

锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的制备与性能

饶帆¹, 陈爱华^{*1}, 赵永彬^{*2}

(1. 北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191; 2. 山东欧铂新材料有限公司, 东营 257200)

摘要: 采用共沉淀法制备粒径 $10\ \mu\text{m}$ 左右的前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y$, 然后采用该前驱体和 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 成功制备了锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (LiNCA), 并详细研究了煅烧氛围、煅烧温度和煅烧方式等条件对 LiNCA 电化学性能的影响。研究表明, 在 O_2 中煅烧获得的 LiNCA 放电容量达到 $170\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 50 次循环后容量保持率达到 95%, 性能明显优于空气氛围中煅烧得到的 LiNCA。在 O_2 氛围下, $700\sim 750^\circ\text{C}$ 温度范围煅烧得到的 LiNCA 性能最好, 煅烧温度过高或过低, LiNCA 性能均明显下降。将前驱体在 O_2 氛围中 450°C 条件预煅烧, 然后与 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 在 $700\sim 750^\circ\text{C}$ 混合煅烧的煅烧方式, 得到的 LiNCA 放电容量明显提高, 可达 $190\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$; 前体; 共沉淀法; 煅烧

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)04-0946-11

Preparation and performance of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode material of lithium ion battery

RAO Fan¹, CHEN Aihua^{*1}, ZHAO Yongbin^{*2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China;

2. Shandong OBO New Material Co. Ltd., Dongying 257200, China)

Abstract: By means of coprecipitation, the precursor $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y$ with about $10\ \mu\text{m}$ particle size was prepared. The cathode material of lithium ion battery, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (LiNCA) was fabricated successfully with the precursor and $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, and the effects of calcination atmosphere, calcination temperature and calcination method on electrochemical performances were studied. The results show that the discharge specific capacity of the LiNCA calcined in oxygen reaches $170\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, and the capacity retention ratio after 50 cycles reaches 95%, which is better than the LiNCA calcined in air. In the oxygen atmosphere, the LiNCA obtains the best performance when the calcination temperature is in range of 700 to 750°C . If the calcination temperature is too high or too low, the performance of LiNCA decreases significantly. When the precursor is precalcined at 450°C in oxygen atmosphere, and then calcined with mixed $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ at 700 to 750°C , the LiNCA discharge specific capacity reaches $190\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, which increases significantly.

Keywords: lithium ion battery; cathode material; $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$; precursor; coprecipitation; calcination

自从 1991 年日本索尼公司首先成功研制并实现锂离子电池商业化以来, 由于其工作电压高、能量密度大、循环寿命长、自放电率低、绿色环保以

及无记忆效应等优点^[1-2], 越来越受到人们的关注, 在国防工业、空间技术、便携式电子设备和电动汽车等多个领域得到广泛应用^[3-6], 成为本世纪最具

收稿日期: 2017-04-21; 录用日期: 2017-07-05; 网络出版时间: 2017-07-14 14:09

网络出版地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170714.001>

基金项目: 国家自然科学基金 (51272010; 51472018)

通讯作者: 陈爱华, 博士, 副教授, 博士生导师, 研究方向为有机无机纳米复合材料 E-mail: chenaihua@buaa.edu.cn

赵永彬, 博士, 研究方向为新能源材料 E-mail: zhaoyongbin1976@163.com

引用格式: 饶帆, 陈爱华, 赵永彬. 锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(4): 946-956.

RAO Fan, CHEN Aihua, ZHAO Yongbin. Preparation and performance of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode material of lithium ion battery[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(4): 946-956 (in Chinese).

前景的二次电池之一。

目前锂离子电池体系中,正极材料一直备受关注,也是电池容量的主要限制因素^[6],在锂电池充放电过程中,正极材料的组成和结构对锂离子的迁移起关键作用^[7],因此制备高性能的正极材料是目前锂离子电池研究与生产的首要目标。 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (LiNCA) 由于高能量密度而成为最热门的正极材料之一^[8],被公认为是极具市场潜力的正极材料^[9],特斯拉电动汽车使用的正极材料就是 LiNCA。

LiNCA 的结构类似于 LiMO_2 ($M = \text{Ni}, \text{Co}$ 等),属于 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型晶体结构, $R\text{-}3m$ 空间群^[10-11]。众所周知, Ni^{2+} 在高温和流动的 O_2 下也难以完全氧化向 Ni^{3+} 转变^[12-14], LiNCA 中残留的 Ni^{2+} 占据了 Ni^{3+} 的位置,为了保持电荷平衡,部分 Ni^{2+} 会占据 Li^+ 的位置, Ni^{2+} 离子半径比 Li^+ 略小,并且脱锂过程中 Ni^{2+} 被氧化成离子半径更小的 Ni^{3+} ,使晶体局部结构坍塌, Li^+ 很难嵌回原来的位置,对 LiNCA 容量造成不可逆损失^[9]。在实际生产过程中, LiNCA 的制备条件比较严格,对煅烧氛围和煅烧温度要求较高, O_2 含量低会影响 Ni^{2+} 的氧化,温度太低反应不充分,温度太高则会发生分解,因此,急需寻找一种离子混排程度低、性能优异以及操作简单的 LiNCA 制备方法。本文对 LiNCA 的制备方法,尤其是煅烧条件进行了研究,详细探讨了煅烧气氛、煅烧温度以及煅烧方式等对 LiNCA 性能的影响,对今后 LiNCA 的制备与生产提供指导。

1 实验材料及方法

1.1 样品制备

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、氨水,国药集团化学试剂有限公司,上海,分析纯; Na_2CO_3 , 国药集团化学试剂有限公司,北京,分析纯。

本研究采用共沉淀法制备 LiNCA 的前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y$,将 Ni 、 Co 和 Al 金属离子按摩尔比 0.8 : 0.15 : 0.05 加入到去离子水中,金属离子总浓度为 1 mol/L,制备 1 mol/L Na_2CO_3 和 0.3 mol/L 氨水混合溶液,将两种溶液通过蠕动泵缓慢加入到烧杯中, 50℃ 水浴加热,搅拌,控制反应溶液 pH 值为 8~9,溶液滴加完毕后继续保持 50℃ 水浴加热,搅拌,陈化过夜后,将沉

淀抽滤,用去离子水洗涤,放入 80℃ 烘箱中过夜烘干得到前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y$ 。

将前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y$ 与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (过量 5%) 均匀混合,在空气和 O_2 两种气氛中煅烧, 450℃ 煅烧 5 h,然后升温到 700~750℃ 煅烧 20 h,升温速率 5℃/min。然后选择煅烧效果好的气氛,研究不同温度对煅烧的影响,先在 450℃ 煅烧 5 h,然后分别升温到 650℃、700℃、750℃、800℃ 和 850℃ 煅烧 20 h,升温速率 5℃/min。最后研究不同煅烧方式的影响,先将前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y$ 单独在 450℃ 预煅烧 5 h,再与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合在适宜温度下煅烧。

