

文章编号: 1006-3471 (2005) 01-0053-05

锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}(\text{TiMg})_{0.025}\text{O}_2$ 合成及表征

朱先军, 陈宏浩, 詹 晖, 杨代菱, 周运鸿*

(武汉大学化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430072)

摘要: 以 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 Ni_2O_3 、 Co_2O_3 、 TiO_2 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 为原料, 应用固相反应法合成 Co-TiMg 共掺杂的 LiNiO_2 化合物 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}(\text{TiMg})_{0.025}\text{O}_2$; TG-DTA、XRD、SEM 和电化学测试表明, 该材料首次放电容量达 182.7 mAh/g ($3.0 \sim 4.3 \text{ V}$, 18 mA/g), 10 次循环之后, 容量还有 175.5 mAh/g , 容量保持率为 96.2% ; 与未掺杂的 LiNiO_2 相比, 该材料显示出良好的循环性能, 是一种很有应用前景的锂电池正极材料。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}(\text{TiMg})_{0.025}\text{O}_2$; 共掺杂

中图分类号: O646.54, TM 911.1

文献标识码: A

锂离子电池性能特别是其循环寿命受正极材料的影响甚大. 对此, 研究者们就正极材料的合成、表征等方面开展了广泛的研究^[1~6]. LiNiO_2 是具有层状结构的过渡金属氧化物, 由于其资源丰富、价格低廉、且具有较高比容量等优点, 故被认为是最有希望成为替代商业化的 LiCoO_2 正极材料之一^[7]. 但 LiNiO_2 也存在一些缺点, 如: 具有电化学活性计量比的 LiNiO_2 合成非常困难; LiNiO_2 因结构不稳定导致容量衰减快; $\text{Ni}(\text{II})$ 和 $\text{Ni}(\text{III})$ 的不稳定性造成 LiNiO_2 的热稳定性差^[8].

虽然, 在 LiNiO_2 结构中掺入其它元素如 Co 、 Al 、 TiMg 和 Ga 等可使其性能得到改善, 但单一元素的掺杂往往不能满足要求^[9~14], 多元素共同掺杂的 LiNiO_2 , 才是最有希望的高效锂离子电池正极材料^[15~17].

本文合成了 Co 、 Ti 和 Mg 3 元素共同掺杂的 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}(\text{TiMg})_{0.025}\text{O}_2$ 化合物, 并研究其电化学性能.

1 实验

1.1 材料合成

将分析纯原料 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 Ni_2O_3 、 Co_2O_3 、 TiO_2

和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 按摩尔比为 $\text{LiNiCoTiMg} = 1.05 : 0.85 : 0.10 : 0.025 : 0.025$ 分别称量、混合、研磨、600℃ 预烧 6 h, 取出, 再仔细研磨、压片, 于氧气中 725℃ 焙烧 24 h 即得产物 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}(\text{TiMg})_{0.025}\text{O}_2$. 实验用管式炉为 SR100-500/11 (GERO Hochtemperatur Öfen GmbH D-75242 Neuhäusen, 德国).

1.2 材料表征

TG-DTA 分析用 WCA-1 热分析仪 (北京光学仪器厂), 实验条件: 室温至 1 000℃, 升温速率 10℃/min, 氧气流量 60 mL/min.

合成产物用 D/MAX-RB 型多晶转靶 X 射线粉末衍射仪 (Rigaku, 日本) 作结构表征, $\text{CuK}\alpha$ 辐射, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$, 管压 40 kV, 管流 50 mA.

由 STM-5610LV 型扫描隧道显微镜 (JEOL, 日本) 观测产物的颗粒形貌及其大小.

1.3 充放电测试

将活性物质、乙炔黑和聚四氟乙烯 (PTFE) 按质量比为 80 : 15 : 5 混合, 用异丙醇调浆, 碾压成膜, 然后压在不锈钢网上作为正极, 负极为金属锂

片,在充满氩气的 MECABOX80-1“S1”手套箱(瑞士产)中装配成 2016 型扣式电池,其水分和氧气体积分数均小于 5×10^{-6} ,隔膜为 Celgard 2300 聚丙烯微孔膜,电解液为 1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DEC}$ (Merck, Germany). 用充放电仪 (1 mA, 5 V) (武汉兰电)作恒电流充放电实验,电流 18 mA/g,电压 3.0~4.3 V.

