

电解法制备锂离子电池正极材料 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$

夏小勇 魏进平 叶茂 阎杰* 卞锡奎

(南开大学新能源材料化学研究所 天津 300071)

摘要 以钴镍合金 $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}$ 、 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ 和 $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$ 为出发点, 通过电解合金得到前驱体 $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}(\text{OH})_2$, 然后以前驱体与锂盐混合, 烧结后得到正极材料 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 和 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 。对它们的合成条件、结构及电化学性能进行了研究。结果表明, 用该法制备的正极材料有较好的电化学性能, 尤其在 O_2 气氛中合成的锂离子正极材料具有良好的充放电容量和循环寿命。

关键词 锂离子电池, 正极材料, 电解, 合金

中图分类号: O646.5; TM912.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2003)10-0928-04

锂离子电池因具有高电压, 高比能量, 低自放电率, 循环寿命长和无记忆效应等特点而成为一种具有发展前途的二次电池。锂离子电池正极材料主要有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 构型的 LiCoO_2 、 LiNiO_2 , 三维尖晶石型的 LiMn_2O_4 ^[1] 以及折叠构型的 LiMnO_2 。目前, 已经商业化生产的只有 LiCoO_2 。由于钴是稀缺资源, 使得锂电池的成本过高, 同时 LiCoO_2 的容量不是很理想。 LiNiO_2 价格相对便宜, 具有比 LiCoO_2 更高的容量。但在高温合成时, LiNiO_2 晶体中有部分不规则的 Ni^{2+} 在锂离子位置分布, 使其电化学性能下降, LiNiO_2 的循环性能不好。 LiNiO_2 的制备条件十分苛刻, 难以控制^[2~4]。同时, LiNiO_2 在充电时, 由于热量控制不易, $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ 可能释放出 O_2 与电解液反应而引起电池的安全问题。针对二者的优缺点, 人们提出用镍部分取代钴^[5,6], 以制备性能优越且生产成本低的锂离子正极材料 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ 。

本文尝试用电解合金法制备锂离子电池正极材料的前驱物, 然后再通过高温固相合成法制备 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.2, 0.5, 0.8$)。该方法主要优点是: 合成正极材料时, 不用价格昂贵的钴镍盐, 可以大大降低生产成本。另外, 该法所用的电解液可以循环使用, 不会污染环境, 是一种很有发展前途的合成方法。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

熔炼合金用纯度为 99.9% 的单质钴和镍, 所得合金以及前驱体 $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}(\text{OH})_2$ 和正极材料 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 。采用 D/max-2500 型 X 射线衍射仪(日本理学)进行结构分析, 测试条件: $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 石墨晶体单色器, 50 mV 管压, 150 mA 管流。用日立 S-3500N 型扫描电镜观察形貌。用 LAND 电池测试系统 CT2001 进行电池性能测试, 充放电电压为 3.0~4.2 V, 充放电速率为 0.2C。

1.2 合金制备与电解

按钴、镍原子计量比为 $n(\text{Co})/n(\text{Ni})$ 为 0.20、0.8、0.50、0.5、0.80、2 称取高纯钴、镍金属, 然后在高温电弧炉中进行反复熔炼, 以使钴镍共熔, 得到不同配比钴镍合金 $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$ 、 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ 、 $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}$ 。熔炼时, 先将电弧炉抽真空, 再充入高纯 Ar 气, 这样反复几次, 以除去电弧炉中的 O_2 气, 防止烧损合金。

将制备好的合金进行电解。将钴镍合金分别放在钛篮中, 以合金为阳极, 金属镍板为阴极, 在 NaCl 溶液的电解池中进行电解。电解时, 阴阳极之间距离为 5~10 cm, 电解电压 < 2 V。电解的产物为

$\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}(\text{OH})_2$ 沉淀, 洗净沉淀中的 Na^+ 和 Cl^- 后抽滤, 然后在 80°C 烘干, 得到前驱体 $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}(\text{OH})_2$ 。

1.3 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ 的制备

将烘干所得的前驱体与比理论值过量 10% 的 LiOH 混合磨匀, 然后在管式高温炉进行固相合成反应, 反应温度为 750°C , 反应时间为 12 h。待炉温降至室温时, 取出研磨过筛, 得到正极材料: $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 和 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 。