1.2 样品的表征与测试

采用 Mastersizer 2000 型粒度分布仪(英国)测试颗粒粒径分布;采用 STA 449 F3/QMS 403C 型热失重分析仪(德国)分析样品热失重,测试条件为空气气氛,升温速率 10℃/min,温度范围 25~800℃;采用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(德国)对样品进行物相表征和分析;采用 Nova Nano SEM 450 型扫描电子显微镜(美国)观察样品表面微观形貌。

1.3 电化学性能测试

按质量比 LiNCA : 导电碳黑(导电剂) : 聚偏二氟乙烯(PVDF,黏结剂) = 80 : 10 : 10,加入适量的溶剂 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),混合均匀,涂于铝箔上制成正极, 120℃ 真空烘箱过夜烘干,金属锂片作为负极,在充满氩气的手套箱中组装 2025 扣式电池。采用 CT2001A 型设备(武汉)测试扣式电池充放电性能、循环稳定性及倍率性能,测试电压范围 2.7~4.3 V;采用 PARSTAT4000 型电化学工作站(美国)对扣式电池进行循环伏安及电化学阻抗测试,循环伏安扫描范围 2.7~4.3 V,扫描速率 0.1 mV/s,交流阻抗频率范围 0.01 Hz~100 kHz,振幅 5 mV,测试电压为开路电压。

2 结果与讨论

2.1 前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y$ 微观形貌、粒径和热稳定性

图 1 为前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y$ 的 SEM 图像。可以看出,前驱体颗粒呈球状或类球状结构,粒径分布也比较均匀,大多在 10 μm 左

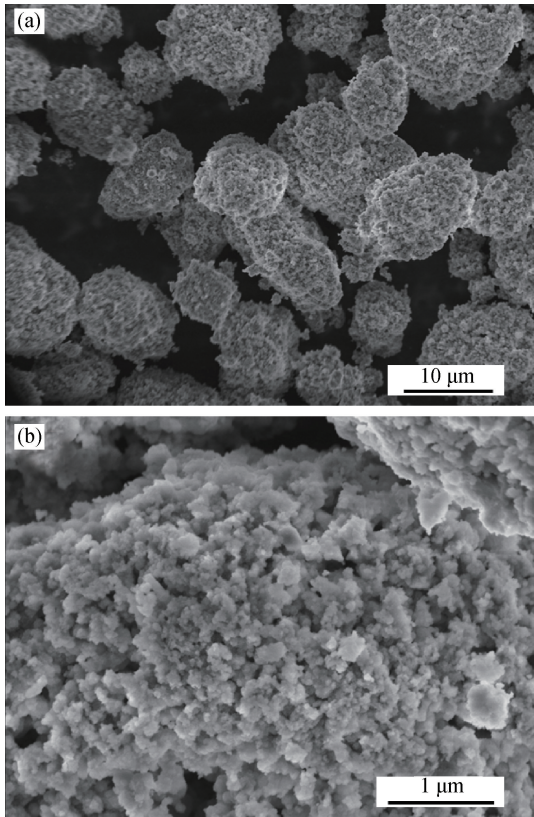


图 1 前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y$ 微观形貌的 SEM 图像

Fig. 1 SEM images of microstructure of $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y$ precursor

右,前驱体颗粒表面粗糙,并且存在孔隙结构,这种颗粒比表面积较大,有利于增大与 LiOH 的接触面积,在煅烧过程中有利于 Li^+ 均匀扩散进入前驱体内部,形成层状结构良好的 LiNCA 晶体。

图 2 为前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y$ 粒径分布图。可以看出,大部分颗粒粒径在 $10\text{ }\mu\text{m}$ 左右,有极少量粒径在 $1\text{ }\mu\text{m}$ 左右,与 SEM 观察结果一致。

图 3 为前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y$ 与 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 混合样品热重和差示扫描量热 (TG/DSC) 曲线。可以看出, $50\sim 200^\circ\text{C}$ 间,有一个吸热峰,并有明显失重,该阶段主要是前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y$ 与 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 失去结晶水。 $200\sim 350^\circ\text{C}$ 之间,也有一个吸热峰,并有明显失重,此阶段主要为前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y$ 中的氢氧根碳酸根分解成 H_2O 和 CO_2 。在 425°C 有一个小的吸热峰,但无明显失重,这是由 LiOH 熔融造成的,在煅烧过程中,在 450°C 保温一段时间有利于熔融的 LiOH 进入前驱

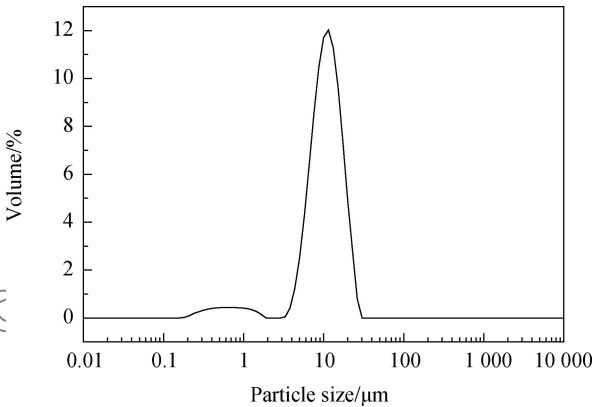


图 2 前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y$ 粒径分布
Fig. 2 Particle size distribution of $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y$ precursor

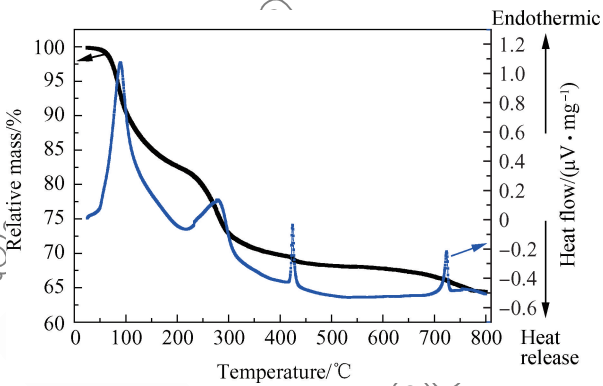


图 3 前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y$ 与 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 混合样品热重和差示扫描量热 (TG/DSC) 曲线
Fig. 3 Thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry (TG/DSC) of $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y$ precursor mixed with $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$

体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y$, 使 Li^+ 分布更均匀,在 $450\sim 650^\circ\text{C}$ 间,没有吸热峰,也没有明显的失重。随着温度进一步升高,从 650°C 开始出现缓慢失重,说明 LiNCA 正极材料开始形成,在 725°C 左右有一个小的吸热峰,说明主要反应在 725°C 左右发生。

2.2 不同煅烧气氛对 LiNCA 性能的影响

图 4 为空气和 O_2 气氛下煅烧获得 LiNCA 的 SEM 图像。可以看出, LiNCA 颗粒有明显晶体结构,每个颗粒由大量一次晶粒组成。

图 5 为不同气氛下煅烧获得 LiNCA 的 XRD 谱图。可以看出,不同条件下得到的 LiNCA 均具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 相结构,且衍射峰尖锐,强度高, (006) (102) 和 (108) (110) 两组峰分裂较明显,说明在空气和 O_2 条件下获得层状结构较好的 LiNCA

