

锂离子电池正极材料锂镍钴氧化物的研究^{*}

桂阳海¹, 赵恒勤^{2,3}, 胡国荣³

(1. 华中科技大学材料科学与工程学院, 武汉, 430074 2. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 郑州, 450006 3. 中南大学冶金科学与工程系, 长沙, 410083)

摘要 采用共沉淀法合成了镍钴氧化物前驱体, 再与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 固相混合, 在氧气氛下高温焙烧合成锂离子电池正极材料锂镍钴氧化物 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$, 对所得化合物进行了合成条件及电化学性能的研究, 同时也进行了相关的 XRD、SEM、CV 表征研究。得到的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 化合物性能比较优良, 其首次充电比容量可达 $157.6 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 放电比容量达 $142.8 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。

关键词 锂离子电池 正极材料 锂镍钴氧化物 共沉淀法 合成 电化学性能

中图分类号 TM911.11 **文献标识码** B **文章编号** 1001-0076(2004)06-0034-05

Study on cathode material $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ for lithium-ion battery

GUI Yang-hai, ZHAO Hen-qin, HU Guo-rong

(Department of Material Science and Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract : The co-precipitation technology was employed to synthesize the precursor of Ni and Co oxides. With the precursor mixed with $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in solid state then sintered in O_2 atmosphere, Li-Ni-Co-O oxides can be obtained as cathode material for lithium-ion battery. Experiments of synthesis condition and electrochemistry performance as well as characteristics of XRD, SEM, CV for Li-Ni-Co-O oxides were carried out. The obtained compound $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ exhibited a good performance whose initial charge/discharge specific capacity reached $157.6 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ and $142.8 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ respectively.

Key words : lithium-ion battery ; cathode material ; Li-Ni-Co-O oxides ; co-precipitation ; synthesis ; electrochemistry performance

锂离子电池是20世纪90年代发展起来的新一代二次电池。锂离子电池的负极通常为石墨或焦炭, 正极材料则为可以提供锂源的 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 和 LiV_3O_8 等。目前, LiCoO_2 已经商品化, 但是钴的资源少, 价格高, 而最具有吸引力的 LiNiO_2 则因为其制备条件十分苛刻, 研究进展极其缓慢。由于 LiCoO_2 、 LiNiO_2 均为层状结构, 其空间组群均为 $R-3m$, 并且 Co 与 Ni 在元素周期表中为相邻元素, 有许多类似性。因此有许多人研究了

$\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$ 固熔体^[1~7], 其中固相法研究最多, 但固相混合原材料是很不充分的, 且合成具有化学计量比的锂镍钴氧化物比较困难^[8]。

本研究采用共沉淀法合成了前驱体 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{OH})_2$, 再将前驱体与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 固相混合, 高温焙烧合成锂离子电池正极材料——锂镍钴氧化物 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$, 并对该材料进行了相关的性能表征研究。

* 收稿日期 2004-06-01 修回日期 2004-09-20

作者简介: 桂阳海(1975-), 男, 河南省固始人, 博士研究生, 现主要研究方向为电子材料。

1 试 验

1.1 正极材料的制备及物理表征

将不溶性钴盐、镍盐在乙酸中完全溶解后,边搅拌边加入氨水,温度控制在 30 ~ 70℃ 之间。直到变成透明溶液为止,然后滴加 NaOH 溶液使之形成单一相的氢氧化物共沉淀,离心分离,干燥后与一定量的 LiOH · H₂O 混合,在一定温度、一定气氛中灼烧,合成出 LiNi_{0.5}Co_{0.5}O₂ 活性物质。

所得样品用 X 射线衍射仪(XRD,日本理学 D/Max - 2500,CuKα)进行物相分析,用扫描电子显微镜(SEM, Scanning Electron Microscopy, KYKY - 2800)观测其形貌。

1.2 电化学性能测试

在传统的试验模拟电池中进行电性能测试。混合物配比为 正极材料 85%,乙炔黑 9%,分散聚四氟乙烯 6%,以丙酮作分散剂,调和成膏状,裁样,以金属锂片为负极,celgard2400 微孔聚丙烯膜为隔膜,1 mol/L LiPF₆ - EC + DMC + DEC (1 : 1 : 1) 为电解液,在充满高纯氩气的干燥手套箱中装配成模拟电池。在 Land BTI - 10 蓝电电池测试仪上测试电池比容量及循环性。将过筛后的样品掺入适量导电剂乙炔黑,于手套箱中制成微电极,两电极微电池用 Model270 Potentiostat/Galvanostat (EG&G Princeton Applied Research) 进行循环伏安(CV)测试。微电极装置见图 1。

