

固相法合成 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料 及其电化学性能研究

何冀川¹ 王 红¹ 周天明² 喻国强² 刘树信^{1*}

(1.绵阳师范学院化学与化学工程学院,绵阳 621000;2.绵阳天明新能源科技有限公司,绵阳 622650)

摘 要 以碳酸锂(Li_2CO_3)、三氧化二镍(Ni_2O_3)、三氧化二钴(Co_2O_3)及纳米级氧化铝(Al_2O_3)为原料,采用固相法合成 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA)三元正极材料,通过 X 射线衍射和扫描电镜对正极材料的物相结构、颗粒大小及形貌进行分析与表征。结果表明:在 800℃ 下煅烧 18h 的正极材料具有最好的结晶度,粒径在 200~400nm 之间,粒度分布均匀,没有其他杂质存在。NCA 三元正极材料的电化学性能测试表明:充放电过程中 Li^+ 脱出/嵌入较为容易,循环性能和稳定性良好,首次充电容量为 145.8mAh/g,放电容量为 142.2mAh/g,电化学性能较好。

关键词 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, 锂离子电池, 固相法, 物相结构, 电化学性能

Synthesis and electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ anode material by solid phase synthetic method

He Jichuan¹ Wang Hong¹ Zhou Tianming² Yu Guoqiang² Liu Shuxin¹

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Mianyang Teachers' College, Mianyang 621000;
2.Mianyang Tianming New Energy Science and Technology Co., Ltd., Mianyang 622650)

Abstract $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ anode material were synthesized by solid state method and used lithium carbonate (Li_2CO_3), nickelic oxide (Ni_2O_3), cobaltic oxide (Co_2O_3) and nanometer alumina (Al_2O_3) as raw materials. The phase structure, shape and grain size of material were analyzed and characterized by SEM and XRD. The results showed that the anode material synthesized at 800℃ for 18h had best crystallinity and no other impurities, the particles size was between 200 to 400nm, and uniformly distributed. The materials were tested by the charging-discharging, CV and EIS test. The results showed that the first charge capacity was 145.8mAh/g and the discharge capacity was 142.2mAh/g. It indicated that the anode material had better electrochemical properties.

Key words $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, lithium ion battery, solid state method, phase structure, electrochemical property

随着环境危机和能源危机不断加剧,使用绿色能源的需求越来越强烈。锂离子电池因为能量密度高、使用寿命长和绿色环保等优点,被广泛应用于各个领域。目前,根据正极材料的关键元素来分类,已经形成了钴系正极材料(LiCoO_2 、 LiCoPO_4 及其衍生物)、镍系正极材料(LiNiO_2 、 LiNiPO_4 及其衍生物)、锰系正极材料(LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnPO_4 及其衍生物)、铁系正极材料(LiFePO_4 、 LiFeO_2 及其衍生物)、钒系正极材料($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$)及其他正极材料^[1-4]。相对于 LiCoO_2 基正极材料而言, LiNiO_2 基正极材料因其较高的容量、较低的成本、

对环境没有污染等优点,被看作是能够替代 LiCoO_2 的正极材料。但合成 LiNiO_2 正极材料十分困难,再加上其热稳定性和循环性能差等诸多缺点,使之无法得到广泛应用。

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) 作为 LiNiO_2 、 LiCoO_2 和 LiAlO_2 三者的固溶体,具备了结构稳定、容量高、热稳定性好等优点,是最有希望替代 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 实现商业化的锂离子电池三元正极材料。但 NCA 三元正极材料存在容量衰减快的问题,主要原因是其中存在阳离子混排, Ni^{2+} 取代 Ni^{3+} 的(3b)位置,使阳离子电荷降低;为了保持电

基金项目:四川省科技厅科技支撑计划(2015GZ0134)

作者简介:何冀川(1970-),女,硕士,副教授,从事功能材料研究。

联系人:刘树信。

荷平衡,相应地部分 Ni^{2+} 将占据 Li^+ 的(3a)位置,由于 Ni^{2+} 半径(0.070nm)小于 Li^+ 半径(0.074nm),且在脱锂过程中被氧化为半径更小的 Ni^{3+} (0.056nm),导致层间局部结构塌陷,使得 Li^+ 很难再嵌入塌陷的位置,最终使得材料的容量损失,循环性能下降。研究者通过对 NCA 三元正极材料进行各种改性和包覆等^[5-10] 手段来克服其缺陷,提高其性能。