1.4 电池的制作

用所制正极材料 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 和 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 组装电池。分别按质量分数为 80%、15%、5% 称量以上正极材料、导电物乙炔黑以及粘结剂 PTFE, 加入无水乙醇混合均匀后压制成膜, 以此作为正极。以金属锂为负极, 聚丙烯薄膜为隔膜, 1 mol/L LiPF_6 的 EC+DEC 溶液为电解液, 在干燥手套箱里组装电池。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 是纯金属镍、钴及高温电弧炉熔炼后得到的合金 $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}$ 、 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ 和 $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$ 的 XRD 谱图。通过对照标准卡片可知, 图 1 谱线 *b* 为金属镍相, 在 $44.44^\circ (2\theta)$ 处的衍射峰的相对强度 I/I_0 为 100, 说明其 (111) 晶面形成完整, 并且, 谱图中没有出现杂峰, 说明金属钴已经与金属镍完全共熔。图 1 谱线 *c* 与图 1 谱线 *d* 都显示为金属钴的物相。从上面 3 个合金 XRD 谱图可以看出, 合金中的金属组成决定了合金的物相, 合金 XRD 谱图由其主含金属决定。

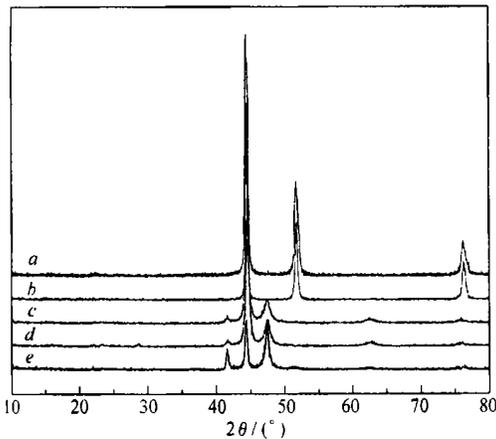


图 1 纯金属 Ni (a)、Co (e) 及合金 $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}$ (b)、 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ (c)、 $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$ (d) 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of (a) Ni, (e) Co, (b) $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}$, (c) $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ and (d) $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$

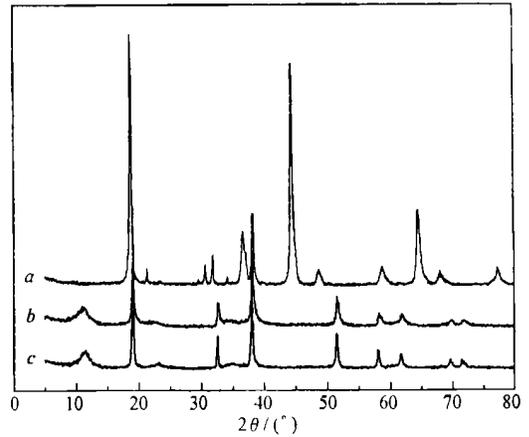


图 2 $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}(\text{OH})_2$ (a)、 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{OH})_2$ (b) 和 $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}(\text{OH})_2$ (c) 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of (a) $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}(\text{OH})_2$, (b) $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{OH})_2$ and (c) $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}(\text{OH})_2$

图 2 是电解合金 $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}$ 、 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ 和 $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$ 所得的前驱体 $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}(\text{OH})_2$ 的 XRD 谱图。图 2 谱线 *a* 为 $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}(\text{OH})_2$ 的衍射图, 从图可以看出为 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 衍射峰。在 $19.32^\circ (2\theta)$ 处的衍射最强, 说明 (001) 晶面形成完整, 图中没有出现单独的 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的衍射峰。图 2 谱线 *b* 与图 2 谱线 *c* 的衍射图显示为 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 相, 其特征衍射峰很明显。从以上结果可以看出, 通过电解合金, 能够得到相应的氢氧化物沉淀, 但其物相由主要成分的氢氧化物所决定。