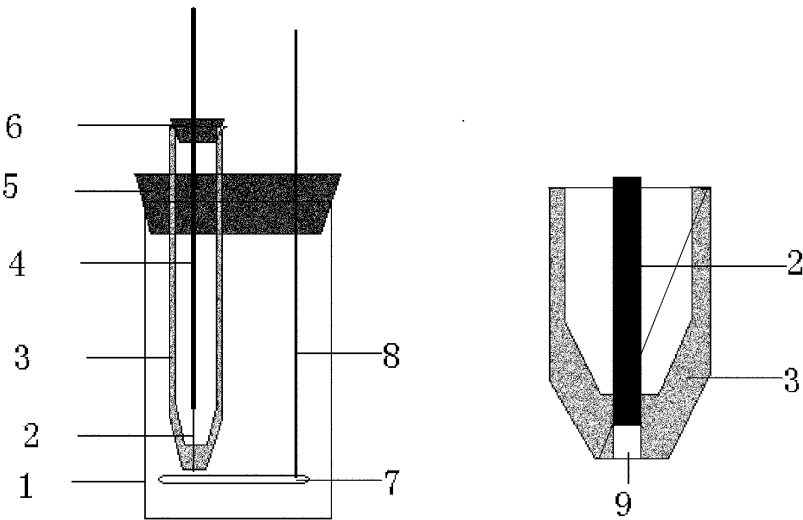


图 1 粉末微电极循环伏安测试装置图

1—玻璃容器 2—铂丝 3—玻璃管 4—工作电极引线导电细铜丝 5—橡胶塞 6—AB 胶密封 7—锂片 8—辅助电极及参比电极引线导电粗铜丝 9—粉末试样。

2 结果及讨论

2.1 保温时间对材料结构的影响

根据各合成产物的 XRD 数据和六方晶系面间距与晶面指数、晶胞参数的关系：

$$1/d_{hkl}^2 = 4(h^2 + k^2 + hk)/3a^2 + l^2/c^2$$

利用最小二乘法^[9] 计算出了不同保温时间下合成

产物的晶格参数(见表 1)。

表 1 不同时间烧结产物的晶格参数

t/h	a(10 ⁻¹ nm)	c(10 ⁻¹ nm)	V(10 ⁻³ nm ³)
8	2.845	14.133	99.091
12	2.847	14.184	99.290
16	2.860	14.253	100.960

由表 1 和图 2 可见,各衍射曲线均无杂峰且随着保温时间的延长,a、c、V 值增大,晶型趋向完整。

(003) 晶面略向低角度方向偏移,各峰的强度也略有增强,层状结构趋于更加完美。这是因为,随着合成时间的增加,晶块尺寸的变大,局部应力的消除使得晶体结构更加完美,合成产物的衍射峰也变大。从外观上看,随着保温时间的延长,产物的颜色也有所变化,反应时间短时呈蓝黑色,时间越长,颜色越浅。

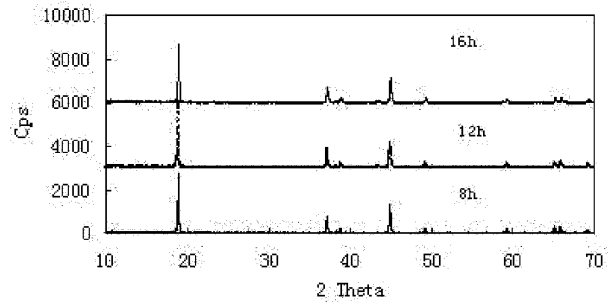


图2 不同保温时间下合成产物的 XRD 图

2.2 保温时间对合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 充放电比容量的影响

对于不同保温时间的样品,我们所测的首次电池比容量值如表 2 所示。

表 2 保温时间对材料首次充放电性能的影响

保温时间	充电 (mA · h/g)	放电 (mA · h/g)	效率 (%)
8 h	141.3248	118.5764	83.90
12 h	157.6872	142.8167	90.56
16 h	164.8491	108.4927	65.81

从表 2 可以看出,合成材料的保温时间对作为二次电池正极材料的比容量影响很大,保温时间较长、较短都会使材料的首次充放电效率变小。随着保温时间的延长,材料的充电比容量是呈上升趋势的,但保温时间为 8 h、16 h 的合成材料的放电比容量都很低,只有保温时间为 12 h 的合成材料表现出较好的充放电效率。

