

2004-11-28

## LiCo<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> Cathode Materials Prepared by Electrolysis of Co and Ni

Jin-ping WEI

Xin SUN

Xiao-yu WANG

Xi-kui BIAN

Jin-ling ZHAI

YAN-Jie YAN-Jie

---

### Recommended Citation

Jin-ping WEI, Xin SUN, Xiao-yu WANG, Xi-kui BIAN, Jin-ling ZHAI, YAN-Jie YAN-Jie. LiCo<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> Cathode Materials Prepared by Electrolysis of Co and Ni[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2004, 10(4): 409-414.

DOI: 10.61558/2993-074X.1594

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol10/iss4/7>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2004)04-0409-06

# 金属并联电解制备 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ 正极材料

魏进平\*, 孙欣, 王晓宇, 卞锡奎, 翟金玲, 阎杰

(南开大学新能源材料化学研究所, 天津 300071)

**摘要:** 应用钴、镍金属并联电解法制备锂离子电池正极材料. 电解反应时, 调节流过钴、镍电极上的电流比值及控制合适的电流密度, 可生成均匀的  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$  前驱体. 研究表明, 该法简单且无污染. 合成的  $\text{LiCo}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2$  正极材料充放电的容量较高, 循环稳定性也较好, 其初始放电容量为 163 mAh/g, 经过 50 次充放电循环后放电容量仍可保持 140 mAh/g.

**关键词:** 锂离子电池; 正极材料;  $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ ; 并联电解

**中图分类号:** TM 911

**文献标识码:** A

锂离子电池因具有高电压, 高比能量, 低自放电率, 循环寿命长和无记忆效应等特点而备受重视, 在便携式电子设备如移动电话和笔记本电脑中得到了广泛的应用<sup>[1]</sup>. 其缺点之一是日前大多使用作  $\text{LiCoO}_2$  正极材料<sup>[2]</sup>, 价格相对较高. 为了寻找性能好、价格廉的正极材料, 诸多研究表明<sup>[3~5]</sup>,  $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$  是比较合适的替代材料, 它既改善了  $\text{LiNiO}_2$  的缺点, 如其热稳定性有所提高, 又体现出比  $\text{LiCoO}_2$  更好的性能, 比容量可达 180 mAh/g.

目前,  $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$  正极材料的制备大都采用高温固相合成法, 或者是氢氧化物共沉淀及溶胶凝胶等湿化学方法. 但以上这些制备方法的初始原料都是用纯度较高的钴镍化合物, 并由电解法制得的纯钴镍, 再经一系列酸、碱化学反应而得到最终产物, 因此制作成本较高, 而溶胶凝胶法还要使用大量的有机试剂, 操作过程繁杂.

此前, 作者曾应用电解钴、钴镍合金的方法分别制得性能优良的  $\text{LiCoO}_2$  及  $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ <sup>[6~8]</sup>, 该法虽简单且无污染, 电解液可循环使用, 但制备过程需要经过高温冶炼. 经改进, 本文采用单质金属钴、镍并联电解法<sup>[9]</sup>制备正极材料的前驱体  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$ . 然后, 再经焙烧而得  $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$  正极材料. 该法简单易行, 为进一步降低锂离子电池正极材料的制备成本、改善其充放电性能提供了可行易实现工业化的有效途径.

收稿日期: 2004-01-29, 修订日期: 2004-04-05

\* 通讯联系人, Tel: (86-22) 23503623, E-mail: jpwei@nankai.edu.cn

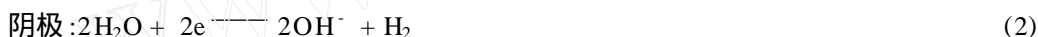
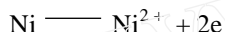
国家重点基础研究发展计划 (2002CB211800) 资助

## 1 实 验

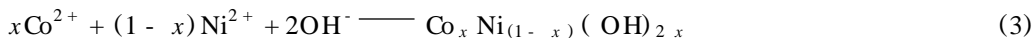
### 1.1 正极材料的制备

于同一电解槽中将同时作为正极的金属钴、镍分别放在各自的钛篮,阴极为金属镍板,在含 NaCl 的电解质溶液中,于给定的电流密度、pH 值、电极间距和一定的温度下对金属钴、镍进行并联电解.