图 3 是最终产物 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 的粉末 XRD 谱图。从图中可以看出, 粉末晶体结构均是六方晶系。图中没有出现杂峰, 并且尖峰强而锐, 表明所得产物结晶良好, 没有杂质。以 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ 为例, 图中 (003) 晶面 ($2\theta = 18.8^\circ$) 处的衍射峰相对强度最大, 与 (104) 晶面 ($2\theta = 44.84^\circ$) 衍射峰强度比 I_{003}/I_{104} 高达 1.7857, 同时 (003) 与 (006) 的 2 峰衍射强度比 I_{003}/I_{006} 达到 25, 由这些衍射信息可以判断, 合成的 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ 具有规整的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构⁹。

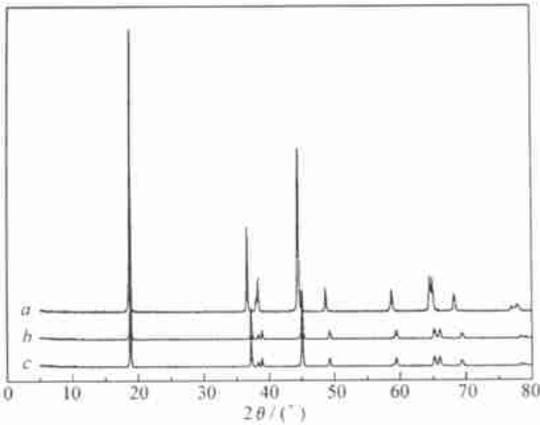


图3 正极材料 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ (a)、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ (b) 和 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ (c) 的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of (a) $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ 、(b) $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ and (c) $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$

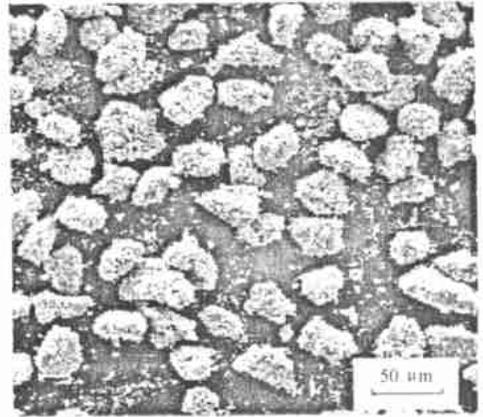


图4 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ 的 SEM 照片
Fig. 4 SEM micrograph of $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$

2.2 SEM 分析

图4是以 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ 的为例所作的粉末扫描电镜图。图中可见,颗粒基本呈椭圆形,颗粒径度分布均匀,粒径在 $20 \sim 30 \mu\text{m}$ 之间。由图还可以看出,颗粒的表面比较粗糙,这可以增大反应比表面,因而正极材料具有较高的反应活性。

2.3 充放电性能

2.3.1 正极材料充放电性能 表1是制得的正极材料充放电数据。

表1 正极材料循环性能测试结果

Table 1 Cycling behavior of three cathode materials

	$\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$			$\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$			$\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$		
	Charge/ ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	Discharge/ ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	Efficiency/ %	Charge/ ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	Discharge/ ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	Efficiency/ %	Charge/ ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	Discharge/ ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	Efficiency/ %
1st cycle	175	162	92.6	175.9	149.7	85.1	164.9	134.7	81.7
20th cycle	169	159	94.1	147.3	146.2	99.2	132.2	130.3	98.6
40th cycle	155	145	93.5	140.4	134.7	95.9	128.5	120.3	93.6

表中数据表明,由电解法制备正极材料具有较好的充放电容量及电化学循环性能。其中以 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ 的性能最为优越,首次充放电性能以及循环性能都较其它2种正极材料好。从表中数据还可以看出,在 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ 系列中,随着正极材料中镍的含量增加,正极材料的充放电容量也增加,而且,镍含量高的正极材料的循环性能也较镍含量低正极材料优异。

2.3.2 合成氛围对材料性能影响 在制备正极材料时,通 O_2 与否对材料的性能有较大的影响。图5是在不同反应氛围下烧结的 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ 的第1次充放电曲线。其中图5曲线a是在 O_2 气氛中进行固相合成所制备的正极材料充放电曲线。其首次充电容量为 $183 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,放电容量为 $168 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,充放电效率达到 91.8%。经 40 次充放电循环后充电容量为 $170 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,放电容量为 $164 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,其容量几乎保持稳定,没有明显的衰减,可见在 O_2 气氛下合成的 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ 具有良好的循环性