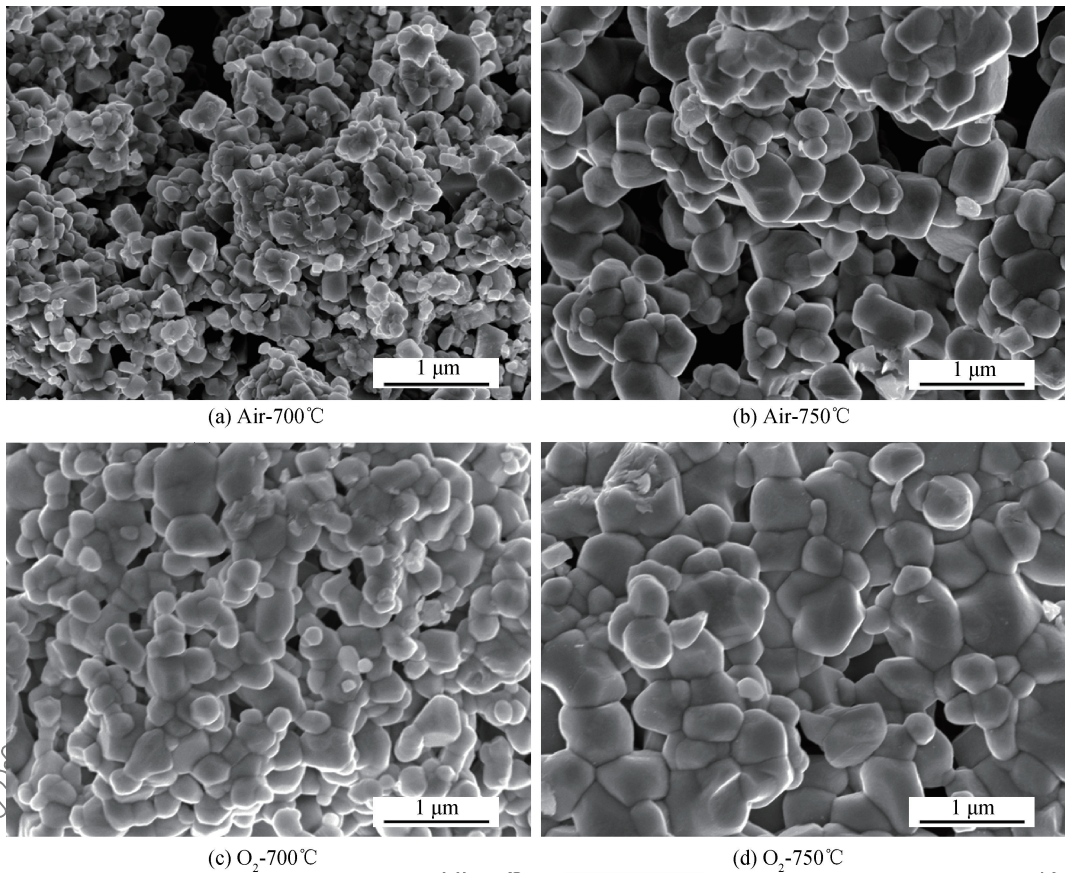


图 4 空气和 O_2 中煅烧获得 LiNCA 的微观形貌
Fig. 4 Microstructure of LiNCA calcined in air and O_2

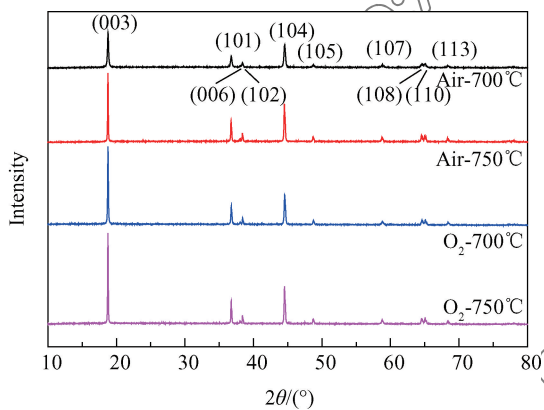


图 5 空气和 O_2 中煅烧获得 LiNCA 的 XRD 图谱
Fig. 5 XRD patterns of LiNCA calcined in air and O_2

正极材料^[15-17]。

(003)晶面衍射峰强度($I_{(003)}$)与(104)晶面衍射峰强度($I_{(104)}$)的比值可用于表示层状结构中阳离子混合的程度,一般认为 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 值 >1.2 时,具有良好的层状结构,比值越大,阳离子混合程度越小,层状结构越好。表 1 为空气和 O_2 煅烧获得

的 LiNCA 循环性能和 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 晶面衍射峰强度比值。可看出,在 O_2 中煅烧获得的 LiNCA $I_{(003)}/I_{(104)}$ 值明显比空气中煅烧的比值大。因此, O_2 中煅烧获得的 LiNCA 有更好的晶体结构^[18-19]。

不同气氛下煅烧获得 LiNCA 的首次充放电效率和 50 次循环容量保持率见表 1,倍率性能和 10C 容量保持率见表 2。首次充放电曲线、循环性能曲线和倍率性能曲线如图 6 所示。

从图 6(a)、6(b)和表 1 可以看出,700°C 时, O_2 中煅烧获得的 LiNCA 首次充放电容量都比空气中煅烧获得的 LiNCA 高,50 次循环后, O_2 -700°C 样品的容量从 $174 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 下降到 $165 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率达到 94.8%,虽然比 Air-700°C 样品的容量保持率 98.6% 略低,但其容量远大于 Air-700°C 样品;750°C 时, O_2 -750°C 样品和 Air-750°C 样品首圈充电容量均为 206 mAh/g ,但 O_2 -750°C 样品首圈放电容量 $174 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 大于 Air-750°C 样品,并且 50 次循环后,容量保持率也大于 Air-750°C 样品。

表 1 空气和 O₂ 煅烧获得的 LiNCA 循环性能和 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 晶面衍射峰强度比值

Table 1 Cycle performance of LiNCA calcined in air and O₂ and high-integrated intensity ratio of the $I_{(003)}/I_{(104)}$

Sample	Initial charge capacity/ (mAh·g ⁻¹)	Initial discharge capacity/ (mAh·g ⁻¹)	Initial efficiency/%	Discharge capacity after 50 cycles/ (mAh·g ⁻¹)	Capacity retention ratio after 50 cycles/%	$I_{(003)}/I_{(104)}$
Air-700℃	169	148	87.6	146	98.6	1.5
Air-750℃	206	164	79.6	154	93.9	1.7
O ₂ -700℃	203	174	85.7	165	94.8	2.5
O ₂ -750℃	206	174	84.5	166	95.4	2.3

表 2 空气和 O₂ 煅烧获得的 LiNCA 倍率性能

Table 2 Rate performance of LiNCA calcined in air and O₂

Sample	0.2C rate/ (mAh·g ⁻¹)	0.5C rate/ (mAh·g ⁻¹)	1C rate/ (mAh·g ⁻¹)	2C rate/ (mAh·g ⁻¹)	5C rate/ (mAh·g ⁻¹)	10C rate/ (mAh·g ⁻¹)	Capacity retention ratio of 10C/%
Air-700℃	159	141	138	113	85	50	31.4
Air-750℃	166	154	145	135	110	89	53.6
O ₂ -700℃	170	169	163	152	135	119	70.0
O ₂ -750℃	176	163	156	146	130	113	64.2

Note: 1 C—Current of 1 h to fully charge the battery.