2 结果与讨论

2.1 TG/DTA 分析

图 1 示出原料混合物的热重 (TG) ~ 差热 (DTA) 曲线. 图中显示, TG 曲线大致包含如下几个阶段: 1) 室温至 150 左右, 此阶段失重率 14% 左右, 主要是 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 失去结晶水, 这在 DTA 曲线 98 左右对应着一个强吸热峰; 2) 300~400, 失重率约 1%, 主要是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的分解, 并在 DTA 曲线 330 处出现一个较小的吸热峰; 3) 400~600, 失重率约 2%, 此过程中 LiOH 开始熔化, 对应的 DTA 曲线于 424 左右有一吸热峰, 紧接着是熔化后 LiOH 的分解, 且在 DTA 曲线 474 左右出现一个吸热峰; 4) 600~800 左右, 这是混合物中 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_2$ 和 Mg 盐混合物形成产物 $\text{Li}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.10}(\text{TMg})_{0.025}\text{O}_2$ 的过程, 此阶段失重率较小, DTA 曲线显示出微弱的吸热过程; 800 以后 TG 曲线上失重及在 DTA 曲线上表现的吸热现象应归结为形成的产物在高温下不稳定而分解失锂的过程.

据 TG-DTA 分析, 作者认为, 合成过程中, 若于

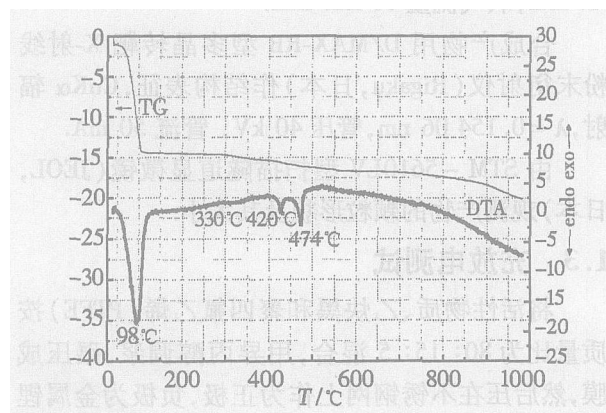


图 1 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 Ni_2O_3 、 Co_2O_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 TiO_2 原料混合物在氧气中的 TG-DTA 曲线

Fig 1 TG-DTA curves of the precursor under flowing oxygen

产物层状晶型开始形成的温度即 600 左右时, 增加一个预处理过程, 可使反应物混合更加充分、均匀, 然后再在 725 下焙烧、反应, 就可得到晶体结构更加完整的产物. 这一点从下面的 XRD 测试可以得到进一步证实.

2.2 XRD 分析

图 2 是该原料经过 600 预烧的样品和 725 焙烧 24 h 所得产物的 XRD 图谱. 由图可见, 预烧样品的谱线 (a) 除出现层状结构的衍射峰外, 还有杂相峰; 衍射峰的强度小, 而且较宽, $I_{003}/I_{004} < 1$, 说明此时层状结构不完整. 于 725 下焙烧生成的产物, 显示的各衍射峰也都较强, 且较尖锐 (谱线 b), 其中 $I_{003}/I_{004} > 1$; 006-012 和 018-110 两对衍射峰明显分开, 说明形成了较好的层状晶型. 与 LiNiO_2 的谱线 c 相比, $\text{Li}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.10}(\text{TMg})_{0.025}\text{O}_2$ 各衍射峰有向高衍射角方向移动的趋势. 据图 2 将谱线精化, 所得晶胞参数如表 1 所列.

从表 1 可见, 较之 LiNiO_2 , 共掺杂样品的晶胞体积减小, 结构畸变程度 c/a 增大. 说明其层状晶体结构更加完整, 有利于 Li^+ 在层间的脱嵌. 这可能是由于晶格中 Ti^{4+} 、 Mg^{2+} 和 Co^{3+} 与 Ni^{3+} 离子半径不同造成的.

图 3 是样品 $\text{Li}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.10}(\text{TMg})_{0.025}\text{O}_2$ 的 SEM 图. 由图可见, 样品的单个颗粒呈光滑的多面体, 平均直径约 300 nm. 由于高温固相反应的特点, 颗粒间发生了团聚现象.

