

文章编号:1006-3471(2003)02-0211-06

镍系复合氧化物 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.2}\text{Cd}_{0.02}\text{O}_2$ 的合成及电化学性能

袁荣忠,瞿美臻,于作龙*

(中国科学院成都有机化学研究所,四川 成都 610041)

摘要: 以 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 含镉球状 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 Co_2O_3 为原料,采用改进固相反应法合成镍系复合氧化物 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.2}\text{Cd}_{0.02}\text{O}_2$ 锂离子电池正极材料,并通过 ICP-AES, XRD, SEM, TEM 及电化学性能测试对该材料进行表征. 实验表明,由 Co 和 Cd 部分取代 Ni 元素的复合正极材料 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.2}\text{Cd}_{0.02}\text{O}_2$ 仍具有较完好的层状结构,表面分布均匀,颗粒粒径分布窄,且电化学性能稳定. 常温下具有较高的可逆容量和优异的循环稳定性,其可逆容量最高达 157.8 mAh/g,循环 50 次后容量仍保持 138.3 mAh/g 左右.

关键词: 锂离子电池;正极材料; $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.2}\text{Cd}_{0.02}\text{O}_2$;层状结构

中图分类号: TM911

文献标识码: A

LiNiO_2 用作锂离子电池正极材料具有比钴酸锂更低的成本和更高的容量,是最具竞争力的替代材料之一. 但要替代钴酸锂且商品化还需克服一些不足之处^[1~5]: 1) 由于 Ni^{2+} 难以氧化为 Ni^{3+} 以致电化学活性计量比的 LiNiO_2 不易制备; 2) LiNiO_2 结构的不稳定导致循环过程中容量衰退较快,循环稳定性较差; 3) 充电后期高氧化态的 Ni^{4+} 不稳定,热稳定性差,从而易引起安全性问题. 据文献报道^[6,7],以 Co, Mn, Al, Ti, Ga 等其它元素取代少量的镍来改变或修饰 LiNiO_2 的结构,是改善 LiNiO_2 综合性能的有效途径,可增强材料的稳定性,提高其充放电容量和循环寿命,其中掺 Co 的固溶体 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0.2 < y < 0.3$) 被认为是 LiNiO_2 的最佳更替物,表现出更为优异的综合性能,已成为锂离子蓄电池电极材料研究的热点^[8,9]. 但目前限制其商品化的主要障碍仍在大规模生产合成困难. 另有专利报道^[10],在复合氧化物 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 中掺杂少量的 Cd 元素有利于进一步提高材料的充放电循环稳定性和热稳定性. 但未见有更深入的研究报道.

本文以广泛应用于镍镉、镍氢二次电池的掺 Cd 球镍电极材料作主要原料,通过改进的固相反应方法合成了 Li-Ni-Co-Cd-O 复合氧化物. 实验表明,以该复合氧化物作锂离子电池正极材料具有优良的电化学性能.

收稿日期:2002-08-26,修订日期:2002-10-21

* 通讯联系人, Tel: (86-28) 85223721, E-mail: chemyryz@hotmail.com

1 实验部分

1.1 材料合成

按 $\text{Li}_a\text{Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.2}\text{Cd}_{0.02}\text{O}_2$ 计量比称取含镉球镍 (Ni 约 60.39 % Cd 约 3.15 %) 和 Co_2O_3 (CA 98.5 %) 在玛瑙研钵中充分研磨均匀, 再加入过量 8 % 的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (AR 95 %) 继续研细研匀. 将研细粉末于马福炉中 630 ~ 650 °C 预煅烧约 6 ~ 8 h, 冷却后经研细研匀后, 再将细粉末装在陶瓷舟中于管式炉中氧气氛下 720 °C 焙烧约 16 h, 自然冷却至室温取出研磨, 即得到灰黑色 Li-Ni-Co-Cd-O 复合氧化物粉末正极材料. 另采用不含镉的球镍, 于同样的条件下制得层状结构的化合物 $\text{Li}_a\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$.

1.2 样品电池组装

以自制的复合氧化物为正极活性物质, 乙炔黑为导电剂, 聚四氟乙烯 (PTFE) 乳液为粘剂, 三者的质量比为 85 : 10 : 5, 经充分混匀后成糊状物涂于厚度约为 20 μm 的铝箔集流体上作为电极片, 于真空干燥箱中 150 °C 干燥 6 h 以上. 然后以 1.0 mol/L $\text{LiClO}_4/\text{EC} + \text{DEC}$ [$V(\text{EC})/V(\text{DEC}) = 1 : 1$] 为电解液, Cellgard 2400 (美国) 作隔膜, 金属 Li 为对电极 (参比电极), 在充满氩气的不锈钢手套箱中装配成模拟扣式电池.