从图 6(c)和表 2 中可以看出, O₂-700℃和 O₂-750℃样品在不同倍率下容量均比空气中样品高, 10 C 倍率下容量保持率高达 70%和 64.2%, 性能远比空气中样品好。

综上所述, 在 O₂ 中煅烧获得的 LiNCA 循环性能与倍率性能优于空气中煅烧获得的 LiNCA。LiNCA 充电脱出 Li⁺ 的过程中, 如果 LiNCA 中有 Ni²⁺, 由于 Ni²⁺ 半径和 Li⁺ 半径非常接近, Ni²⁺ 会占据 Li⁺ 空位, 引起锂镍金属离子混排, LiNCA 放电时, 部分 Li⁺ 将无法嵌回原位, 导致材料的不可逆容量损失。因此应该尽可能降低 LiNCA 中 Ni²⁺ 的含量。在煅烧过程中, O₂ 含量越高, 越有利于 Ni²⁺ 氧化成 Ni³⁺, 因此在 O₂ 中煅烧获得的 LiNCA 性能优于空气中煅烧获得的 LiNCA, 并且空气中的水分和 CO₂ 会与 LiNCA 表面发生反应, 进一步降低了 LiNCA 的性能。

图 7 为不同气氛下煅烧获得 LiNCA 的循环伏安与交流阻抗曲线。图 7(a)为第 3 次循环伏安(CV)曲线, CV 曲线上有 3 对氧化还原峰, 从左到右分别对应六方相(H₁)-单斜相(M), 单斜相(M)-六方相(H₂)和六方相(H₂)-六方相(H₃)之间的转变^[20], 3.7 V 附近氧化还原峰最强, 其余两个峰比较平缓, 说明 3.7 V 附近氧化还原反应为主要反应。氧化与还原电位差越小, 材料反应可逆性越好。由图 7(a)可以看出, O₂ 中 LiNCA 样品主反应氧化还原电位差比空气中小, 说明在 O₂ 中煅烧获得的 LiNCA 可逆性好, 有利于提高电池的循环性

能。图 7(b)为不同气氛下煅烧获得的 LiNCA 交流阻抗曲线, 前段半弧是高频区, 反应了电荷传递过程, 圆弧越大, 电荷传递电阻越大; 后段直线是低频区, 反应了锂离子在固相中的扩散过程。电荷传递阻抗越小, 说明电荷扩散转移的阻力越小, 越有利于提高电池的寿命和倍率性能。可以看出, 在相同温度下, O₂ 条件煅烧的样品电荷传递阻抗小, 说明 O₂ 中煅烧获得的 LiNCA 性能更好。

2.3 不同煅烧温度对 LiNCA 性能的影响

图 8 为 O₂ 中不同温度煅烧获得 LiNCA 微观形貌的 SEM 图像。可以看出, 随着煅烧温度的提高, 一次晶粒的尺寸逐渐增大。

图 9 为 O₂ 中不同温度煅烧获得 LiNCA 的 XRD 谱图。可看出, 不同温度煅烧获得的 LiNCA 均具有 α-NaFeO₂ 相结构, 衍射峰尖锐, 强度高, (006) (102)和(108) (110)两组峰分裂较明显, 说明不同温度下都得到层状结构较好的 LiNCA 正极材料。随着煅烧温度升高, $I_{(003)}/I_{(104)}$ 比值先增大再减小, 700℃时比值最大, 其次是 750℃时。

图 10 为 O₂ 中不同温度煅烧获得的 LiNCA 首次充放电性能曲线、循环性能曲线和倍率性能曲线。首次充放电效率和 50 次循环容量保持率见表 3, 倍率性能和 10C 容量保持率见表 4。

从图 10(a)、10(b)和表 3 可看出, 随着煅烧温度升高, 首次充电和首次放电容量先增大再减小,

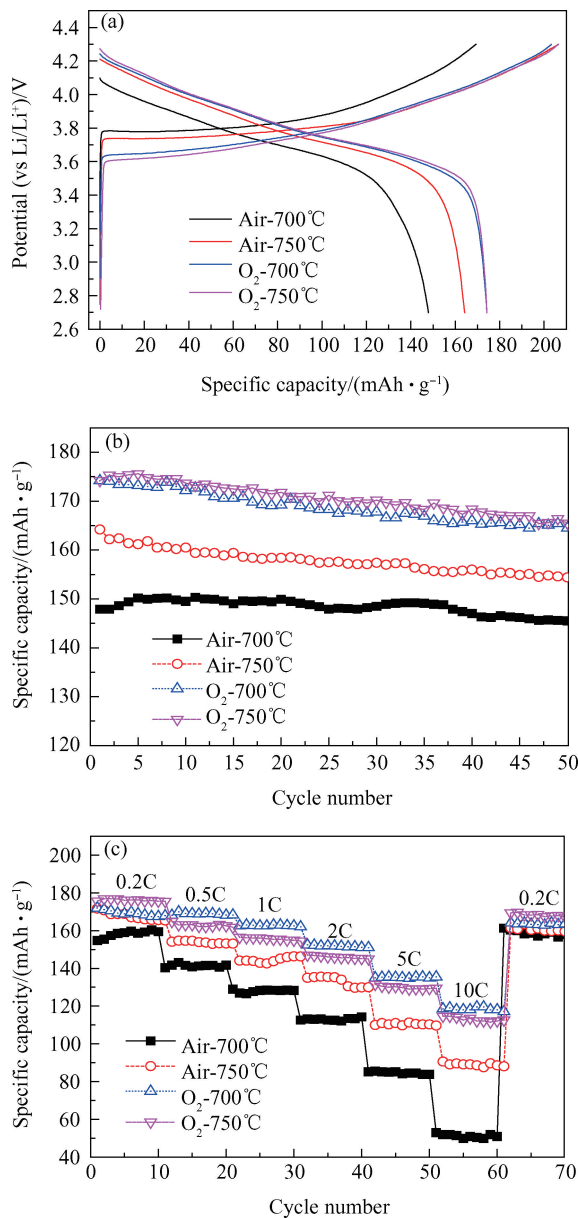


图 6 空气和 O_2 中煅烧获得的 LiNCA 首次充放电曲线(a)、循环性能曲线(b)和倍率性能曲线(c)

Fig. 6 First charge and discharge(a), cycle performance(b) and rate performance(c) of LiNCA calcined in air and O_2