本研究以碳酸锂(Li_2CO_3)、三氧化二镍(Ni_2O_3)、三氧化二钴(Co_2O_3)及纳米级氧化铝(Al_2O_3)为原料,采用固相法合成 NCA 三元正极材料,通过 X 射线衍射和扫描电镜对正极材料的物相结构、颗粒大小及形貌进行分析与表征,并对其电化学性能进行分析和研究。

1 实验部分

1.1 试剂

碳酸锂(Li_2CO_3)、三氧化二镍(Ni_2O_3)、三氧化二钴(Co_2O_3),均为分析纯,成都市科龙化工试剂厂;纳米氧化铝(Al_2O_3 , 20nm, 分析纯),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;高纯氧气(O_2 , 99.999%),四川梅塞尔气体产品有限公司。

1.2 NCA 三元正极材料的合成

将碳酸锂、三氧化二镍、三氧化二钴和纳米氧化铝按照 NCA 的化学计量比,称取一定量的原料置于球磨罐中球磨数小时。将球磨后的混合原料置于管式气氛炉中,在高纯氧气气氛下,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 350°C 预烧结 2h,然后再以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 500°C 预烧结 6h,最后以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至一定温度,煅烧 18h,得到 NCA 三元正极材料。

1.3 电池的组装

首先将制备好的正极材料研磨并过筛,然后与导电剂乙炔黑和粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)按照质量比 80:10:10 混合,以有机溶剂 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)为分散剂以溶解粘结剂 PVDF。持续研磨上述混合物一段时间至各物质之间混合均匀,混合物呈较为黏稠的浆料。然后用涂膜器将混合好的浆料涂在铝箔上,置于真空干燥箱中在 120°C 下干燥 12h,烘干后用切片机裁剪成直径为 14mm 的圆形正极片,待用。

纽扣电池(CR2032 型)的组装是在高纯氩气气氛的手套箱中进行的。以上述制备好的正极片为正极,锂片为负极,以 1mol/L LiPF_6 /碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二乙酯(DMC)(其中,EC:DMC=1:1,

体积比)为电解质,隔膜为聚丙烯微孔膜(Celgard2320 型)。使用两电极电池测试模块进行电池的性能测试。

1.4 测试与表征

采用扫描电子显微镜(SEM, EVO-18 型,德国蔡司公司)对正极材料的颗粒形貌及大小进行分析与表征;采用 X 射线粉末衍射仪(XRD, X'Pert Pro 型,荷兰 PANalytical 公司)对正极材料的物相进行分析;采用电化学工作站(CHI660E 型,上海辰华仪器有限公司)对组装好的半电池进行循环伏安(CV)测试,电压范围为 $2.5 \sim 4.5\text{V}$,扫描速率为 $0.1\text{mV}/\text{s}$;采用 LANHE 蓝电电池测试(CT2001A 型,武汉市蓝电电子股份有限公司)对半电池进行充放电测试。

2 结果与讨论

2.1 煅烧温度对 NCA 三元正极材料形貌的影响

图 1 为不同煅烧温度下合成的 NCA 三元正极材料的 SEM 图。由图可知,样品颗粒大小均在 $200 \sim 400\text{nm}$ 之间; 600 和 650°C 下煅烧合成的 NCA 三元正极材料的颗粒大小不均,团聚现象严重,同时颗粒表面没有明显的棱角,说明在此温度下结晶度较低; 700 和 750°C 下煅烧合成的 NCA 三元正极材料的颗粒同样团聚现象严重,颗粒大小不均匀,但较

