

研究简报

 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8-y}\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_y\text{O}_p$ 的合成及电化学性能研究

袁荣忠 瞿美臻 于作龙*

(中国科学院成都有机化学研究所, 成都 610041)

关键词: 锂离子电池 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8-y}\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_y\text{O}_p$ 正极材料 合成
 分类号: 0614.111 0614.24*1 0614.81

0 引言

LiNiO_2 和 LiCoO_2 具有同样的类 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构, 属 $R\bar{3}m$ 空间群, 并且有相近的理论容量 $275 \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。 LiCoO_2 由于容易制备, 性能稳定, 而最先在商业化锂离子电池中获得广泛使用。但是其资源少、价格高、污染环境, 且其可逆容量只有 $120 \sim 140 \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。目前迫切需要寻找一种能替代 LiCoO_2 的正极材料。 LiNiO_2 价格便宜、对环境污染小, 并且具有较高的可逆容量(一般大于 $150 \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), 吸引了众多研究者的关注。但由于该材料合成条件苛刻、循环稳定性差, 以及热稳定性较差, 易引起安全性问题^[1-3], 其商业化应用进程一直较缓慢。然而 LiCoO_2 和 LiNiO_2 有较好的相容性, 两者以任何比例混合均能形成无杂相的层状结构 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 固溶体, 该固溶体同时兼有两者的优点^[4, 5], 受到广大研究者的重视, 目前已成为锂离子电池正极材料研究的热点。而其中 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 尤其受到人们的青睐, 被认为是最有可能替代商业化 LiCoO_2 的锂离子电池正极材料之一。目前限制其商业化应用的主要原因是大规模生产困难、性能仍不很稳定, 所以需要对其性能进行进一步改善、提高。掺入其它元素如 Al、Ti、Mn、Fe、Mg 等是提高其综合性能的有效途径之一^[6], 并取得了一定的进展。然而对掺入 Zn 元素的研究却较少, 在现有专利中, Takuya S. 等人^[7]报道了掺杂少量的 Zn 元素能很好地提高 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 充放电循环稳定性。但却未见有其他更深入的研究报道。

本文以掺加 Zn 元素的球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 作为主要的镍和锌原料, 通过改进的固相反应法来合成 Li-Ni-Co-Zn-O 复合氧化物。并研究了它们的电化学性能, 结果表明掺锌后所得的材料在保持较高可逆容量的同时, 循环稳定性得到了提高。

1 实验部分

1.1 样品的制备

按计量比称取高密度含 Zn 球镍 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (Ni 的质量分数约为 60.03%、Zn 约为 4.14%、Co 约为 1.48%, 浙江余姚金和实业有限公司提供) 和 Co_2O_3 (C. A. 98.5%, 上海化工二厂) 在玛瑙研钵中充分研磨均匀, 再加入过量 8% 的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (A. R. 95%, 天津化学试剂二厂), 继续研细磨均。将研细粉末于马福炉中空气气氛下 $600 \sim 650^\circ\text{C}$ 预煅烧约 6~8h, 冷却后研细, 再装在陶瓷舟中于管式炉中氧气气氛下 750°C 焙烧约 10~16h, 自然冷却至室温取出研磨, 即得到 Li-Ni-Co-Zn-O 灰黑色的复合氧化物正极材料粉末。另改用包覆 Co 及含 Zn (Ni 的质量分数约为 54.8%、Zn 约为 2.83%、Co 约为 4.98%) 的和不含 Zn 的球镍 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (Ni 的质量分数约为 61.6%、Co 约为 0.7%) 为镍的原料, 在同样的条件下分别制得另一 Li-Ni-Co-Zn-O 复合氧化物和 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 化合物。