在 700°C 和 750°C 达到最大。首圈效率在低温时差别不大, 到 800°C 和 850°C 时降低到 80% 以下。50 圈容量保持率同样在温度较低时较高, 达到 95% 左右, 到 850°C 时降低到 78.4%。

从图 10(c) 和表 4 中可看出, 随着温度升高, 不同倍率下的容量先增大再减小, 700°C 和 750°C 时容量较高, 10C 容量保持率在 700°C 时最高, 达到 70%, 650°C 和 750°C 时其次, 达到 65% 左右, 在 800°C 与 850°C 高温时倍率性能急剧降低, 10C 容量

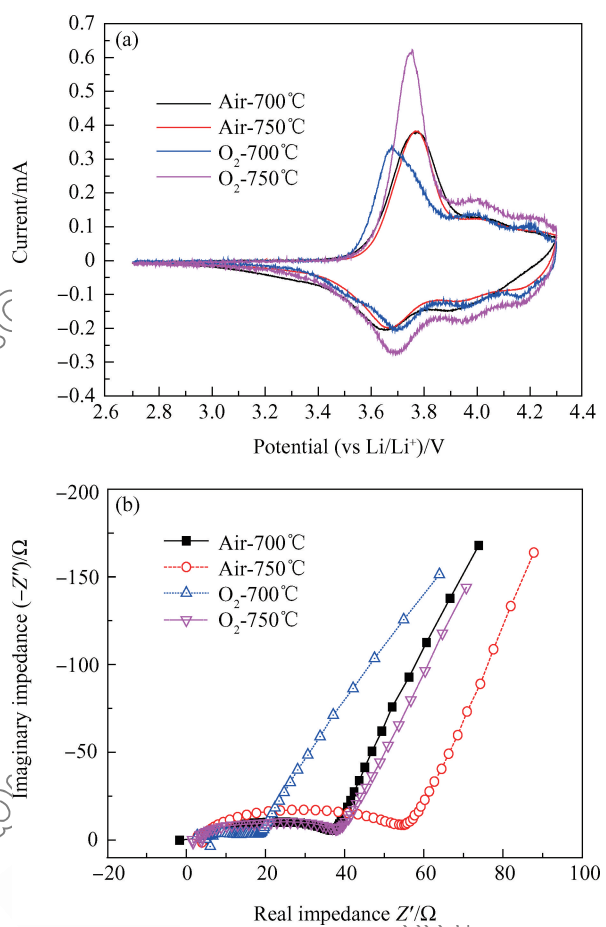


图 7 空气和 O_2 中煅烧获得的 LiNCA 循环伏安曲线(a)和交流阻抗曲线(b)

Fig. 7 Cyclic voltammetric performance(a) and AC impedance performance(b) of LiNCA calcined in air and O_2

保持率不到 30%。综上所述, 在 O_2 中煅烧温度为 $700\sim 750^\circ\text{C}$ 时, LiNCA 的综合性能最好。

图 11 为 O_2 中不同温度煅烧获得的 LiNCA 循环伏安与交流阻抗曲线。图 11(a) 为第三次 CV 曲线。可以看出, 随着煅烧温度升高, 主氧化还原电位差逐渐增大, 反应可逆性逐渐变差, 说明煅烧温度越高越不利于电池的循环性能。图 11(b) 为交流阻抗曲线。可以看出, 随煅烧温度升高, 电荷传递阻抗先减小后增大, 在 700°C 电荷传递阻抗只有 20 Ω 。

煅烧温度过低, 无法达到 LiNCA 的反应温度, 难以形成完整的晶体; 煅烧温度过高, Ni^{3+} 高温下不稳定, 容易分解成 Ni^{2+} , 晶体由六方相转变为无活性的立方相, 降低 LiNCA 的可逆容量^[21]。因此 LiNCA 的综合性能会随煅烧温度升高先提高再降低, 中间有一段最适宜煅烧温度, 在本研究方案中, $700\sim 750^\circ\text{C}$ 为最适宜煅烧温度。

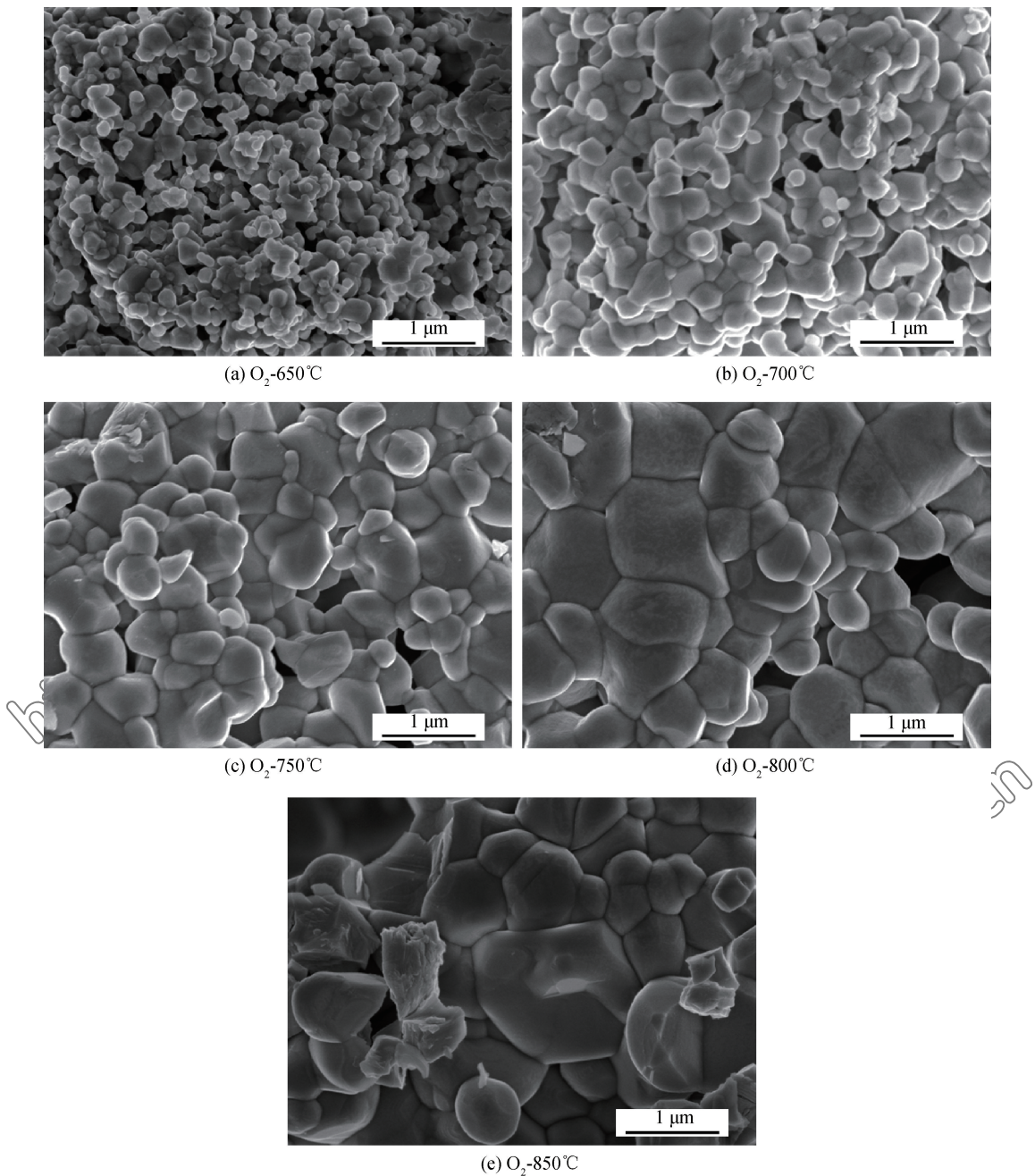


图 8 O₂ 中不同温度下煅烧获得的 LiNCA 微观形貌的 SEM 图像

Fig. 8 SEM images of microstructure of LiNCA calcined in O₂ at different temperatures