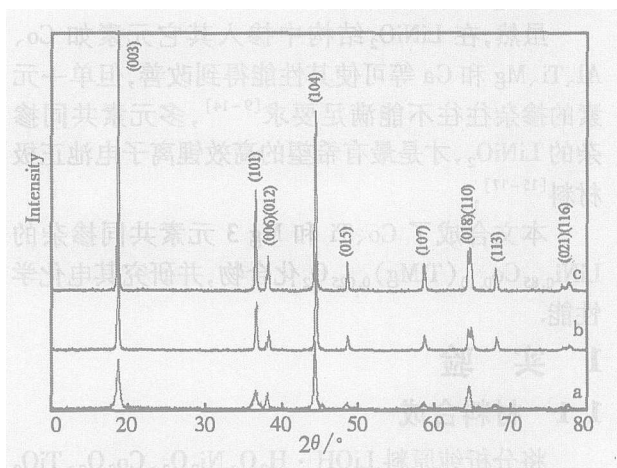


图 2 预烧样品 (a), 产物 $\text{Li}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.10}(\text{TMg})_{0.025}\text{O}_2$ (b) 和 LiNiO_2 (c) 的 XRD 图

Fig 2 XRD patterns of the precursor (a), $\text{Li}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.10}(\text{TMg})_{0.025}\text{O}_2$ (b) and LiNiO_2 (c)

表 1 $\text{LNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}(\text{TMg})_{0.025}\text{O}_2$ 和 LNiO_2 的晶胞参数
Tab 1 Crystal parameters for $\text{LNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}(\text{TMg})_{0.025}\text{O}_2$ and LNiO_2

Samples	a / nm	c / nm	c/a	V ×10 ³ / nm ³
$\text{LNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}(\text{TMg})_{0.025}\text{O}_2$	0.2873	1.4219	4.947	101.73
LNiO_2	0.2879	1.4203	4.934	101.95

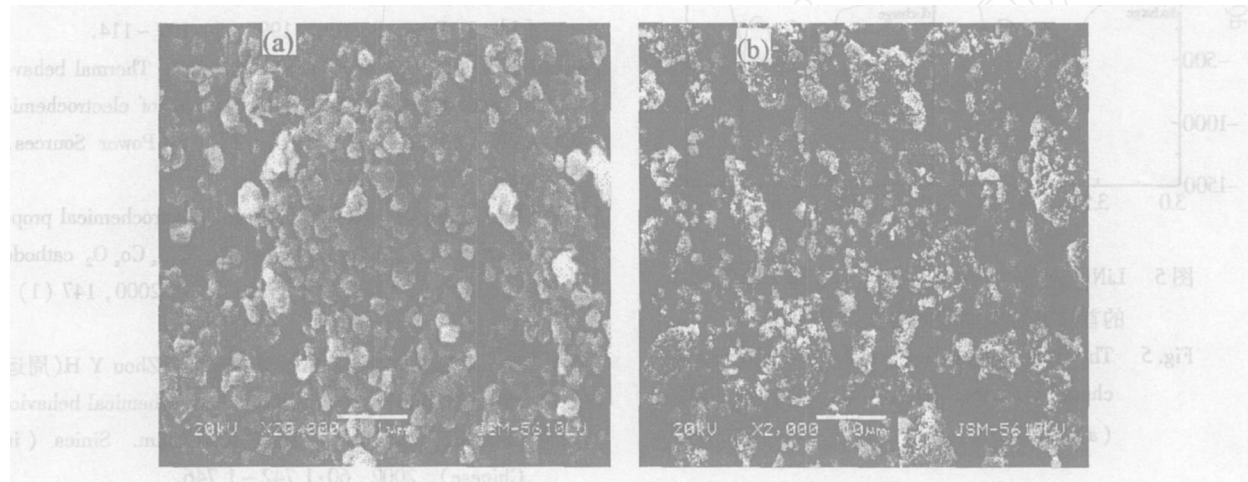


图 3 $\text{LNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}(\text{TMg})_{0.025}\text{O}_2$ 的 SEM 图 a)放大 20,000 倍, b) 放大 2,000 倍
Fig 3 SEM micrographs for $\text{LNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}(\text{TMg})_{0.025}\text{O}_2$ a) 20,000 K ×, b) 2,000 K ×

2 4 电化学性能

图 4 为产物 $\text{LNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}(\text{TMg})_{0.025}\text{O}_2$ 的放电循环性能变化曲线. 图中显示, $\text{LNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}(\text{TMg})_{0.025}\text{O}_2$ 的首次放电容量为 182.7 mAh/g, 经 10 次循环之后, 放电容量仅下降至 175.5 mAh/g, 容量保持率 96.2%. 而在同一实验条件下, LNiO_2 的首次放电容量为 180.7 mAh/g, 10 次循环后放电