1.2 电化学性能的测试和材料的表征

以制备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) 乳液为粘接剂制备电

收稿日期: 2002-09-24。收修改稿日期: 2002-11-28。

* 通讯联系人。E-mail: chemyzz@hotmail.com

第一作者: 袁荣忠, 男, 29岁, 硕士; 研究方向: 锂离子电池正极材料。

池正极,三者的质量比为 85:10:5。将三者充分混匀成糊状涂于厚度约为 $20\mu\text{m}$ 的铝箔集流体上,于真空干燥箱中 150°C 干燥约 6h 以上,作为电极片。然后以 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{LiClO}_4/\text{EC} + \text{DEC}$ [$V(\text{EC}) : V(\text{DEC}) = 1:1$] 为电解液,美国 Cellgard 2400 为隔膜,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。在上海正方电子电器有限公司生产的 DC-5 型程控全自动充放电测试仪上进行恒流充放电测试,测试条件为:电压范围 2.7~4.25V,电流密度 $0.4\sim 0.6\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

XRD 表征在 Philips 生产的 X' Pert Graphics & Identify 粉末 X 射线衍射仪上进行; SEM 观察在 JEOL JSM-35 型扫描电子显微镜上进行;而正极材料成分测定在美国热电公司生产的 ICP-AES 仪上进行。

2 结果与讨论

2.1 化合物的组成

采用 ICP-AES 分析合成材料的计量组成。具体分析结果可分别表示为 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.74}\text{Co}_{0.21}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{2.08}$ 、 $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.22}\text{Zn}_{0.03}\text{O}_{2.03}$ 以及 $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.21}\text{O}_2$ 。掺入 Zn 后所获得的复合物均为非化学计量化合物,有非计量比氧的存在。并由分析结果可知,锂量有减少,说明在高温煅烧的过程中存在有锂盐的挥发。

2.2 样品的 XRD 结构和 SEM 图分析

图 1 分别是 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.74}\text{Co}_{0.21}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{2.08}$ (1) 和 $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.22}\text{Zn}_{0.03}\text{O}_{2.03}$ (2) 正极材料样品的 XRD 测试结果。由图可见,其 XRD 衍射峰与理想的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (六方晶系, $R\bar{3}m$ 点群) 的各衍射峰对应,峰形尖锐且强度较高。(003) 与 (104) 的衍射峰强度比值分别为 (1) 1.53、(2) 1.45,随 Zn 掺入量的增加其比值也增加,阳离子混排程度减小;且明显有 (012)、(006) 及 (108)、(110) 两组分裂峰,可是随 Zn 掺入量的增加其分裂程度的增加并不明显。这表明掺杂有 Zn 元素之后仍形成了很完美的层状结构,未明显出现掺杂金属 Zn 及其氧化物的衍射峰。同时,此前的 ICP-AES 分析结果证实存在有非计量比氧,也说明掺杂金属 Zn 进入了层状结构的晶格中,主要是取代部分 3b 位置上的过渡金属 Ni 原子^[8],而未以间隙式杂质的形式存在。

图 2 为合成样品的 SEM 图。从图中可看出,所合成材料颗粒表面形貌清晰规则、大小分布均匀。

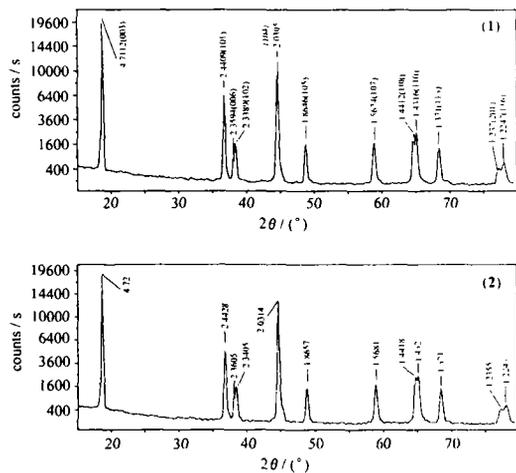


图 1 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.74}\text{Co}_{0.21}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{2.08}$ (1) 和 $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.22}\text{Zn}_{0.03}\text{O}_{2.03}$ (2) 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.74}\text{Co}_{0.21}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{2.08}$ (1) and $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.22}\text{Zn}_{0.03}\text{O}_{2.03}$ (2)