表 3 O₂ 中不同温度煅烧获得的 LiNCA 循环性能和 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 晶面衍射峰强度比值
Table 3 Cycle performance of LiNCA calcined in O₂ at different temperatures and high-integrated intensity ratio of the $I_{(003)}/I_{(104)}$

Sample	Initial charge capacity/ (mAh·g ⁻¹)	Initial discharge capacity/ (mAh·g ⁻¹)	Initial efficiency/%	Discharge capacity after 50 cycles/ (mAh·g ⁻¹)	Capacity retention ratio after 50 cycles/%	$I_{(003)}/I_{(104)}$
O ₂ -650°C	178	148	83. 1	142	95. 9	2. 1
O ₂ -700°C	203	174	85. 7	165	94. 8	2. 5
O ₂ -750°C	206	174	84. 5	166	95. 4	2. 3
O ₂ -800°C	205	161	78. 5	150	93. 2	2. 1
O ₂ -850°C	172	125	72. 7	98	78. 4	1. 8

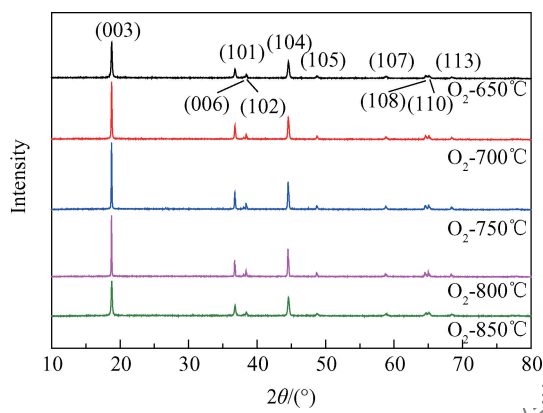


图 9 O_2 中不同温度下煅烧获得 LiNCA 的 XRD 图谱
Fig. 9 XRD patterns of LiNCA calcined in O_2 at different temperatures

2.4 不同煅烧方式对 LiNCA 性能的影响

图 12 为前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y$ 及其在 450°C 、 O_2 中预煅烧 5 h 后的 XRD 图谱。可以看出，前驱体为非晶结构，有非常宽的衍射峰。前驱体预煅烧处理后，出现部分较窄的衍射峰，对应于镍的氧化物峰，说明预煅烧后主要产物为氧化物。与 LiNCA 晶体衍射峰相比，预煅烧处理后的前驱体衍射峰偏宽，并且相对强度也远低于 LiNCA 晶体，说明预煅烧后有部分样品形成晶体。前驱体主要成分为 2 价镍钴的碳酸盐 $\text{NiCO}_3 \cdot \text{CoCO}_3$ ，如果分解后生成的产物为 2 价金属氧化物，质量则剩余 62.9% 左右，若生成 3 价金属氧化物，质量则剩余 69.7% 左右。实验中 3 g 前驱体，预煅烧后质量剩余约 2.06 g，为初始质量的 68.7%，说明产物中有大部分是 3 价金属氧化物，预煅烧处理后，前驱体中 2 价镍部分被氧化成 3 价。

图 13 为 O_2 中不同煅烧方式获得 LiNCA 的 XRD 图谱。可以看出，两种煅烧方式均得到层状结构良好的 LiNCA。并且前驱体预煅烧方式获得的 LiNCA $I_{(003)}/I_{(104)}$ 比值为 2.4，比直接煅烧方式

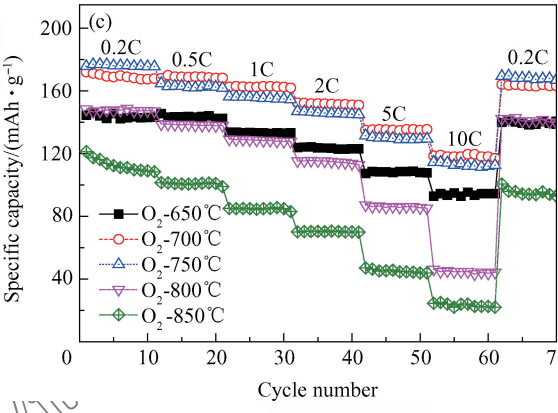
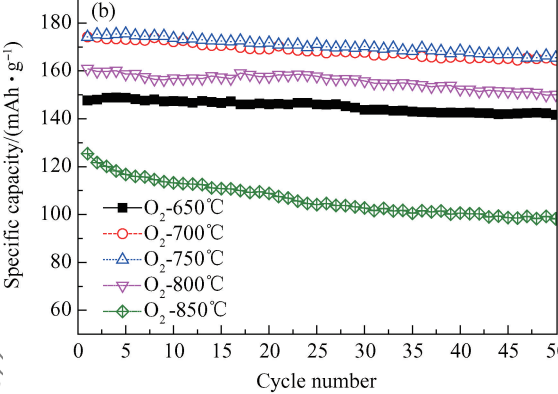
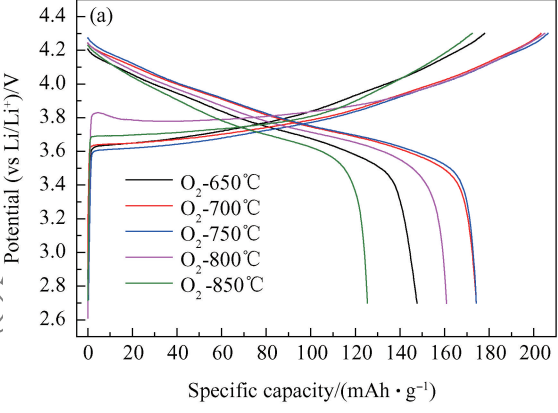


图 10 O_2 中不同温度下煅烧获得的 LiNCA 首次充放电曲线(a)，循环性能曲线(b)和倍率性能曲线(c)
Fig. 10 First charge and discharge(a), cycle performance(b) and rate performance(c) of LiNCA calcined in O_2 at different temperatures