反应如下:



如上,电解时产生的  $\text{Co}^{2+}$  与  $\text{Ni}^{2+}$  与溶液中的  $\text{OH}^-$  形成中间产物而沉淀,此过程可简单表示为:



调节 Co、Ni 两电极流过的电流比值,便可得到不同  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  含量的  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$ . 所得产物经过滤,去离子水洗涤,烘干,并分析产物中的钴、镍含量. 将烘干后所得的前驱体  $\text{Co}_x\text{Ni}_{(1-x)}(\text{OH})_{2x}$ ,与理论值过量 5% (原子比) 的  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  于玛瑙研钵中混合磨匀,然后在管式高温炉中 600 预烧 6 h,待冷却至室温时取出,再研磨,并于空气气氛中焙烧 12 h,焙烧反应温度视前驱体中的钴含量而定,约为 700 ~ 750 . 焙烧后待炉温降至室温,取出研磨过筛,即得  $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$  ( $x=0.3, 0.4, 0.5$ ) 正极材料.

另采用固相合成法制备  $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$  正极材料以作对比. 按元素摩尔比  $\text{LiCoNi} = 1.05$  0.20.8 准确称取分析纯的  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$  和  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,三者混合磨匀,然后于管式高温炉中烧结,预烧:600 ,6 h;焙烧:700 ,12 h.

### 1.2 物相、形貌及成分分析

用 X 射线衍射仪 (XRD, X-ray Diffraction, 日本理学 D/max - 2500) 作前驱体  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$  和正极材料  $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$  相分析和结构测定,测试条件:CuK 辐射,石墨晶体单色器,50mV 管压,150mA 管流;内标:硅粉;扫描电镜 (SEM, Scanning Electron Microscopy, 日立 S-3500N) 作表面形态分析;前驱体的钴、镍含量由分光光度法分析.

### 1.3 正极的制备及电池的组装、测试

以乙炔黑作导电剂,聚四氟乙烯 (PTFE) 作粘接剂,按正极活性物质 乙炔黑 PEFE = 85% 10% 5% (质量比) 准确称取各个组分. 将活性物质和乙炔黑和 PEFE 三者混合、研磨均匀,加入适量的无水乙醇作分散剂,搅拌,直至容器内物料充分粘接,之后制成 0.10 mm 左右厚度的正极膜,置于真空干燥箱中 120 下干燥 12 h 备用. 本实验模拟电池是在不断充入干燥空气的手套箱中组装完成的. 其中对电极和参比电极均用金属锂片,正极如上述,隔膜是多孔聚丙烯隔膜 (Celgard 2300),电解液为 1mol/L  $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DEC}$  (11 ,by vol). 用 Land2001A 测试系统 (武汉兰电) 作模拟电池充放电实验,充电电压截至到 4.3 V,放电电压至 3.0 V,首次充放电电流为 0.1 C,以后为 0.2 C. 数据的采集和处理均由计算机完成. 所有实验均在室温下进行.

## 2 结果与讨论

### 2.1 电解中间产物结构及成分分析

图 1 是得前驱体  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$  ( $x = 0.3, 0.5$ ) 的 XRD 谱图, 图中 a, b 两谱线均显示  $-\text{Co}(\text{OH})_2$  和  $-\text{Ni}(\text{OH})_2$  混合物的衍射峰, 对其它不同  $x$  值的前驱体, 谱线亦与此类似. 由此可知, 应用金属的并联电解, 能够得到相应的钴、镍氢氧化物沉淀.