2.3 电镜扫描 (SEM)

图 3 中的 a、b、c 所示分别为保温时间为 8 h、12 h 和 16 h 的 SEM 图。由图可见,各图中的微粒尺寸均在 10 μm 以下,图 a 中颗粒大小不均一,图 b 中的微粒尺寸较均一,c 图中的微粒有明显团聚现象,并且在大颗粒的表面附着了很多“麻点”小颗粒。这

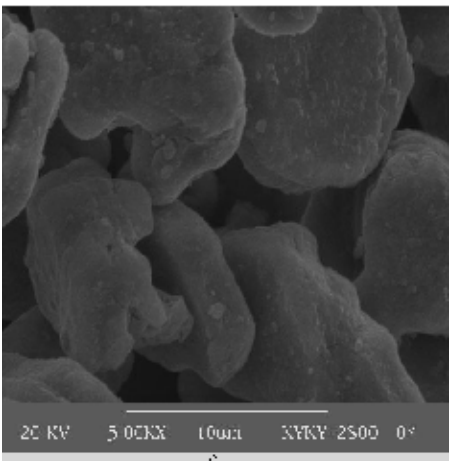
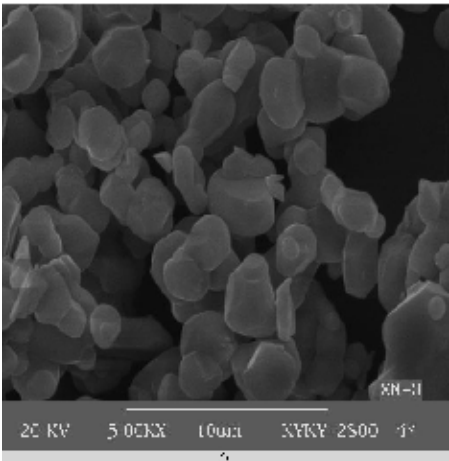
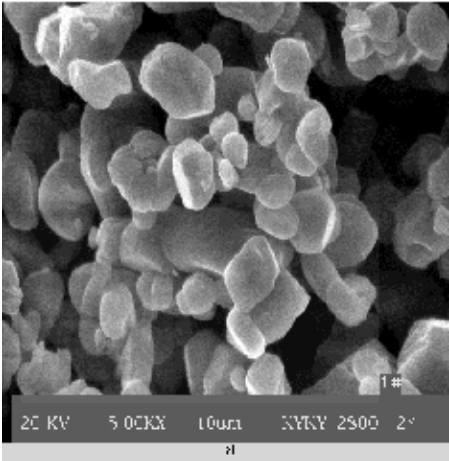


图3 不同保温时间所得样品的 SEM 图

可能是由于保温时间的延长使晶粒结晶度增加的缘故。a 图中保温时间较短,各晶粒生长速度不一致,

导致在这段保温时间内,颗粒的生长大小差别较大;随着保温时间的延长,晶粒生长速度趋于一致,或者说晶粒间发生重组,致使粒径比较均一。再延长时间颗粒就开始发生团聚,待保温时间增加到16 h后,这些较均一的颗粒就普遍长大了。但一些无法团聚的颗粒就因周围的颗粒长大而自身又变得更小了,这种附着的小颗粒将对材料的充放电效率有很大的影响。

2.4 不同电压窗口的循环伏安(Cyclic Voltammogram, CV)分析充放电性能

我们采用锂片作对电极和参考电极,在不同的扫描电压范围内慢速(扫描速率为0.1 mV/s)扫描。得到图4的循环伏安曲线。图4显示,正向扫描时为锂离子从正极材料脱出的过程,发生了锂离子向Li的还原过程,在电压向负向扫描时发生了锂离子向正极嵌入的过程,即发生了锂向锂离子转化的过程。在正向扫描电压大于4.2 V后,其正向扫描曲线即对应于正极材料的脱锂过程曲线上比负向扫描时多出了两个小峰,这种在锂离子脱嵌过程中不可逆的峰将可能影响材料的电池容量及循环性能。我们将在随后的电池容量测试过程中验证这种影响。在电池的充放电制度中,我们以750℃保温时间为12 h的样品为例,充电终止电压和恒压充电电压分别为4.2 V、4.35 V,其首次充放电容量曲线如图5所示。