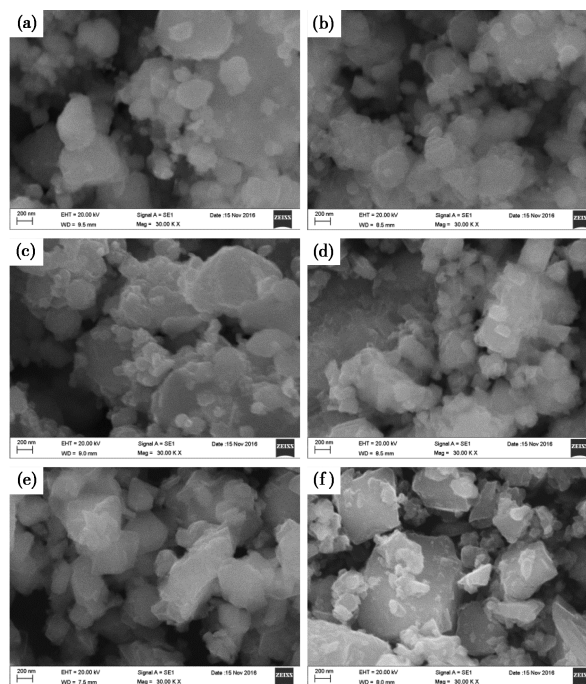


图1 不同煅烧温度下合成的 NCA 三元正极材料的 SEM 图

[(a) 600°C ; (b) 650°C ; (c) 700°C ; (d) 750°C ; (e) 800°C ; (f) 850°C]

600 和 650℃ 时有一定改善,尤其是在 700℃ 时, NCA 三元正极材料的颗粒具有了相对较为明显的棱角,说明结晶度进一步得到了提高;800℃ 下煅烧合成的 NCA 三元正极材料的颗粒大小较为均一,棱角较为分明,颗粒间较疏松,结晶度较好;850℃ 下煅烧合成的 NCA 三元正极材料的颗粒具有明显的结块现象,颗粒大小不一,但颗粒棱角分明,结晶度较好。

2.2 煅烧温度对 NCA 三元正极材料物相结构的影响

图 2 为 600、650、700、750、800 和 850℃ 下煅烧 18h 合成的 NCA 三元正极材料的 XRD 谱图。由于样品中 Co 和 Al 的含量相对 Ni 较低,因此可按照 LiNiO_2 的物相进行分析。由图可知,当煅烧温度为 600℃ 时,样品主要是由 NiO 、 Li_2CO_3 和少量的 LiCoO_2 组成,此时 LiNiO_2 生成量很少。随着煅烧温度的升高,当 650℃ 时, NiO 含量减少, LiCoO_2 含量增加, LiNiO_2 的生成也逐渐增多,但仍有部分未反应的 Li_2CO_3 存在。进一步升高煅烧温度,在 700 和 750℃ 时,发现 LiNiO_2 进一步增多, NiO 进一步减少,在 $2\theta=18.5^\circ$ 左右可以看出有明显的分峰现象,这是由于 LiNiO_2 和 LiCoO_2 在此处均有衍射峰,由于 LiNiO_2 含量的增多而造成的,但样品中仍存在部分 Li_2CO_3 。而在 800 和 850℃ 时, $2\theta=18.5^\circ$ 左右的分峰现象消失,说明 LiCoO_2 已经消失,同时 $2\theta=43.2^\circ$ 附近的 NiO 衍射峰和 $2\theta=31.6^\circ$ 附近的 Li_2CO_3 衍射峰也消失,说明此时 NiO 和 Li_2CO_3 完

全反应。同时还可以发现,随着煅烧温度的升高,衍射峰(003)衍射强度逐渐增强,说明 NCA 三元正极材料中阳离子混排程度逐渐降低,材料层状性能逐渐改善;另外,衍射峰(003)逐渐向左偏移,这是由于在高温下 Li^+ 的挥发引起的。

由图 2(b)可见,所有样品的衍射峰位置都与标准卡 PDF # 09-0063 LiNiO_2 一致,因此所合成的 NCA 三元正极材料的样品具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状结构,属于六方晶系,空间群为 $R\text{-}3m$ 。其中 $2\theta=18.5^\circ$ 和 44.3° 附近的(003)和(104)衍射峰均较为明显,表明在不同的烧结温度下,均能得到 NCA 三元正极材料,但其结晶度和物相纯度随温度的升高而提高。根据文献[11],可用(006)和(012)、(018)和(110)的分峰程度来表征层状结构的有序性,从图中可以看出,(006)和(012)、(018)和(110)的分裂程度随温度的升高而变得明显,表明所合成的 NCA 三元正极材料的结构有序性随着温度的升高而逐渐提升。