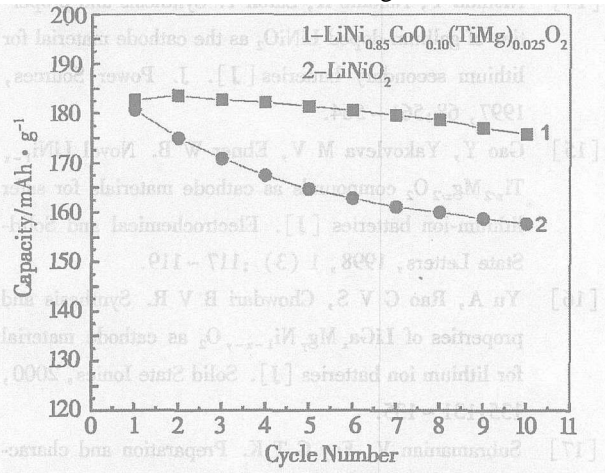


图 4 $\text{LNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}(\text{TMg})_{0.025}\text{O}_2$ 的循环性能实验
Fig 4 Cycling performance of $\text{LNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}(\text{TMg})_{0.025}\text{O}_2$

容量 157.7 mAh/g, 容量保持率仅 87.3%. 可见后者的循环性差, 容量衰减快. 本文以适量的 Co 和等量的 Ti 和 Mg 同时掺入 LNiO_2 , 在氧气气氛条件下合成的产物能使材料结构中的 Ni 保持 +3 价, 而具有不变价态的 Ti^{4+} 和 Mg^{2+} 则起着“骨架”的作用, 从而保证锂离子能够顺利脱嵌, 避免了充放电过程中材料的结构改变过大, 相应的循环性能也得到明显提高. 这一点还可以从图 5 $\text{LNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}(\text{TMg})_{0.025}\text{O}_2$ 和 LNiO_2 首次充放电曲线的容量微分曲线得到证实.

图 5 示出, LNiO_2 的容量微分曲线 (b) 出现许多尖锐且强度较大的峰, 这些峰代表两相或单相共存区, 曲线的平缓处对应于单相区. 充电过程中, LNiO_2 结构首先从菱面相 R1 (Rhombohedral) 变为单斜相 M (Monoclinic), 再由 M 转变为 R2, 最后由 R2 转变为 R3. 放电时, 以上结构的变化顺序相反. 若相变程度及不可逆性越大, 则锂离子脱嵌的不可逆性也越大, 最终导致材料的循环性变差. 但如于 LNiO_2 中掺入适量的 Co-TiMg, 则其容量微分曲线 (图 5a) 的峰强度明显下降, 说明材料的相变程度减弱, 或者说相变程度得到了较好的抑制, 因而掺

杂有利于保持材料的结构,增加循环性能. 相关研究仍在继续进行.

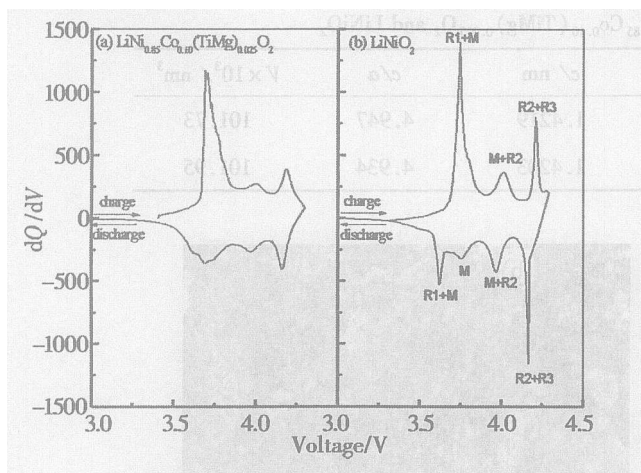


图 5 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}(\text{TMg})_{0.025}\text{O}_2$ (a)和 LiNiO_2 (b)的首次充放电曲线的容量微分曲线

Fig 5 The derivative dQ/dV for the first charge-discharge cycle of $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}(\text{TMg})_{0.025}\text{O}_2$ (a) and LiNiO_2 (b)

3 结 论

由固相反应法合成的 Co-TiMg共掺杂化合物 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}(\text{TMg})_{0.025}\text{O}_2$, 首次放电容量为 182.7 mAh/g, 10次循环之后, 放电容量为 175.5 mAh/g, 容量保持率为 96.2%. 适量的 Co-TiMg 掺入 LiNiO_2 能抑制充放电过程中材料的相变程度, 提高循环性能. 该材料是一种很有应用前景的锂离子电池正极材料.

