

LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ 材料的制备及其电化学性能研究

王 新¹, 陈 忠¹, 廖代伟²

(1. 厦门大学物理系, 厦门大学物理与机电工程学院, 福建 厦门 316005;
2. 厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 316005)

摘要: 成功采用掺杂和改变前驱体两种方式同时对传统 LiNiO₂ 正极材料合成进行改进, 即用掺杂 10%wtCo 的 β-NiOOH 作为前驱体, 和 LiOH·H₂O 在空气中进行固相烧结。通过正交方法优化合成 LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ 的最佳烧结温度为 600 °C, 烧结时间为 24 h; 此条件下材料首次充放电效率高达 86%, 20 次循环后可逆放电比容量为 167 mAh/g, 容量保持率高达 94%。

关键词: LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂; 钴掺杂; β-NiOOH; 合成; 结构; 电化学性能; 锂离子电池

中图分类号: TM912.9; TM2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1008-7923(2009)02-0113-05

Preparation of LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ material and study on its electrochemical performance

WANG Xin¹, CHEN Zhong¹, LIAO Dai-wei²

(1. Department of Physics, School of Physics and Mechanical & Electrical Engineering, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China; 2. State key Laboratory of Physical Chemistry on Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China)

Abstract: It is a success for using both doping and changing precursor to improve the traditional cathode material LiNiO₂ which is using 10%wt Co doped in the β-NiOOH as the precursor, then solid-phase Sintering with LiOH·H₂O in the air. By orthogonal methods we optimize the best sintering temperature is 600 °C and sintering time is 24 h for synthesis of the LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂; Under these conditions, the first charge and discharge efficiency can be as high as 86%, discharge capacity is to be 167 mAh/g after 20 cycles reversible, and the capacity rates can maintain as high as 94%.

Key words: LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂; Co-doping; β-NiOOH; synthesis; structure; electrochemical performance; Li-ion battery

目前, LiCoO₂ 是商品化锂离子电池主要的正极材料之一。LiCoO₂ 的循环性能优良, 合成容易, 但钴

资源少, 价格高, 对环境污染大, 其理论容量可高达 274 mAh/g, 实际容量仅为 120~140 mAh/g^[1]。LiNiO₂ 是目前研究的可替代 LiCoO₂ 的各种正极材料中容量最高的、价格便宜、原料适应性广和对环境污染较小的材料, 但其热稳定性差, 使用中可逆比容量易急

收稿日期: 2008-09-18

作者简介: 王 新(1981-), 男, 湖北省人, 硕士, 助理工程师。

Biography: WANG Xin(1981-), male, assistant engineer, master.

剧下降^[2],且制备 LiNiO₂ 通常使用 Ni(OH)₂ 作为前驱体,制备条件需在高温(>800 °C)氧气下进行,存在设备要求高、烧结时间长、能耗大成本高等缺点。由于 Ni 和 Co 均为 B 族元素,Co 和 Ni 几乎可以以任意比例混合并保持 LiNiO₂ 材料的 α-NaFeO₂ 层状结构,故采用 Co 代替 LiNiO₂ 中的部分 Ni 合成复合氧化物 LiNi_{1-y}Co_yO₂ 固溶体,可以降低材料成本,同时产品具有两者的优点^[3];而且,采用 β-NiOOH 取代 Ni(OH)₂ 作为前驱体,制备所要求的合成设备简便,产品成本低廉,性能优良且易于商品化。因此,本文作者采用掺杂 10%wtCo 的 β-NiOOH 作为前驱体,直接用 Ni³⁺ 和 LiOH 进行固相烧结,解决了 Ni²⁺ 难于氧化为 Ni³⁺、高温 800 °C 以上 LiNiO₂ 易发生相变和分解反应等问题,实现了在空气条件下合成 LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ 的工艺条件。

1 实验部分

1.1 LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ 正极材料的制备

前驱体 β-Ni_{0.9}Co_{0.1}OOH 的制备:将掺杂 10% wtCo 的 Ni(OH)₂ 分散后加入至 1.0~2.0 mol/L 的 KOH 溶液中,加入氧化剂 K₂S₂O₈,按照氧化剂与氢氧化镍质量比为 1:2 $m(\text{氧化剂}):m(\text{氢氧化镍})$ 1:4 配比。对混合物强力搅拌,控制反应温度为 60 °C,6 h 后,将黑色的反应产物再次用蒸馏水洗涤多次,直到用 BaCl₂ 溶液检测不出 SO₄²⁻ 为止,过滤,70 °C 下真空烘干 10 h,制备出前驱体 β-Ni_{0.9}Co_{0.1}OOH。

LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ 正极材料的制备:将前驱体 β-Ni_{0.9}Co_{0.1}OOH 和 LiOH·H₂O 按照 1:1.1(物质的量)的比例混合后,放入行星磨机中均匀分散;把混合物放进自制的模具中,在一定压力下压成薄片;最后将薄片材料于一定温度和反应时间下进行固相烧结,得最终产物,烧结过程中采用空气气氛和程序升温法。

1.2 正极的制备

按 85:10:50:100 的质量比称取正极活性材料、导电剂乙炔黑、黏结剂 PVDF 和溶剂 NMP,其中 PVDF 预先用 NMP 溶解成 1:10 的溶液;然后在 80 °C 水浴或油浴中磁力搅拌 12 h,形成黏稠的透明溶胶;继续搅拌,直至搅拌子转不动,形成玻璃状透明凝胶;剪取直径为 1.5 cm 的小圆铝片(扣式电池使用),用砂纸粗糙化,依次在 0.1 mol/L NaOH、0.1 mol/L H₂C₂O₄ 中超声波清洗 10 min,取出干燥,称重待用;用小玻璃棒或手术刀将浆液涂覆在处理后的铝片上,涂覆量

约为 5~10 mg,膜面尽量平整,纹理尽量一致;涂膜后的电极片在红外灯下预干燥后,送往鼓风干燥箱中于 120 °C 下干燥 30 min,再趁热将电极片夹在两片光滑的工具钢垫片之间,在油压机上用 16 MPa 压力压片成型。

1.3 电池的组装

在电极材料的电化学性能测试中,主要采用 CR2025 型扣式电池体系,电池的组装在充满 Ar 气的除氧除水手套箱(MBRAUN, LabMater100, Germany)中进行,通常手套箱中水份控制在 4×10⁻⁴% 以下。以自制的电极圆片为正极,相应大小的锂圆片(北京有色金属研究总院生产)为负极,Celgard2300 为隔膜,1 mol/L LiPF₆/(EC/DMC)(体积比 1:1)(德国 Merck 公司生产)为电解液。

1.4 样品表征

XRD 测试采用荷兰 Philips Panalytical X'pert 多晶粉末衍射仪(Cu 靶,40 kV,30 mA)进行,扫描步长为 0.008 °,每步停留时间为 5 s,扫描范围 10°—85°。SEM 测试采用英国 Oxford Instrument 公司生产的 LEO 1530 型场发射电子显微镜

1.5 电化学性能测试

充放电实验在广州擎天实业有限公司(广州电器科学研究所)生产的 BS-9300 系列二次电池性能检测装置系统中进行。采用恒电流方式对电池进行充放电。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 是前驱体以 100 °C 为递增间隔,分别于 400 °C、500 °C、600 °C、700 °C、800 °C,在空气中焙烧 24 h 后所得到样品的 XRD 谱图。从图中可以明显看出,不同温度下的样品均具有空间群为 R-3m 的 α-NaFeO₂ 型结构。研究表明,可以从 XRD 谱图特征谱峰(003)/(104)的强度比 $R=I_{003}/I_{104}$ 和两对分裂峰(006)/(102)、(108)/(110)的分裂程度等来分析材料的结构特性:(003)谱峰反映的是六方层状岩盐结构,而(104)谱峰反映的是六方层状岩盐结构和立方岩盐结构的总和,两者峰强比的变化可对应于 c/a 比的变化,因此通过比较两者的峰强比可以评价材料的层状特性,比值越大,层状特性越明显,有序程度越高,越有利于 Li⁺ 的电化学脱出与嵌入^[4]。从图 1 可以发现,400 °C 和 500 °C 时的(003) 衍射峰不够尖锐,比(104)的峰

强度还小, 这表明该粉体晶格的发育以及层状结构的形成尚不完善, 晶格间存在一定应力^[5]。温度升高 $\geq 600\text{ }^\circ\text{C}$ 后, (003) 衍射峰突出, 但温度在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 两对分裂峰(006)/(102) 和(108)/(110) 显得相对较为明显, 此时 $R_{600\text{ }^\circ\text{C}}$ 值也略大于 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时的 R 值。原因可能在于以掺 Co 的 $\beta\text{-NiOOH}$ 作为前驱体于空气中焙烧, 若温度过高, 样品发生不完全可逆相变, 晶体开始从六方相向立方相转变。