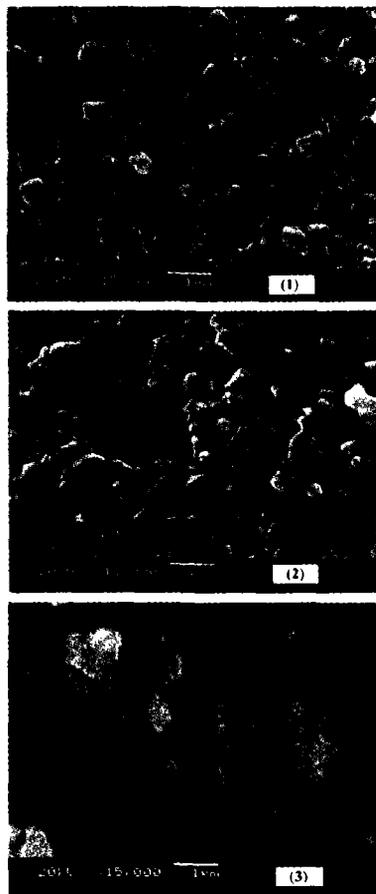


图 2 各种样品的 SEM 图比较

Fig. 2 Comparison of SEM micrographs for the samples

(1) $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.74}\text{Co}_{0.21}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{2.08}$

(2) $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.22}\text{Zn}_{0.03}\text{O}_{2.03}$

(3) $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.21}\text{O}_2$

颗粒粒径分布较窄 (主要分布在 $0.3 \sim 1 \mu\text{m}$ 之间), 该粒径范围属亚微米级, 具有很理想的比表面积。三种材料的粒度相比较可知, 掺杂金属 Zn 的材料颗粒细小均匀, 平均粒径大小为 $0.5 \mu\text{m}$ 左右, 且随 Zn 掺入量的增加颗粒粒度有减小的趋势。造成这样的原因被认为是金属 Zn 的掺入影响所致的, 因为在焙烧过程中其他元素离子扩散迁移到主晶格 Li-Ni-Co-O 体系的速率相对较慢, 从而阻碍了在同一温度下主晶格体系的晶粒增长^[9]。材料颗粒细小, 分布均匀, 比表面积大有利于锂离子的迁移及深层嵌入, 极化减弱, 所以尽管掺入金属 Zn 后三价镍的含量降低了, 但其初始容量仍保持在较高的数值范围。

2.3 材料的电化学性能

本方法制备的三种材料的首次充放电电压 - 容量曲线如图 3 所示。在整个充放电过程中充放电平稳。从总体过程来看, 掺金属 Zn 的材料 (曲线 1 和 2) 的充电电压相对较高, 充电电压起始有一个较快的上升过程, 但随后就趋于平缓。表 1 中列出了各样

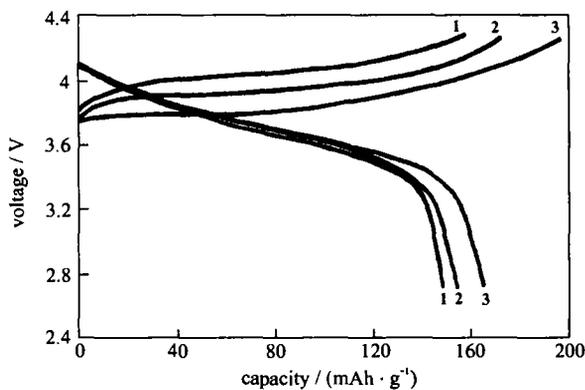


图 3 各种材料的首次充放电电压 - 容量曲线

Fig. 3 First charge-discharge curves of the samples at $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

- (1) $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.74}\text{Co}_{0.21}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{2.08}$
- (2) $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.22}\text{Zn}_{0.03}\text{O}_{2.03}$
- (3) $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.21}\text{O}_2$