1.3 测试仪器及表征方法

恒电流充放电测试采用 DC-5 型程控全自动充放电测试仪 (上海正方电子电器有限公司), 充放电截止电压范围 2.7 ~ 4.25 V, 充放电电流 0.15 ~ 0.3 mA (电流密度 0.3 ~ 0.6 mA/cm²), 充放电速率 0.4 ~ 0.5 C.

XRD 表征采用 Rigaku D/max-rA 粉末 X 射线衍射仪, Cu K α 辐射, 石墨单色器, 40 kV, 120 mA. SEM 观察用 JEOL JSM-35 型扫描电子显微镜, 加速电压 40 kV. TEM 表征用 JEOL JEM-100CX 透射电子显微镜. 正极材料组分分析用 ICP-AES 仪 (美国热电公司).

2 结果与讨论

2.1 元素分析

合成材料计量组成 ICP-AES 分析结果表明, 高温煅烧过程中因锂盐挥发导致少量的锂损失. 最终得到的近似计量产物可分别表示为 $\text{Li}_{1.07}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.21}\text{Cd}_{0.02}\text{O}_{2.02}$ 和 $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.76}\text{Co}_{0.21}\text{O}_2$.

2.2 XRD

图 1 是 $\text{Li}_a\text{Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.2}\text{Cd}_{0.02}\text{O}_2$ 正极材料样品的 XRD 测试结果. 由图可见, 样品材料呈较完好的层状结构. 其 XRD 衍射峰可与理想的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (六方晶系, R3-m 点群) 各衍射峰相对应, 峰形尖锐且强度较高. $I(003)/I(104)$ 比值为 1.40, 明显有 (012), (006) 及

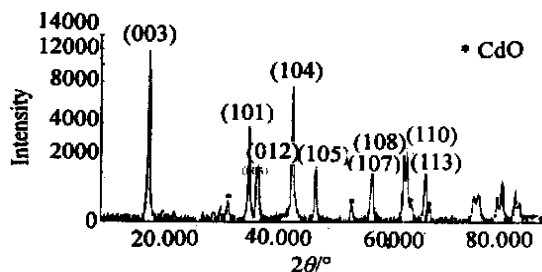


图 1 $\text{Li}_a\text{Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.2}\text{Cd}_{0.02}\text{O}_2$ 粉末的 X 射线衍射图

Fig. 1 The XRD pattern of $\text{Li}_a\text{Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.2}\text{Cd}_{0.02}\text{O}_2$ powers

(108), (110) 两组分裂峰. 但图 1 中也同时显示出极少量的杂相, 经证实为 CdO 相的衍射峰. 这可能是由于 Cd 不能与材料形成均一固溶体所致.

2.3 SEM 和 TEM

样品 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Co}_{0.2}\text{Cd}_{0.2}\text{O}_2$ 的 SEM 和 TEM 照片如图 2 所示. 由图可见, 材料粉末颗粒表面形貌清晰规则, 大小较均匀, 粒径分布较窄 (大多在 $0.3 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 之间). 平均粒径为 $0.5 \mu\text{m}$ 左右. 该粒径尺寸属亚微米级, 比表面积大, 更有利于锂离子在表面的脱嵌.

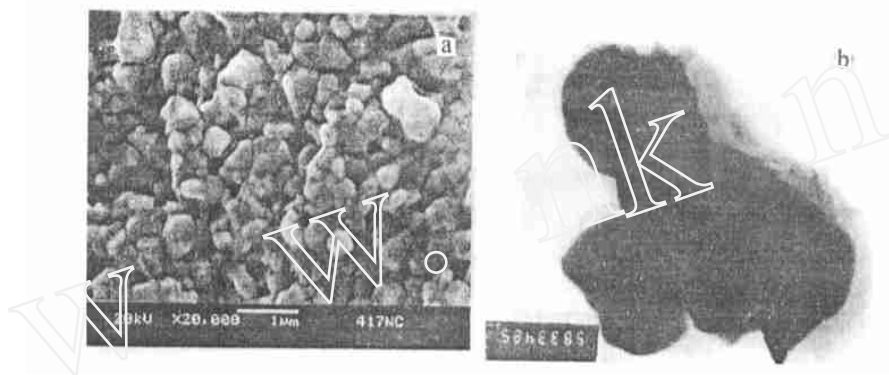


图 2 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Co}_{0.2}\text{Cd}_{0.2}\text{O}_2$ 样品的 SEM(a) 和 TEM(b) 照片

Fig. 2 SEM(a) and TEM (b) images of the $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Co}_{0.2}\text{Cd}_{0.2}\text{O}_2$ sample