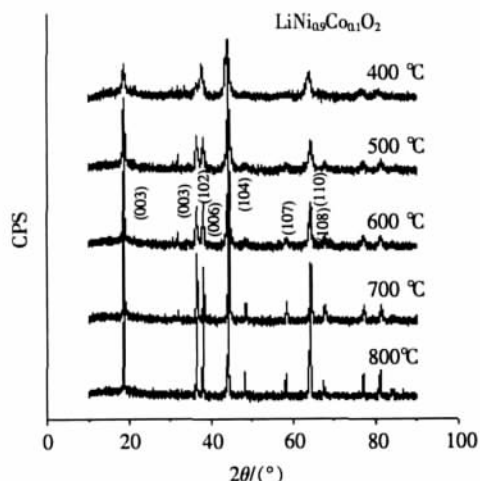


图 1 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 样品不同温度焙烧 24 h 后的 XRD 谱图
Fig.1 XRD spectra of $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ samples after calcinating for 24 h at different temperatures

图 2 是 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 前驱物晶体以 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 为递增间隔, 分别在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 空气中焙烧 24 h 后所得到样品的 XRD 谱图。从图 2 可以发现, $650\text{ }^\circ\text{C}$ 时, (101) 衍射峰表现过于突出, 使得(006)/(102) 分裂峰相对不够明显, 说明存在离子混排形成的立方结构^[6]。 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时, (003) 衍射峰相对最小。可见焙烧温度为 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, R 值最大, 晶体层状特性最明显, 有序程度最高, 反应条件最优。

图 3 是 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 前驱物晶体进一步以 12 h 为递增间隔, 分别在 12 h、24 h、36 h、48 h 于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下空气中焙烧后所得到样品的 XRD 谱图。从图 3 可以发现, 随着焙烧时间增加, 峰强也随之增加。其中不同时间焙烧样品的面间距如表 1 所示。

结合图 3 和表 1 可见, 焙烧时间超过 24 h 后, 晶体结构几乎相似, 只是有略微差别而已。相对而言, 在 24 h 时, d 值最大, 晶体尺寸最大, 层状结构的结晶程度最好, 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最大。综合而言, 焙烧时间

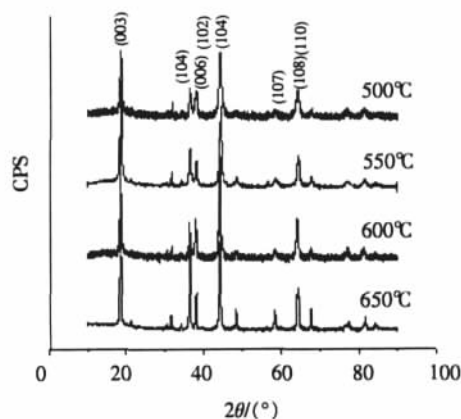


图 2 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 样品不同温度焙烧 24 h 后的 XRD 谱图
Fig.2 XRD spectra of $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ samples after calcinating for 24 h at different temperatures

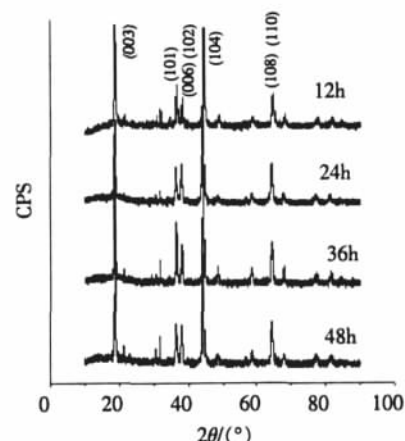


图 3 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 样品 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧不同时间后的 XRD 谱图
Fig.3 XRD spectra of $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ samples calcinated at $600\text{ }^\circ\text{C}$ for different times

表 1 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 样品 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧不同时间后的晶格面间距
Table 1 Lattice plane distance of $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ samples calcinated at $600\text{ }^\circ\text{C}$ for different times

焙烧时间 /h	晶格面(hkl)间距, d/nm				
	(003)	(101)	(006)	(104)	(110)
12	0.4688	0.2470	0.2346	0.2034	0.1440
24	0.4744	0.2467	0.2366	0.2048	0.1448
36	0.4741	0.2460	0.2359	0.2043	0.1444
48	0.4742	0.2465	0.2362	0.2046	0.1447
LiCoO_2 ^[7] (美国标准)	0.4680	0.2400	-	0.2001	0.1424
LiNiO_2 ^[7] (美国标准)	0.4720	0.2450	-	0.2040	0.1444