经分析,  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$  的 Co、Ni 含量, 如表 1 所列. 结果与预想值相差不大, 由此可见, 应用并联电解制备锂离子电池正极材料前驱体  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$  是可行的.

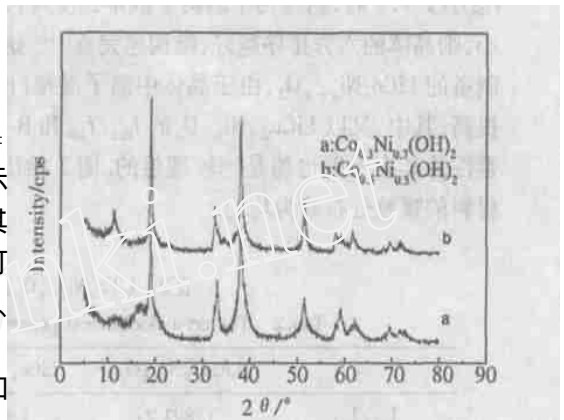


图 1 锂离子电池正极材料前驱体  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$  XRD

Fig. 1 XRD patterns of the precursor  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$  as cathode material for lithium-ion battery

表 1 锂离子电池正极材料前驱体  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$  钴、镍元素的原子比

Tab. 1 Atom ratio of Co and Ni element in the precursor  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$  as cathode material for lithium-ion battery

	$\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}(\text{OH})_2$	$\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}(\text{OH})_2$	$\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{OH})_2$
Co Ni	0.345 0.655	0.450 0.550	0.552 0.448

### 2.2 正极材料结构与性能比较

图 2 为  $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$  正极材料的 XRD 谱图. 如图可见, 由电解法或固相合成法制备的正极材料, 各谱线几乎都具有相同的特征衍射峰. 图中 (003) 峰明显比 (104) 峰高, 而 (102)、(106) 与 (108)、(110) 两组峰, 尖峰强而锐, 且不出现在杂峰, 说明合成的正极材料为层状结构, 结晶良好, 没有杂质.

表 2 列出由 XRD 分析得出的  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$  晶体结构参数, 按该晶体属  $-\text{NaFeO}_2$  六方层状结构, 其中, (111) 晶面形成了锂离子层与 M 离子层两者的有序交替排列. 但由于部分 M 离子占据了锂层中的锂离子位置<sup>[5,10]</sup>, 因而于不同条件下合成的样品, 其晶体结构的有序程度以及结构的完善性便有所不同. 一般而言, 如  $I_{003}/I_{104}$  小于 1.3 时, 则结构中的离子混排程度高, 有序化程度降低, 而  $[I_{006} + I_{102}]/I_{101}$  (R-factor)

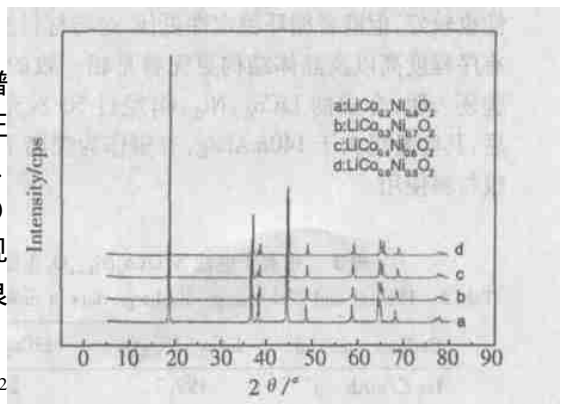


图 2 锂离子电池  $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$  正极材料 XRD 谱线

Fig. 2 XRD patterns of the  $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$  cathode materials for lithium-ion battery

