2013**,**58**(19):1809-1816
- [13] LIAO Li(廖力). *Thesis for the Master of Xiangtan University*(湘潭大学硕士论文). **2006**.
- [14] Song S W, Zhuang G V, Ross P N. *J. Electrochem. Soc.*, **2004**,**151**(8):A1162-A1167
- [15] LIU Wan-Min(刘万民). *Thesis for Doctorate of Central South University*(中南大学硕士论文). **2012**.