表 1 不同温度下煅烧 18h 合成的 NCA 三元正极材料的

$I_{(003)}/I_{(104)}$ 峰强比表						
煅烧温度/℃	600	650	700	750	800	850
$I_{(003)}/I_{(104)}$	0.34	0.43	0.98	1.06	1.49	1.30

表 1 显示了不同温度下煅烧 18h 合成的 NCA 三元正极材料的 $I_{(003)}$ 和 $I_{(104)}$ 的峰强比。由于 Li^+ 与 Ni^{2+} 的离子半径相差不大,使得部分的 Ni^{2+} 会占据 Li^+ 的 3b 位置而发生阳离子混排,降低所合成材料的电化学性能。通常,可用峰(003)峰强和峰(104)峰强之比来表征阳离子的混排程度, $I_{(003)}/I_{(104)}$ 的值越大,表示阳离子混排程度越低[11]。由表可知,随着煅烧温度的升高, $I_{(003)}/I_{(104)}$ 的值一直增大,并在 800℃ 时达到最大,温度升高到 850℃ 时, $I_{(003)}/I_{(104)}$ 的值反而降低,这可能是由于在高温下 Li^+ 的挥发而造成的。由此可见,煅烧温度为 800℃ 时阳离子的混排程度最小,层状结构最为完整。

2.3 NCA 三元正极材料的电化学性能分析

2.3.1 充放电测试分析

图 3 为 800℃ 下煅烧 18h 合成的 NCA 三元正极材料的首次充放电测试曲线。由图可知,NCA 三元正极材料的充电比容量为 145.8mAh/g,放电比容量为 142.2mAh/g,表明其具有较好的电化学性能。

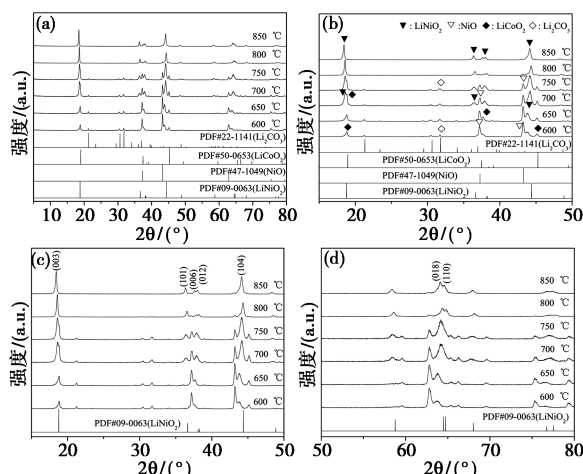


图 2 不同温度下煅烧 18h 合成的 NCA 三元正极材料的 XRD 谱图

[(a) $2\theta=10\sim80^\circ$; (b) $2\theta=20\sim50^\circ$, 各主要物相检索;

(c) $2\theta=20\sim50^\circ$, LiNiO_2 物相对照;

(d) $2\theta=50\sim80^\circ$, LiNiO_2 物相对照]