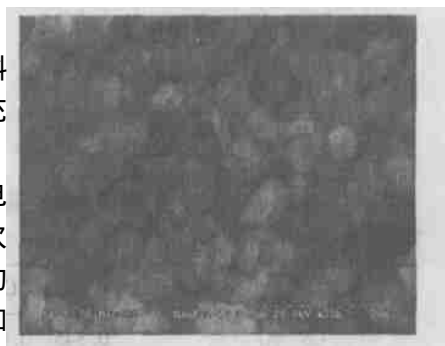
越小,则晶体的六方排序越好,结构越完善<sup>[11]</sup>.研究表明<sup>[12]</sup>,由本文以  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$  作前驱体制备的  $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ ,由于晶体中离子混排(cation mixing)程度下降,使正极材料的性能有所提高.其中,又以  $\text{LiCo}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2$  的  $I_{003}/I_{104}$  和 R-factor 值比较适中(见表 2),相应的晶体结构完善性及其有序度也均是比较理想的.图 3 给出  $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-0.3}\text{O}_{0.7}$  的扫描电镜照片.显然,此正极材料的颗粒分布甚为均匀.

表 2  $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$  正极材料晶体结构参数Tab. 2 The crystallochemical parameters of  $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$  cathode materials

	$\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$
$I_{003}/I_{104}$	1.893 2	1.916 8	2.478 5	2.018 2
R-factor	0.520 6	0.463 4	0.496 1	0.452 8

图 4 示出以  $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$  作锂离子电极正极材料的第 20 次充放电曲线.表 3 列出其第 1 次和第 20 次充放电的容量和效率.

实验表明,各正极材料  $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$  初次充放电曲线差别并不大(图略),放电电压平台相近,经过 20 次充放电循环后,则以  $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$  和  $\text{LiCo}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2$  的放电电压平台为最高.由表 3 可见,  $\text{LiCo}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2$  和  $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$  两者之首次充放电的容量较高,循环稳定性也较好,但前者循环稳定性更佳.这与材料的晶体结构有序程度高以及晶体结构更完善是相一致的.此外,实验还表明,合成的  $\text{LiCo}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2$  经过 50 次充放电循环后,其容量仍大于 140mAh/g,有望作为锂离子电池的正极材料使用.

图 3 锂离子电池  $\text{LiCo}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2$  正极材料 SEM 照片Fig. 3 SEM image of the  $\text{LiCo}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2$  cathode material for lithium ion battery表 3 锂离子电池各  $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$  正极材料的初始充放电及第 20 次充放电数据Tab. 3 The 1st and 20th charge-discharge data of different  $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$  cathode materials for lithium ion battery

Cathode material	$\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$
1st C/ mAh $\text{g}^{-1}$	199.7	212.8	207.7	181.0
1st D/ mAh $\text{g}^{-1}$	156.0	162.9	161.2	157.3
1st E/ %	78.1	76.6	77.6	86.9
20th C/ mAh $\text{g}^{-1}$	150.3	150.1	136.5	124.3
20th D/ mAh $\text{g}^{-1}$	146.0	150.7	136.8	122.9
20th E/ %	97.3	100.4	100.2	98.9

C: charge D: discharge, E: Efficiency of charge-discharge

### 3 结 论

应用并联电解法合成的  $\text{LiCo}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2$  正极材料充放电的容量较高,循环稳定性也较好,这与材料的晶体结构有序程度高及晶体结构更完善是相吻合的。 $\text{LiCo}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2$  初始放电容量为  $163\text{mAh/g}$ ,经过 50 次充放电循环后放电容量仍可保持为  $140\text{mAh/g}$ ,放电循环性能良好,有望用于锂离子电池的正极材料。并联电解法简单易行,无污染能耗低,是合成混合金属正极材料很有发展前途的一种方法。