品的首次充放电的相关数据。材料 $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.21}\text{O}_2$ 具有最高的首次充电容量, 为 $198.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 但是放电容量只有 $166 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 不可逆容量达 $32.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 效率只有 83.5%。然而同样条件下制得的掺杂金属 Zn 的材料在保持有较高的容量的同时, 却有较低的不可逆容量和较高的效率, 如 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.74}\text{Co}_{0.21}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{2.08}$ 材料的首次放电容量仍有 $148.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 效率高达 91.2%, 不可逆容量只有 $14.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这表明金属 Zn 的掺入能有效地提高 Li-Ni-Co-O 复合材料的可逆性。与掺杂二价态的 Mg 类似, 金属 Zn 的掺入以恒定不变的二价低价态离子存在, 影响了晶格中的阳离子的分布。为维持整个体系的电性平衡, 过渡态金属阳离子必须以相对较高的氧化态形式存在, 从而减弱 J-T 效应的影响, 改善材料的可逆性^[10, 12]。

图 4 是所制得的三种材料样品的放电比容量循环稳定性图。从图中可知三种材料样品在起始几次循环中都有一个材料的活化过程, 初始可逆容量逐步上升, 约在第 3 或第 4 次时达到最高值, 随后才慢慢衰减。各种材料样品的最高可逆容量值分别为: $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.21}\text{O}_2$ 为 $175 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.22}\text{Zn}_{0.03}\text{O}_{2.03}$ 为 $160.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.74}\text{Co}_{0.21}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{2.08}$ 为 $153.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。材料 $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.21}\text{O}_2$ 的初始可逆容量虽然最高, 但从随后的循环情况来看其容量衰减最快, 循环约 20 次后就降到掺杂金属 Zn 材料的容量值, 到 50 次后所具有的可逆容量最低, 与首次相比其容量损失达 $40.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 之多, 容量保持率为 78%。而掺杂的材料却相对稳定得多, 循环 50 次后仍有较高的可逆容量, 此时掺杂金属 Zn 材料 1 和 2 的可逆容量损失分别只有 $11.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $16.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率分别为 92% 和 90%, 且金属 Zn 的掺入量越大其可逆容量损失越小, 循环稳定性也越好。这同时也说明 Zn 元素的掺入能有效地与 Co 元素协同作用增强

表 1 各样品的首次充放电的容量测量结果数据、可逆效率值及容量保持率

Table 1 Measured Capacity Values ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), Reversible Efficiency and Capacity Retention Ratio (%)

cathode materials	the first charge capacity / ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	the first discharge capacity / ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	capacity loss in the first cycle / ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	reversible efficiency in the first cycle / %	the highest initial discharge capacity / ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	the capacity retention ratio at the 50th cycle / %
$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.74}\text{Co}_{0.21}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{2.08}$	162.6	148.3	14.3	91.2	153.2	92
$\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.22}\text{Zn}_{0.03}\text{O}_{2.03}$	173.2	154.5	18.7	89.2	160.5	90
$\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.21}\text{O}_2$	198.8	166.0	32.8	83.5	175.0	78

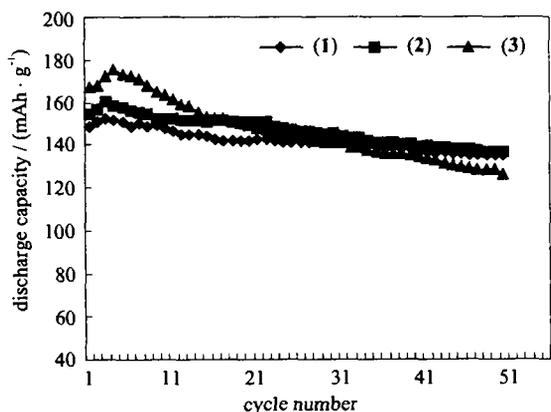


图 4 各种样品的放电比容量 - 循环次数曲线

Fig. 4 Polts of specific discharge capacity versus cycle numbers of the samples at $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

(1) $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.74}\text{Co}_{0.21}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{2.08}$