从图5可以看出,合成的电池材料在不同的充放电电压窗口下的首次充放电容量有很大区别,在3.0~4.35 V间充放电时,首次充电比容量可达170.6723 mA·h/g,比终止电压为4.2 V的157.6872 mA·h/g要高,但首次放电比容量却急剧下降,仅仅只有106.6740 mA·h/g,首次充放电效率仅仅为62%。而在3.0~4.2 V间的首次充放电曲线中放电容量可达142.8167 mA·h/g,充放电效率可达90%。造成这种不可逆容量损失的原因在图4中的CV图上也有所显示,考虑到终止电压在4.35 V以下时,电解液的分解可能性比较小,那么造成这种损失只可能是类似LiNiO₂晶体的转变,在4.2 V之前发生了立方相(H₁)向单斜相(M)转变,在4.2 V以后又发生了单斜相(M)向立方相(H₂)的转变。因此,我们认为发生这种比容量的不可逆损失是由于第二次单斜相(M)向立方相(H₂)的不可逆转变所引起的。

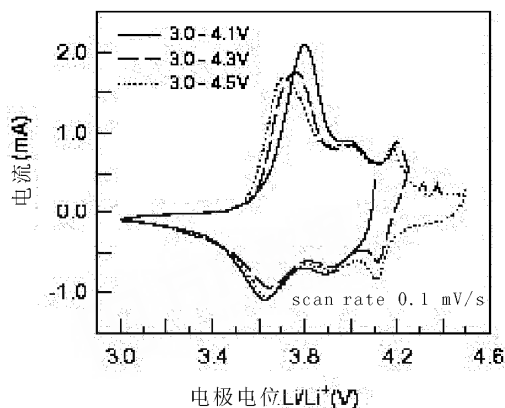


图4 不同扫描电压窗口下的循环伏安曲线

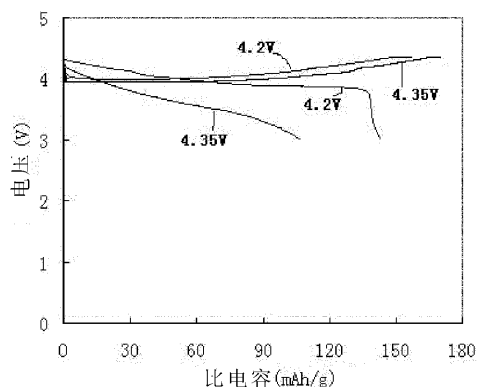


图5 不同充电终止电压对电池材料首次容量的影响

3 结论

(1) 本试验采用共沉淀法合成了沉淀前驱体,并用LiOH·H₂O为锂源,所用原料的合成过程不会有碳或氮的氧化物产生,即不会对环境造成污染,是一种绿色制备过程;

(2) 用共沉淀法在氧气中保温12 h合成锂镍钴氧化物LiNi_{0.5}Co_{0.5}O₂较为合适,合成的LiNi_{0.5}Co_{0.5}O₂具有较好的形貌和微观结构;

(3) 通过在不同电压窗口的充放电循环伏安曲线分析,得出充电终止电压不应超过4.2 V,这也从另一个侧面解释了含镍材料往往在较高终止电压下为什么放不出本应该放出的能量;

(4) 正极材料LiNi_{0.5}Co_{0.5}O₂的首次充放电比容量分别可达157.6 mA·h/g和142.8 mA·h/g。

参考文献:

- [1] LIU Ren-min (刘人敏), LUO Jiang-shan (罗江山), WU Guo-liang (吴国良). 锂离子电池用活性正极材料

- LiCo_{0.5}Ni_{0.5}O₂ 的研究[J]. Chinese Journal of Power Sources (电源技术), 1998, 22(3): 104-106.
- [2] GUO Ming-feng (郭鸣凤), YE Jing-cai (叶劲草), ZHANG Hong-you (张洪有). 锂离子电池用正极材料 LiCo_{1-x}Ni_xO₂ 的研究[J]. Chinese Journal of Power Sources (电源技术), 1999, 23(suppl): 47-48.
- [3] L. El-Farh, M. Massot, M. Lemal & C. Julien. Physical properties and electrochemical features of lithium nickel-cobalt oxide cathode materials prepared at moderate temperature[J]. Electroceramics. 1999, 3(4): 425-432.
- [4] L. A. Monoton, M. Abbate, and J. M. Rosolen. Electronic structure of transition metal ion in deintercalated and reintercalated LiCo_{0.5}Ni_{0.5}O₂ [J]. Electrochemical Society. 2000, 147(5): 1651-1657.
- [5] ZOU Zhen-guang (邹正光), MAI Li-qiang (麦立强), CHEN Han-yuan (陈寒元). 锂离子电池正极材料 LiNi_{1-x}Co_{1-x}O₂ 的合成[J]. Battery Bimonthly (电池), 2001, 31(3): 116-118.
- [6] LI Yang-xing (李阳兴), WAN Chun-rong (万春荣), JIANG Chang-yin (姜长印). 锂离子电池用正极材料 Li_xCo_{0.8}Ni_{0.2}O₂ [J]. Journal of Functional Materials (功能材料), 2001, 32(1): 59-61.
- [7] B. V. R Chowdari, G. V Subba Rao, S. Y Chow. Cathodic behavior of (Co, Ti, Mg)-doped LiNiO₂ [J]. Solid State Ionics, 2001, 140: 55-62.
- [8] G. X. Wang, S. Zhong, D. H. Bradhurst, et al. Synthesis and characterization of LiNiO₂ compounds as cathodes for rechargeable lithium batteries [J]. Journal of Power Sources, 1998, 76: 141-146.
- [9] Yun Sung Lee, Yang Kook Sun, Kee Suk Nahm. Synthesis and characterization of LiNiO₂ cathode material prepared by an adipic acid-assisted sol-gel method for lithium secondary batteries [J]. Solid State Ionics, 1999, 118: 159-168.
- [10] 李树棠. 晶体 X 射线衍射学基础[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1996, 5.

欢迎订阅 2005 年《中国非金属矿工业导刊》

全国性非金属矿行业期刊,《中国科学引文数据库》来源期刊,中国学术期刊综合评价数据库统计源期刊,中国期刊全文数据库全文收录期刊,中国核心期刊数据库全文收录期刊。国内外公开发刊,国际标准刊号 ISSN1007-9386;国内统一刊号 CN11-3924/TD。全国各地邮局订阅,邮发代号 82-319。订户可通过当地邮局订阅或直接向本刊编辑部订阅。

本刊为双月刊,逢双月 25 日出版,大 16 开,每期正文 64 页,约 13 万字,平装胶订。每期定价 8 元,全年 48 元。本刊兼营广告业务,广告经营许可证:京东工商广字第 0016 号。

主办单位:中国非金属矿工业(集团)总公司、中国建筑材料工业地质勘查中心、中国非金属矿工业协会。主要内容:主要报道我国非金属矿行业产业政策、行业发展及动态、非金属矿产应用与开发、矿产品加工与利用、矿产资源、选矿工艺与技术、加工设备、测试技术、环境保护与评价、市场信息及动态、企业管理与企业介绍。本刊融政策、技术、信息于一体,内容丰富、信息量大。

读者对象:从事建材、非金属矿及其相关行业的生产、科研、设计、设备制造单位、管理部门及大专院校的科研人员、生产技术人员、管理人员等。

地址:北京市西直门内北顺城街 11 号 邮编:100035;电话/传真:010-62259367;广告联系:13901215508;Http://LGFK.chinajournal.net.cn E-mail:LGFK@chinajournal.net.cn

欢迎订阅 2005 年《非金属矿》

《非金属矿》杂志(国际标准大 16 开),是 1978 年创刊的、国内外公开发行的全国性建材技术期刊之一。主要报导国内外非金属矿以及建材原料矿产等开发利用、制品、选矿深加工、采矿以及当前行业管理、设备研制、市场等方面的有关论文、科技成果、生产经验、综合评述等;辟有试验研究、开发应用、选矿与深加工、采矿、各地非金属矿、环境保护、设备仪表、摩擦阻材料、国内外信息及动态等专栏。

《非金属矿》刊发的论文为美国 SCI 和 CA、日本《科技文献速报》、俄罗斯《文摘》等国际知名检索刊物收录,海外发行包括美、英、日、俄、德、芬等国及港台地区。

本刊承接国内外广告业务。

本刊主要面向非金属矿及有关的生、设计、科研、机关、院校、基建、地质勘探及乡镇企业等单位,读者对象为科技人员、领导干部、院校师生和企业管理工作者。本刊为双月刊,邮发代号 28-84。可直接向当地邮局订阅。如邮局订阅不便,亦可向本刊编辑部订购。每册 10 元(含邮资 2.00 元),全年订价 60.00 元。本刊已出版各期尚有部分余额。

编辑部地址:苏州市三香路 999 号,苏州非金属矿工业设计研究院内。邮编:215004。电话:(0512) 68265454 转 2306。传真:(0512) 68284597。开户银行:江苏省苏州市交行彩虹分理处 账号:604-90149001601 开户名称:苏州非金属矿工业设计研究院。亦可信汇函购。汇款时请注明期刊用款。