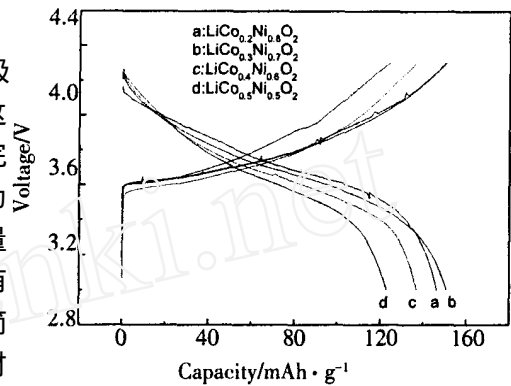


图 4 锂离子电池各  $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$  正极材料第 20 次充放电曲线

Fig. 4 The 20th charge-discharge curves of different  $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$  cathode materials for lithium-ion battery

## $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ Cathode Materials Prepared by Electrolysis of Co and Ni

WEI Jin-ping<sup>\*</sup>, SUN Xin, WANG Xiao-yu, BIAN Xi-kui, ZHAI Jin-ling, YAN-Jie  
(Institute of New Energy Material Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

**Abstract:** A new electrolytic method was developed to prepare  $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$  as a cathode material of lithium-ion battery. Contrary to the traditional method, electrolytic method is a potential method with simple process to industrialization and no pollution. Metal cobalt and nickel were electrolysed in parallel to prepare the precursor of  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$ . Different compositional precursors could be conveniently prepared by changing electrolytic current. The  $\text{LiCo}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2$  cathode prepared by this method was found favorable charge-discharge and cycle properties. For the  $\text{LiCo}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2$  cathode material, the discharge capacities in the 1st and 50th cycles were  $163\text{mAh/g}$  and  $140\text{mAh/g}$  with charge retention of 86%.

**Key words:** Lithium ion battery, Cathode material,  $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ , Electrolysis

### References:

- [1] Scrosati B. Challenge of portable power[J], Nature, 1995, 373:557~558.
- [2] Koksang R, Barker J, Shi H, et al. Cathode materials for lithium rocking chair batteries, Solid state ionic

- [J]. 1996, 84:1~21.
- [3] Ohzuku T, Uedo A, Nagayama M. Electrochemistry and structural chemistry of  $\text{LiNiO}_2$  (R3m) for 4 volt secondary lithium cells[J]. J. Electrochem. Soc. , 1993, 140(7) : 1 862.
- [4] Ritehie A G, Gwa C O, Lee J C, et al. Future cathode materials for lithium rechargeable batteries[J]. J. Power Sources , 1999 , 80 :98~ 102.
- [5] 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 dafer lithiumrion batteries[J]. Electrochem. Solid State Lett. , 1998 , 1 :117~ 119.
- [6] Wei jinping , Deng pin , Yan jie , et al. A new technique for preparation of the cathode material of lithiumrion battery[J]. Chemical Journal of Chinese University , 22(10) : 9~ 12.
- [7] Wei jinping , Xia xiaoyong , Pan guiling , et al. Preparation of  $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$  by electrolysis of  $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}$  alloy[J]. Battery Bimonthly , 2002 ,32(S1) : 53~ 55.
- [8] Xia xiaoyong ,Wei jinping , Ye mao , et al. Preparation of cathode materials  $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$  ( $x = 0.2, 0.5, 0.8$ ) for lithium ion battery by electrolysis[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry , 2003 , 20(10) :928~ 931.
- [9] Yan jie , Wei jinping , Xia xiaoyong. Preperation of cathode materials for lithium ion battery[P]. CN 02123800.6 ,2002-06-28.
- [10] Fey G T K, Chem J G, Subramanian V , et al. Preparation and electrochemical properties of Zr doped  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ [J]. J. Power Sources , 2002 ,112 :384.
- [11] Reimers J N, Rossen E, Jones C D , et al. Structure and electrochemistry of  $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$  [J]. Solid State Ioins , 1993 ,61 :335.
- [12] Cho J , Kim G, Lim H S. Effect of preparation methods of  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  cathode materials on their chemical structure and electrode performance [J]. J. Electrochem. Soc. , 1999 ,146(10) :3 571~ 3 576.