(2) $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.22}\text{Zn}_{0.03}\text{O}_{2.03}$

(3) $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.21}\text{O}_2$

LiNiO_2 材料在充放电过程中结构的稳定性, 抑制材料结构的相变发生, 提高材料的循环稳定性^[11, 12]。

3 结论

在本合成工艺中, 由于采用简便易行的固相法分二步焙烧, 每步焙烧前均研磨使其充分混合均匀, 有利于反应物的充分接触反应, 并使掺杂元素能均匀地掺入到主晶相材料中。实验表明该方法所制得的材料结晶性好、颗粒细小、分布均匀, 尤其是掺锌材料更加明显。而且原料方便易得, 无需在很高的温度下焙烧即能得到性能优良的材料; 最终产物仅为所需的正极材料和水。在整个生产过程中没有环境污染问题, 是一绿色生产过程。

掺锌后的 Li-Ni-Co-Zn-O 复合氧化物材料具有较好的电化学性能, 主要表现在: (1) 保持有较高的容量, 实验中获得了不同 Zn 掺杂量材料的容量均在 $150 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上。(2) 电化学循环稳定性得到较好的改善, 循环 50 次后可逆容量保持率有 90% 以上。

致谢: 本工作得到了重庆永固实业有限公司的资助。

参 考 文 献

- [1] Ohzuku T., Ueda A., Nagayama M. *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, **140**, 1862.
- [2] Delmas C., Peres J. P., Rougier A. et al *J. Power Sources*, **1997**, **68**, 120.
- [3] Arai H., Okada S., Sakurai Y., Yamaki J. I. *Solid State Ionics*, **1998**, **109**, 295.
- [4] Delmas C., Saadounce I. *Solid State Ionics*, **1992**, **53** ~ **56**, 370.
- [5] Zhecheva E., Stoyanova R. *Solid State Ionics*, **1993**, **66**, 143.
- [6] Brouno Scrosati *Electrochimica. Acta*, **2000**, **45**, 2461.
- [7] Takuya S., Huroshi W., Toshiyuki N., Koji N. *EP* **944**, 125, **1998**.
- [8] Yu A., Subba Rao G. V., Chowdari B. V. R. *Solid State Ionics*, **2000**, **135**, 131.
- [9] Park S. H., Park K. S., Sun Y. K. et al *Electrochimica. Acta*, **2001**, **46**, 1215.
- [10] Delmas C. et al *J. Inorg. Mater.*, **1999**, **1**, 11
- [11] Poullierie C., Croguennec L., Delmas C. *Solid State Ionics*, **2000**, **132**, 15.
- [12] Kumta P. N. et al *USP* 6. 017. 654, **2000**.

Synthesis and Electrochemical Performance Study of $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8-y}\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_y\text{O}_p$

YUAN Rong-Zhong QU Mei-Zhen YU Zuo-Long*

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

A series of single-phase $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8-y}\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_y\text{O}_p$ ($0.96 \leq x \leq 1.10$, $0 \leq y \leq 0.05$, $2 \leq p \leq 2(1+y)$) (different in the y values) were synthesized by a two-step solid state reaction method, in which $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, Zn-doped spherical $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and Co_2O_3 were used as the precursors. The ICP-AES analyses proved that the Zn-doped compounds synthesized had the nonstoichiometric form. The results of the XRD, SEM identified that the uniform particles of the as-prepared materials having a good layered structure were fine, narrowly distributed and well crystallized. The electrochemical performance test was carried out and the results showed that the as-prepared Zn-doped materials had not only a high capacity, but also a better cycling stability characterization than the un-doped one. The $\text{Li}_{1.06}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.22}\text{Zn}_{0.03}\text{O}_{2.03}$ material has an initial reversible capacity as high as $160.5 \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; and a first discharge efficiency 89.2%, and exhibits satisfactory cyclic stability with 90% retainable capacity after 50 cycles.

Keywords: lithium ion battery $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8-y}\text{Co}_{0.2}\text{Zn}_y\text{O}_p$ cathode material synthesis