为 24 h 时, 为最佳条件。

2.2 SEM 分析

图 4 中 a、b、c 分别是 LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ 晶体于 400 °C、600 °C、800 °C 空气中焙烧 24 h 后所得样品的 SEM 图。由图可见,晶体在 400 °C 下比较松散地堆积在一起;温度升高到 600 °C 后,晶型呈很好的球形结构,晶粒轮廓清晰,表面不存在杂相;当达到 800 °C 时,有团聚现象发生。这说明随着焙烧温度的升高, LiOH 和前驱体 β-Ni_{0.9}Co_{0.1}OOH 相互融合,晶粒逐渐长大,晶型也逐渐发生变化。其中表面呈球形表明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,又能保持较好的循环稳定性^[8]。

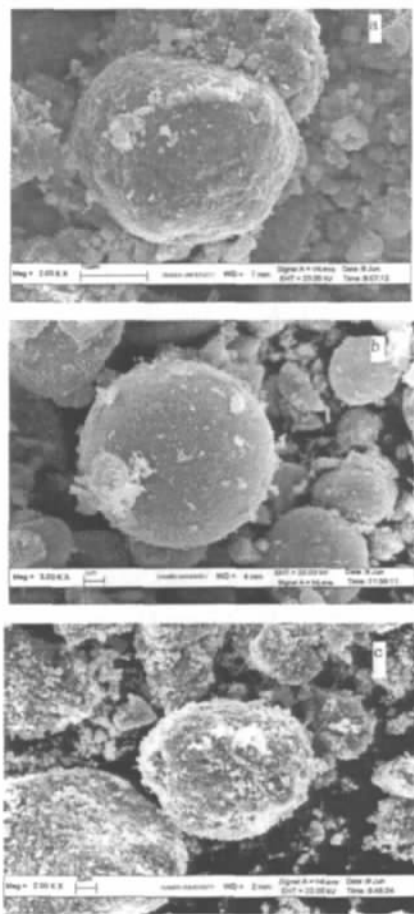


图 4 LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ 样品在 400 °C(a)、600 °C(b)、800 °C(c) 焙烧 24 h 后的 SEM 谱图
Fig.4 SEM images of LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ samples calcinated at 400 °C(a), 600 °C(b), 800 °C(c), respectively for 24h

图 5 是前驱体 β-Ni_{0.9}Co_{0.1}OOH 于 600 °C, 空气中焙烧 24 h 后所得到样品的 SEM 图。对比图形 LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ 晶体可以发现, β-Ni_{0.9}Co_{0.1}OOH 颗粒呈球

形,粒径在 20 μm 左右,这种结构具有很大的比表面积和很高的反应活性。LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ 晶体颗粒表面形貌清晰,颗粒尺寸均匀,粒度在 15 μm 左右,晶体仍为球形结构,和前驱体保持一致。这表明:Li⁺很容易在 β-Ni_{0.9}Co_{0.1}OOH 均匀扩散,不引起外表形貌的变化。同时与前驱体 β-Ni_{0.9}Co_{0.1}OOH 相比, LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ 粒径变小。这是由于热处理过程中,球形颗粒流动性好,球体体积收缩,晶粒堆积变的严实,因此,用这种高密度的球形 LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ 晶体做正极材料,可以增大锂离子电池中正极材料的填充量,有利于显著提升电池的能量密度,提高电池的反应活性^[9]。

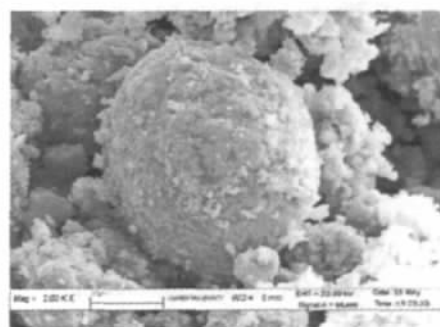


图 5 前驱体 β-Ni_{0.9}Co_{0.1}OOH 样品 600 °C 焙烧 24 h 后的 SEM 谱图
Fig.5 SEM image of β-Ni_{0.9}Co_{0.1}OOH sample calcinated at 600 °C for 24h

2.3 LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ 正极材料的电化学性能

为了考察材料的电化学性能,将该材料制备的锂离子电池采用恒电流进行充放电,充放电电流为 20 mA/g, 充电终止电压为 4.3 V, 放电终止电压为 3.0 V。图 6 为 LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ 样品的首次充放电曲线。

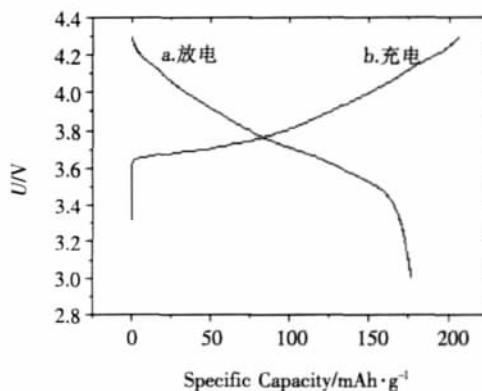


图 6 LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ 样品的首次充放电曲线
Fig.6 The first charge/discharge curves of LiNi_{0.9}Co_{0.1}O₂ sample