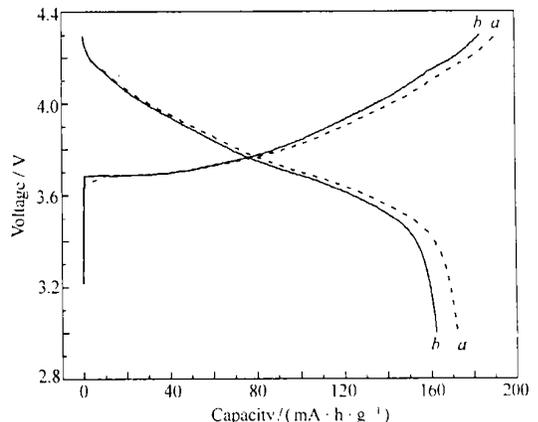


图5 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ 充放电容量曲线
Fig. 5 Charge-discharge curves for $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$
a. in oxygen; b. in air

能。

图 5 曲线 *b* 是在空气中合成的 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ 的充放电曲线。其首次充电容量为 $175 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 放电容量为 $162 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 充放电效率为 92.6%。经过 40 次充放电循环后, 充电容量为 $155 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 放电容量为 $145 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 容量衰减比较明显, 说明在空气中合成的 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ 循环性能较差。

从以上结果可以看出, 制备锂离子电池正极材料的反应气氛对电池材料的性能有较大的影响。在通 O_2 气的反应气氛下, 所制备的正极材料容量以及循环性能都较好。这主要是因为, 一般情况下 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 不会完全氧化为 Co^{3+} 和 Ni^{3+} , 该反应存在逆反应, 在高温下 Co^{3+} 和 Ni^{3+} 也会被还原为 Co^{2+} 和 Ni^{2+} , 很难得到化学计量的 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ 。但在通 O_2 气的条件下使 Co^{3+} 和 Ni^{3+} 还原为 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 的反应所需的温度提高^[7], 从而在一定程度上有效抑制该还原反应的发生, 有利于得到化学计量的 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$, 所制备的正极材料电化学性能也优越。

参 考 文 献

- 1 Koksang R, Barker J, Shi H, *et al.* *Solid State Ionics*[J], 1996, **84**: 1
- 2 Zhang Z, Fouchard D, Rea J R. *J Power Sources*[J], 1998, **70**: 16
- 3 Biesan P, Simon B, Peres J P, *et al.* *J Power Sources*[J], 1999, **81** ~ **82**: 906
- 4 Kweon H, Park D G. *Solid State Ionics*[J], 2000, **3**: 128
- 5 Jaephil Cho, Hyunsook Jung, Youngchul Park, *et al.* *J Electrochem Soc*[J], 2000, **147**(1): 15
- 6 Li W, Currie J C. *J Electrochem Soc*[J], 1997, **144**(8):
- 7 Choi Y M, Pyun Su-II, Moon S-In. *Solid State Ionics*[J], 1996, **89**: 43
- 8 Kanno R, Kubo H, Kawamoto Y, *et al.* *J Solid State Chem*[J], 1994, **110**: 216

Preparation of Cathode Materials $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$

($x=0.2, 0.5, 0.8$) for Lithium Ion Battery by Electrolysis

XIA Xiao-Yong, WEI Jin-Ping, YE Mao, YAN Jie^{*}, BIAN Xi-Kui

(*Institute of New Energy Material Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071*)

Abstract Cathode materials $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ and $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ were synthesized by heating mixtures of LiOH with corresponding precursors $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}(\text{OH})_2$, $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{OH})_2$ and $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}(\text{OH})_2$ obtained from the alloy $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}$, $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ and $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$ by electrolysis, respectively. The experiment results show that all the cathode materials have excellent electrochemical performance, especially those prepared in oxygen atmosphere have high charge-discharge capacity and good recycle property.

Keywords lithium ion battery, cathode material, electrolysis, alloy