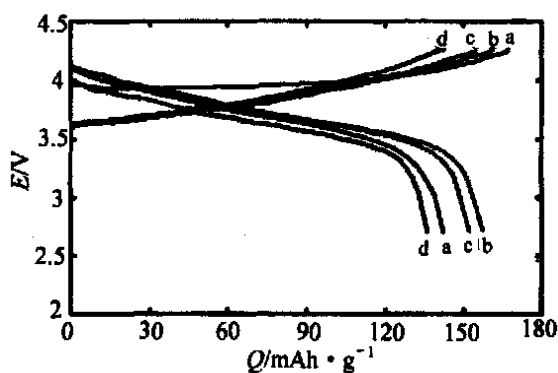


图 3 用于锂离子电池正极材料的 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Co}_{0.2}\text{Cd}_{0.2}\text{O}_2$ 循环充放电 ($E \sim Q$) 曲线

Fig. 3 The $E \sim Q$ curves for $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Co}_{0.2}\text{Cd}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material used to the Lithium ion battery in various charge/discharge cycles, cycle numbers: a) 1 st, b) 4 th, c) 10 th, d) 50 th

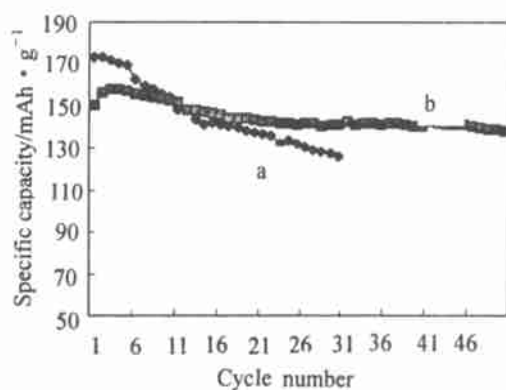


图 4 用于锂离子正极材料的 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (a) 与 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Co}_{0.2}\text{Cd}_{0.2}\text{O}_2$ (b) 在充放电循环中比容量稳定性比较

Fig. 4 Comparisons of specific capacity stability between the $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (a) and $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Co}_{0.2}\text{Cd}_{0.2}\text{O}_2$ (b) cathode material used to Lithium ion battery in various charge/discharge cycles

2.4 电化学性能

图 3 为 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.2}\text{Cd}_{0.02}\text{O}_2$ 经不同循环次数充放电的 $E \sim Q$ 曲线. 图中示出, 整个充放电过程中曲线变化平稳. 容量主要分布在 3.5 V 以上. 充放电平均工作电压分别为 3.89 V 和 3.71 V 左右. 对初始几次的充放电循环, 其放电电压较高, 最高时达 4.18 V. 当材料经活化稳定后, $E \sim Q$ 曲线便不呈现明显大的变化. 但放电至 3.45 V 左右处即缓缓转折下降直到 2.7 V, 而且各循环次数的 $E \sim Q$ 变化几乎都没有差别, 这表明于材料中加入 Cd 后, 该复合氧化物在锂离子可逆嵌入脱出过程中仍保持结构稳定, 循环性能较好.

由表 1 可知, $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 材料首次的充电容量为 169.6 mAh/g, 其库仑效率为 88.5%, 不可逆容量为 19.3 mAh/g. 而对 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 虽其首次充放电容量较高, 分别为 206.8 mAh/g 和 173.5 mAh/g, 但相应的库仑效率却较低, 仅 83.9%, 不可逆容量为 33.3 mAh/g. 这表明少量掺杂 Cd 元素后的 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.2}\text{Cd}_{0.02}\text{O}_2$ 正极材料具有更好的可逆性.

表 1 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 和 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.2}\text{Cd}_{0.02}\text{O}_2$ 正极材料首次充放电循环的比容量及库仑效率的测定值
Tab. 1 Specific capacity (mAh/g) and reversible efficiency for the materials of $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 和 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.2}\text{Cd}_{0.02}\text{O}_2$ in first cycle of charge/discharge

Cathode materials	Charge / mAh g^{-1}	Discharge / mAh g^{-1}	Irreversible loss / mAh g^{-1}	Reversible efficiency (%)
$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	206.8	173.5	33.3	83.9
$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.2}\text{Cd}_{0.02}\text{O}_2$	169.4	150.3	19.3	88.5

图 4 示出 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.2}\text{Cd}_{0.02}\text{O}_2$ 与 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 两种正极材料的容量循环稳定性. 由图可知, 对 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.2}\text{Cd}_{0.02}\text{O}_2$ 样品 (曲线 2) 在初始的几次循环中, 其可逆容量虽较低 (材料经活化稳定后最高容量为 157.8 mAh/g), 但循环 50 次后比容量仍达 138.3 mAh/g. 表现出较好的循环稳定性. 而样品 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的起始循环比容量 (曲线 1) 虽较高 (> 170 mAh/g), 但在循环过程中衰减较快, 循环 30 次后容量就降到 126.1 mAh/g. 总之, 与 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 相比, 以少量金属镉共掺杂的 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.2}\text{Cd}_{0.02}\text{O}_2$ 作锂离子电池正极材料, 虽其初始容量稍低, 但循环稳定性却有较大的提高.