表 4 O_2 中不同温度煅烧获得的 LiNCA 倍率性能

Table 4 Rate performance of LiNCA calcined in O_2 at different temperatures							
Sample	0.2C rate/ (mAh·g ⁻¹)	0.5C rate/ (mAh·g ⁻¹)	1C rate/ (mAh·g ⁻¹)	2C rate/ (mAh·g ⁻¹)	5C rate/ (mAh·g ⁻¹)	10C rate/ (mAh·g ⁻¹)	Capacity retention ratio of 10C/%
O_2 -650°C	144	143	133	123	108	94	65.3
O_2 -700°C	170	169	163	152	135	119	70.0
O_2 -750°C	176	163	156	146	130	113	64.2
O_2 -800°C	148	138	128	115	86	44	29.7
O_2 -850°C	112	101	85	70	45	23	20.5

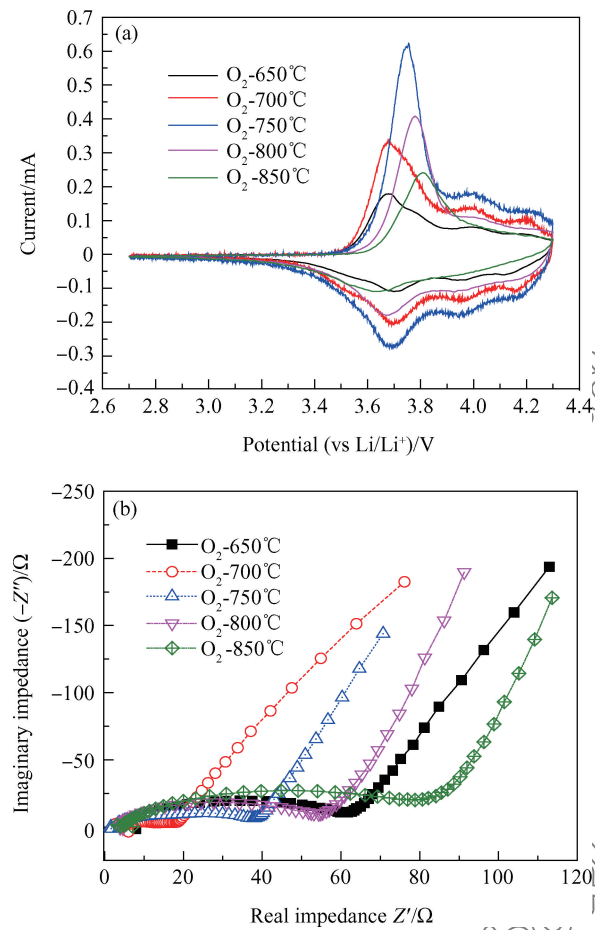


图 11 O₂ 中不同温度下煅烧获得的 LiNCA 循环伏安曲线(a)和交流阻抗曲线(b)
Fig. 11 Cyclic voltammetric performance(a) and AC impedance performance(b) of LiNCA calcined in O₂ at different temperatures

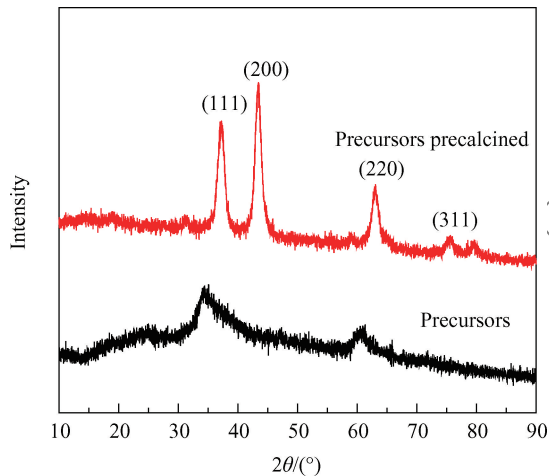


图 12 前驱体 Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}(CO₃)_x(OH)_y 及其在 450°C 预煅烧 5 h 后 XRD 图谱
Fig. 12 XRD patterns of Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}(CO₃)_x(OH)_y precursor and precalcined precursor in O₂ at 450°C for 5 h

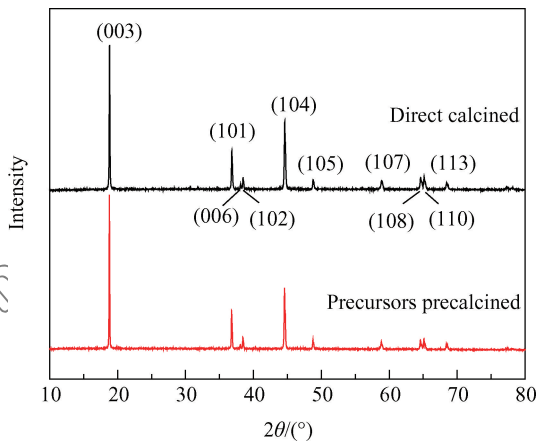


图 13 O₂ 中不同煅烧方式获得 LiNCA 的 XRD 图谱
Fig. 13 XRD patterns of LiNCA calcined in O₂ by different methods

的比值 2.1 大,说明前驱体预煅烧方式获得的 LiNCA 晶体结构更好。

图 14 为 O₂ 中不同煅烧方式获得的 LiNCA 首次充放电性能曲线、循环性能曲线和倍率性能曲线。可以看出,前驱体预煅烧处理后, LiNCA 可逆容量达到 190 mAh·g⁻¹,在低倍率下,前驱体预煅烧处理后比容量有明显优势,但在高倍率下优势不明显。将前驱体预煅烧,该过程提前将前体中的 Ni²⁺ 氧化成 Ni³⁺,有利于降低 Ni³⁺ 的含量,提高 LiNCA 的容量。

3 结 论

(1) 用共沉淀法制备得到了粒径分布比较均匀的前驱体 Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}(CO₃)_x(OH)_y 颗粒,平均粒径为 10 μm。前驱体 Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}(CO₃)_x(OH)_y 在不同煅烧气氛、不同温度和不同煅烧方式下与 LiOH·H₂O 煅烧都获得了层状结构良好的 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ (LiNCA)。

(2) 在氧气中煅烧获得的 LiNCA 性能明显优于空气,首次放电容量达到 174 mAh·g⁻¹,首次效率 85% 左右,50 次循环后容量保持率为 95% 左右,与 0.2C 倍率相比,10C 倍率下容量保持在 64% 以上。

(3) 在不同温度下,随着温度升高, LiNCA 一次晶粒逐渐变大,在 700~750°C 时, LiNCA 性能最好,温度太高或太低, LiNCA 的综合性能急剧下降。