由图 6 可见,样品曲线光滑,表明在充、放电压范围内,材料未发生明显相变,且具有较高的可逆容量。其中材料的首次放电比容量为 177 mAh/g,首次充电比容量为 206 mAh/g,首次充放电效率高达 86%。

图 7 为 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 样品的充放电循环性能图。图中曲线表现相当平缓,下降趋势很不明显,表明材料具有优良的充放电性能,其首次可逆放电容量高达 177 mAh/g,20 次循环后可逆放电容量为 167 mAh/g,容量仅衰减了 10 mAh/g,容量保持率高达 94%。

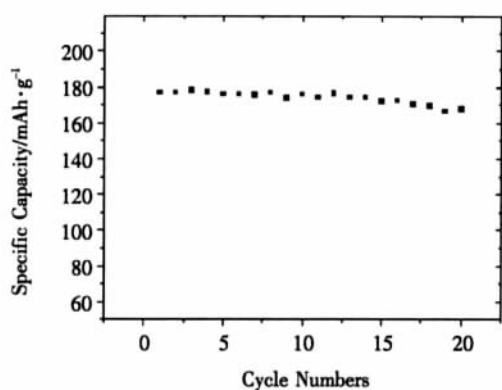


图 7 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 样品的充放电循环性能
Fig.7 The cyclic performance of $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ sample

上述材料良好的电化学性能表明:在 LiNiO_2 中掺入少量 Co 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。原因在于适当加入 Co 元素后,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;同时采用 $\beta\text{-NiOOH}$ 作为前驱体,即直接用 Ni^{3+} 和氢氧化锂进行固相烧结,避免了从 Ni^{2+} 氧化到 Ni^{3+} 存在较大的势垒而氧化难于完全,且无需氧气高温($>800\text{ }^\circ\text{C}$)的苛刻烧结条件,有利于工业化生产。

3 小结

a. 成功地采用掺杂和改变前驱体两种方式同时对传统的 LiNiO_2 正极材料进行改进,即采用掺杂 10%Co 的 $\beta\text{-NiOOH}$ 作为前驱体,和 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 在空气中进行固相烧结。

b. 通过正交方法优化出在空气条件下合成 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 的最佳烧结温度为 $600\text{ }^\circ\text{C}$, 烧结时间为 24 h; 此条件下材料首次放电比容量为 177 mAh/g,首次充电比容量为 206 mAh/g,首次充放电效率高达 86%,20 次循环后可逆放电比容量为 167 mAh/g,容量保持率高达 94%,说明采用掺杂 10%Co 后的 $\beta\text{-NiOOH}$ 作为前驱体对于材料保持良好的电化学性能和工业化生产有着重要的作用。

参考文献:

- [1] Koksang R, Barker J, Shi H, et al. Cathode materials for lithium rocking chair batteries [J]. Solid State Ionics, 1996, 84: 1-21.
- [2] 郭炳焜. 化学电源-电源原理及制造技术[M]. 长沙:中南工业大学出版社, 2000.
- [3] Caurant D, Baffler N, Caria B, et al. Synthesis by a soft chemistry route and characterization of $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) cathode materials [J]. Solid State Ionics, 1996, 91: 45-54.
- [4] Ohzukum T, Ueda A, Nagayama M. Electrochemical impedance spectroscopy of lithium-titanium disulfide rechargeable cells [J]. Electrochem Soc, 1993, 140: 1862-1870.
- [5] 刘景, 温兆银, 顾中华, 等. $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的络合法合成及其电化学性能研究 [J]. 电化学, 2003, 9(1): 76-81.
- [6] Nag has h A R, J Y Lee. Recent advances in lithium ion battery [J]. Electrochimica Acta, 2001, 46: 941.
- [7] 刘人敏, 罗江山. 锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 的研究 [J]. 电源技术, 1998, (3): 104-114.
- [8] 黄元乔, 郭文勇, 李道聪, 等. 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 [J]. 无机化学学报, 2005, 21(5): 736-742.
- [9] 应皆荣, 万春荣, 姜长印. 以球形 $\alpha\text{-Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 制备锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ [J]. 无机材料学报, 2001, 16(5): 821-826.

● 碳性铁壳电池、无汞碱性电池、MH-Ni 电池

浙江野马电池有限公司

野马电池

<http://www.mustangbattery.com>