参考文献 (References):

- [1] Lundblad A, Bergman B. Synthesis of LiCoO_2 starting from carbonate precursors [J]. Solid State Ionics, 1997, 96: 173 ~ 181.
- [2] Zhan H (詹晖), Zhou YH (周运鸿). An investigation on Sr-doped spinel phase $\text{LiSr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ [J]. Electrochemistry (in Chinese), 2002, 8 (2): 165 ~ 171.
- [3] Xia Y Y, Zhou Y H, Yoshio M. Capacity fading on cycling of 4V $\text{Li/LMn}_2\text{O}_4$ [J]. J. Electrochem. Soc., 1997, 144 (2): 593 ~ 600.
- [4] Takahashi M, Tobishima S, Takei K, et al. Characterization of LiFePO_4 as the cathode material for rechargeable lithium batteries [J]. J. Power Source, 2001, 97 ~ 98: 508 ~ 511.
- [5] Armstrong A R, Bruce P G. Synthesis of layered LMnO_2 as an electrode for rechargeable lithium batteries [J]. Nature, 1996, 381: 499 ~ 500.
- [6] Yamada S, Fujiwara M, Kanda M. Synthesis and properties of LiNiO_2 as cathode material for secondary batteries [J]. J. Power Sources, 1995, 54: 209 ~ 213.
- [7] Brousseau M, Perton F, Biensan P, et al. Li_xNiO_2 , a promising cathode for rechargeable lithium batteries [J]. J. Power Sources, 1995, 54: 109 ~ 114.
- [8] Lee K K, Yoon W S, Kim K B, et al. Thermal behavior and the decomposition mechanism of electrochemically delithiated $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ [J]. J. Power Sources, 2001, 97 ~ 98: 321 ~ 325.
- [9] Cho J, Jung H, Park Y C, et al. Electrochemical properties and thermal stability of $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ cathode materials [J]. J. Electrochem. Soc., 2000, 147 (1): 15 ~ 20.
- [10] Zhu X J (朱先军), Zhan H (詹晖), Zhou Y H (周运鸿). Synthesis, structure and electrochemical behavior of $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ [J]. Acta Chim. Sinica (in Chinese), 2002, 60: 1742 ~ 1746.
- [11] Fey G T K, Subramanian S V, Chen J G, et al. $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode materials synthesized by the maleic acid assisted sol-gel method for lithium batteries [J]. J. Power Sources, 2002, 103: 265 ~ 272.
- [12] Kim J, Amine K. The effect of tetravalent titanium substitution in $\text{LiNi}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ (0.025 $\leq x \leq 0.2$) system [J]. Electrochemistry Communications, 2001, 3: 52 ~ 55.
- [13] Stoyanova R, Zhecheva E, Kuzmanova E. Aluminium coordination in $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ solid solutions [J]. Solid State Ionics, 2000, 128: 1 ~ 10.
- [14] Nishida Y, Nakane K, Satoh T. Synthesis and properties of gallium-doped LiNiO_2 as the cathode material for lithium secondary batteries [J]. J. Power Sources, 1997, 68: 561 ~ 564.
- [15] Gao Y, Yakovleva M V, Ebner W B. Novel $\text{LiNi}_{1-x}\text{Ti}_{x/2}\text{Mg}_{x/2}\text{O}_2$ compounds as cathode materials for safer lithium-ion batteries [J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 1998, 1 (3): 117 ~ 119.
- [16] Yu A, Rao G V S, Chowdari B V R. Synthesis and properties of $\text{LiGa}_x\text{Mg}_{1-x-y}\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ as cathode material for lithium ion batteries [J]. Solid State Ionics, 2000, 135: 131 ~ 135.
- [17] Subramanian V, Fey G T K. Preparation and characterization of $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.05}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ (M = Mg, Al and Zn) systems as cathode materials for lithium batteries [J]. Solid State Ionics, 2002, 148: 351 ~ 358.

Preparation and Characterization of $\text{LNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}(\text{TMg})_{0.025}\text{O}_2$ as Cathode Materials for Lithium-ion Batteries

ZHU Xian-jun, CHEN Hong-hao, ZHAN Hui, YANG Dai-ling, ZHOU Yun-hong*

(College of Chemical and Molecular Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: Cathode material of $\text{LNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}(\text{TMg})_{0.025}\text{O}_2$ were prepared by solid state reaction at 725 °C for 24 h from $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, Ni_2O_3 , Co_2O_3 , TiO_2 and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ under flowing oxygen, and were characterized by TG-DTA, XRD, SEM and electrochemical tests. Effort to simultaneously doped LNiO_2 with Co-Ti-Mg has been tried to improve the cathode performance. The results show that co-doping definitely has a large beneficial effect in increasing the capacity (182.7 mAh/g of the first discharge capacity for $\text{LNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}(\text{TMg})_{0.025}\text{O}_2$) and cycling behavior (175.5 mAh/g after 10 cycles). This cathode materials can be applied for lithium-ion batteries.

Key words: Lithium-ion batteries, Cathode materials, $\text{LNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}(\text{TMg})_{0.025}\text{O}_2$, Co-doping