(4) 将前体在 450°C 预煅烧处理后,在 0.2C 倍率下, LiNCA 首次放电容量达到 190 mAh·g⁻¹,

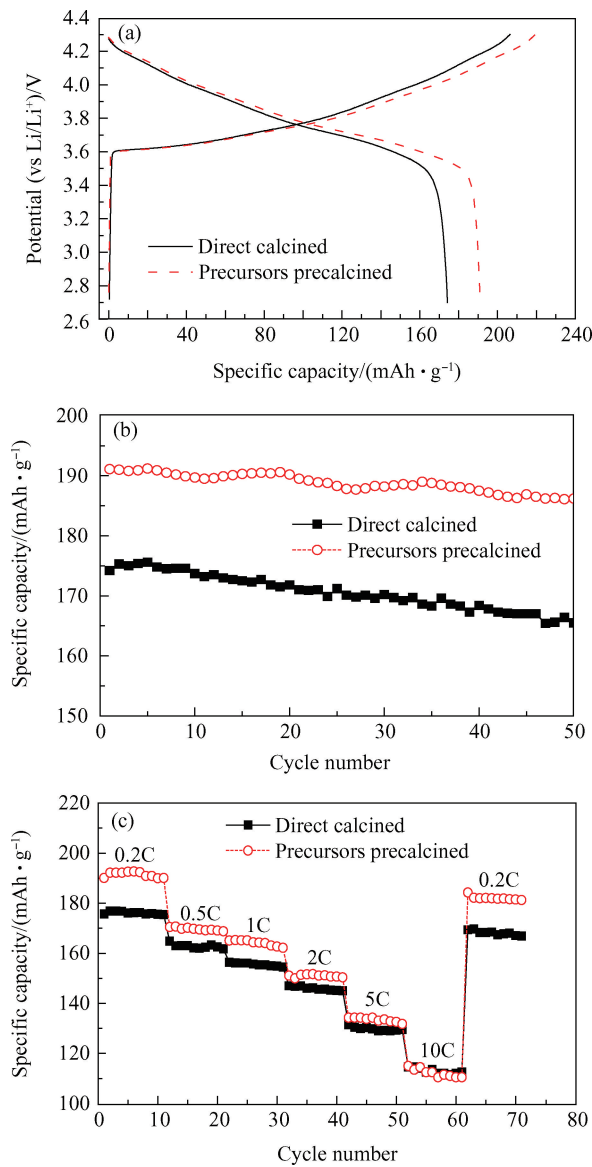


图 14 不同煅烧方式获得的 LiNCA 首次充放电曲线(a)、循环性能曲线(b)和倍率性能曲线(c)

Fig. 14 First charge and discharge(a), cycle performance(b) and rate performance(c) of LiNCA calcined in O_2 by different methods

在低倍率下,性能明显提升。

参考文献:

[1] ARMAND M, TARASCON J M. Building better batteries [J]. Nature, 2008, 451(7179): 652-657.

[2] 陈宗宗, 张瑞丰. 基于 Polymer-S-C/ SiO_2 多层结构大孔电极锂硫离子电池的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2014, 31(2): 525-531.

CHEN Zongzong, ZHANG Ruifeng. Preparation and performance of lithium-sulfur batteries based on multilayer structure in polymer-S-C/ SiO_2 macroporous electrodes[J]. Acta

Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(2): 525-531 (in Chinese).

[3] PARK S H, YOON C S, KANG S G, et al. Synthesis and structural characterization of layered $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode materials by ultrasonic spray pyrolysis method[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(4): 557-563.

[4] 李恒, 张丽鹏, 于先进. 锂离子电池正极材料的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(6): 1486-1490.

LI Heng, ZHANG Lipeng, YU Xianjing. Research progress for cathode materials of lithium ion battery[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2012, 31(6): 1486-1490 (in Chinese).

[5] 巩桂芬, 王磊, 徐阿文. 静电纺 PMMA/EVOH- SO_3Li 锂离子电池隔膜复合材料的制备及性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(3): 477-484.

GONG Guifen, WANG Lei, XU Awen. Preparation and properties of PMMA/EVOH- SO_3Li Li-ion battery separator composite by electrospinning[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(3): 477-484 (in Chinese).

[6] HUANG Q, COSIMBESCU L, KOECH P, et al. Composite organic radical-inorganic hybrid cathode for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2013, 233(4): 69-73.

[7] HAN C J, YOON J H, CHO W I, et al. Electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Al}_x\text{O}_2$, prepared by a sol-gel method[J]. Journal of Power Sources, 2004, 136(1): 132-138.

[8] HAI Y T, CORINA T, MAGREY W M. Influence of the technical process parameters on structural, mechanical and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ based electrodes—A review[J]. Progress in Solid State Chemistry, 2014, 42: 118-127.

[9] 陈宗宗, 袁徐俊, 温美盛, 等. 富锂制备 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料[J]. 储能科学与技术, 2014, 3(6): 620-623.

CHEN Zhangzong, YUAN Xujun, WEN Meisheng, et al. Preparation of $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode material via Li-rich method[J]. Energy Storage Science and Technology, 2014, 3(6): 620-623 (in Chinese).

[10] YOON S, JUNG K N, YEON S H, et al. Electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ -graphene composite as cathode materials for lithium-ion batteries[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2012, 683: 88-93.

[11] CHO Y, LEE Y S, PARK S A, et al. $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode materials prepared by TiO_2 nanoparticle coatings on $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ precursors[J]. Electrochimica Acta, 2010, 56(1): 333-339.

[12] HU G, LIU W, PENG Z, et al. Synthesis and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ prepared from the precursor $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{OOH}$ [J]. Journal of Power Sources,

- 2012, 198: 258-263.
- [13] BIANCHI V, BACH S, BELHOMME C, et al. Electrochemical investigation of the Li insertion-extraction reaction as a function of lithium deficiency in $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ [J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46(7): 999-1011.
- [14] BIANCHI V, CAURANT D, BAFFIER N, et al. Synthesis, structural characterization and magnetic properties of quasistoichiometric LiNiO_2 [J]. *Solid State Ionics*, 2001, 140(1-2): 1-17.
- [15] MAJUMDER S B, NIETO S, KATIYAR R S. Synthesis and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.80}(\text{Co}_{0.20-x}\text{Al}_{x})\text{O}_2$ ($x=0.0$ and 0.05) cathodes for Li ion rechargeable batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 154(1): 262-267.
- [16] HWANG B J, SANTHANAM R, CHEN C H. Effect of synthesis conditions on electrochemical properties of $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ cathode for lithium rechargeable batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 114(3): 244-252.
- [17] PERIASAMY P, KIM H S, NA S H, et al. Synthesis and characterization of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ prepared by a combustion solution method for lithium batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 132(1-2): 213-218.
- [18] LIAO L, WANG X, LUO X, et al. Synthesis and electrochemical properties of layered $\text{Li}[\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{Mn}_{0.293}\text{Al}_{0.04}]\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ cathode materials prepared by the sol-gel method[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 160(1): 657-661.
- [19] LUO X, WANG X, LIAO L, et al. Synthesis and characterization of high tap-density layered $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode material via hydroxide coprecipitation[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 158(1): 654-658.
- [20] CHUNG Y M, RYU K S. Surface coating and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ polyaniline composites as an electrode for Li-ion batteries [J]. *Bulletin-Korean Chemical Society*, 2009, 30(30): 1733-1737.
- [21] XU J, LIN F, DOEFF M M, et al. A review of Ni-based layered oxides for rechargeable Li-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 5(3): 874-901.