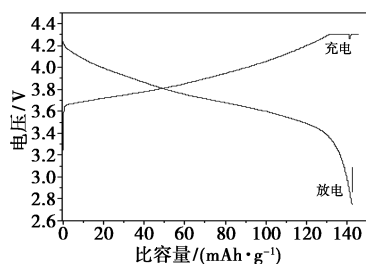


图3 800℃下煅烧 18h 合成的 NCA 三元正极材料的首次充放电曲线图

2.3.2 CV 分析

800℃下煅烧 18h 合成的 NCA 三元正极材料的 CV 曲线如图 4 所示。由图可知,在首次 CV 曲线上,只有一对氧化还原峰,峰平滑且对称性较好,还原峰电位为 3.36V,氧化峰电位为 3.97V,两峰之间电位差为 0.61V,相差相对较小,表明该温度下合成的 NCA 三元正极材料的层状结构较好,该样品的可逆性较好,循环性能较好。第二次 CV 曲线也只是一对氧化还原峰,但发生了微小的偏移,还原峰电位为 3.35V,氧化峰电位为 3.94V,两峰之间的电位差为 0.59V,较首次循环略有减小,表明材料结构的可逆性有一定的增强;两次 CV 曲线的氧化峰的电压差仅为 0.3V,氧化峰电流也有微弱减小,表明 NCA 三元正极材料在首次充放电过程中发生了一定的不可逆相态转变,使得一小部分脱出的 Li^+ 无法全部嵌入 NCA 三元正极材料中,致使第二次 CV 曲线上氧化峰电流有微弱减小。没有任何掺杂的 LiNiO_2 正极材料因其较大的不可逆相变而在 CV 曲线上呈现出 3 对尖锐的氧化还原峰^[11-12],而该样品只有一对相对平滑的氧化还原峰,说明 Co 和 Al 的掺杂明显抑制了充放电过程中 LiNO_2 的反应相变;对称性较好,且两次循环曲线的重合性较好,表明 Co 和 Al 共掺杂 NCA 三元正极材料具有较高的稳定性,同时也说明其具有优异的电化学循环可逆性^[13]。

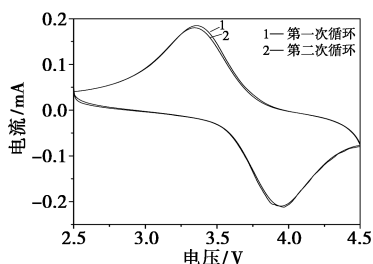


图4 800℃下煅烧 18h 合成的 NCA 三元正极材料的 CV 曲线图

2.3.3 交流阻抗分析

图 5 为 800℃下煅烧 18h 合成的 NCA 三元正极材料的交流阻抗谱图。谱图中包括一个高频区的半圆和低频区的斜线,半圆表示 Li^+ 在电极/电解质界面的表面层中的输运过程^[14],斜线主要与 Li^+ 的扩散有关。半圆的半径越小, Li^+ 嵌入和脱出的路程越短, Li^+ 电池的电化学性能越好。由图可知,图中半圆较小,电荷转换电阻为 71.35Ω ,表明该样品在充放电过程中, Li^+ 嵌入和脱出过程较为容易,电化学性能较好。

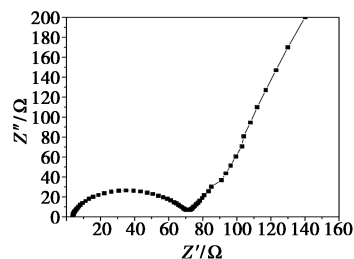


图5 800℃下煅烧 18h 合成的 NCA 三元正极材料的交流阻抗谱图

3 结论

以碳酸锂、三氧化二镍、三氧化二钴和纳米级氧化铝为原料,采用固相法合成了 NCA 三元正极材料。研究发现,在 800℃下煅烧 18h 合成的 NCA 三元正极材料具有较高的结晶度,产品颗粒大小在 200~400nm 之间,粒度分布较为均匀,没有其他杂质。并对其进行了电化学性能测试,结果表明,其充电容量为 145.8mAh/g,放电容量为 142.2mAh/g,电化学性能较好。循环伏安测试和交流阻抗测试表明,NCA 三元正极材料在充放电过程中 Li^+ 脱出/嵌入较为容易,循环性能和稳定性良好。

参考文献

- [1] 郭永兴. LiCoO_2 材料的结构性能及锂离子电池制造技术的研究[D].长沙:中南大学,2002.
- [2] 郭子龙. 锂离子电池正极材料 LiNiO_2 的制备、改性及电化学性能研究[D].南昌:南昌大学,2013.
- [3] 赵红远,刘兴泉,张铮,等. 锂离子电池正极材料 LiMnO_2 的最新研究进展[J]. 电子元件与材料, 2013, 32(6): 1-6.
- [4] 张克宇,姚耀春. 锂离子电池磷酸铁锂正极材料的研究进展[J]. 化工进展, 2015, 34(1): 166-172.
- [5] Tran H Y, Taubert C, Fleischhammer M, et al. LiMn_2O_4 spinel $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ blends as cathode materials for lithium-ion batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2011, 158(5): A556-A561.