3 结 论

1) 采用固相法分步合成了颗粒均匀、晶型较好的 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.2}\text{Cd}_{0.02}\text{O}_2$ 复合氧化物作锂离子电池正极材料. 此合成法原料方便易得、处理温度适中, 工艺简单, 且合成过程无环境污染, 有利于实现规模生产.

2) 掺杂 Cd 后的复合氧化物, 其电化学性能得到较好的改善, 在保持较高比容量同时, 表现出优异的循环稳定性. 该掺杂材料的最高可逆容量为 157.8 mAh/g, 充放电效率高, 循环 50 周次后容量仍达 138.3 mAh/g. 这可能是因为二价镉离子的加入能有效地调节该材料在充放

电过程中层状结构的阳离子分布,从而稳定了该材料的结构,抑制了充放电过程可能出现结构塌陷,使得镍离子能以较高价态存在,从而较大地提高了循环可逆性。

Synthesis and Electrochemical Characteristics of Nickel-based Complex Oxide $\text{Li}_a\text{Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.2}\text{Cd}_{0.02}\text{O}_2$

YUAN Rong-zhong, QU Mei-zhen, YU Zuo-long*

(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences,
Chengdu 610041, China)

Abstract: The nickel-based complex oxide $\text{Li}_a\text{Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.2}\text{Cd}_{0.02}\text{O}_2$ cathode materials for lithium-ion rechargeable batteries was synthesized by the improved solid-state reaction method with $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, ball-like Cd-doped $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and Co_2O_3 as raw materials. The analysis ICP-AES proved that the as-prepared compounds were near the stoichiometric form. The XRD, SEM and electrochemical characteristics testing were also carried out. The results showed that the complex cathode material $\text{Li}_a\text{Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.2}\text{Cd}_{0.02}\text{O}_2$ has layered structure, homogeneous surface distributions, uniform particles with good crystal morphology as well as stable electrochemical performances. At ambient temperature the resulted materials have a high reversible capacity and good cycling stability. Its highest initial reversible capacity is more than 157.8 mAh/g and still kept at 138.3 mAh/g after 50 continuous cycles.

Key words: Lithium-ion batteries, Cathode materials, $\text{Li}_a\text{Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.2}\text{Cd}_{0.02}\text{O}_2$, Layered structure

References:

- [1] Ohzuku T, Ueda A, Nagayama M. Electrochemistry and structural chemistry of LiNiO_2 (R-3m) for 4 Volt secondary lithium cells[J]. J. Electrochem. Soc., 1993, 140: 1862~1869.
- [2] Rougier A, Gravereau P, Delmas C. Optimization of the composition of the $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ electrode materials: structure, magnetic and electrochemical studies[J]. J. Electrochem. Soc., 1996, 143: 168~174.
- [3] Delmas C, Peres J P, Rougier A, et al. On the behavior of the Li_xNiO_2 system: an electrochemical and structural overview[J]. J. Power Sources, 1997, 68: 120~125.
- [4] Dahn J R, Fuller E W, Obrovac M, et al. Thermal stability of Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 and Li_xMnO_2 and consequences for the safety of Li-ion cells[J]. Solid State Ionics, 1994, 69: 265~270.
- [5] Arai H, Okada S, Sakurai Y, et al. Thermal behavior of $\text{Li}_{1-y}\text{NiO}_2$ and the decomposition mechanism[J]. Solid State Ionics, 1998, 109: 295~302.
- [6] Broussely M, Biensan P, Simon B. Lithium insertion into host materials: the key to success for Li-ion batter-

- ies[J]. *Electrochimica Acta.* ,1999 ,45 :7~ 13.
- [7] Liu H S , Yang Y , Zhang Z R , et al. New progress in studies of lithium nickel oxide as positive electrode materials of lithium ion batteries [J]. *Electrochemistry(in Chinese)* ,2001 ,7(2) :145 ~ 154.
- [8] Delmas C , Saadoun I. Electrochemical and physical properties of the $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ phases [J]. *Solid State Ionics* , 1992 , 53-56 :370 ~ 375.
- [9] Zhecheva E , Stoyanova R. Stabilization of the layered crystal structural of LiNiO_2 by Co-substitution [J]. *Solid State Ionics* , 1993 , 66 :143 ~ 149.
- [10] Takuya S , Huroshi W , Toshiyuki N , et al. Positive electrode material for lithium second battery[P]. EP 944. 125 , 1998.

www.cnki.net