

2000-11-28

Investigation of a Complex Lithium Cobalt Nickel Oxide as Lithium Ion Battery Cathode Materials Prepared by a New Citrate Sol-gel Method

Jing-li HAN

Qing guo LIU

Recommended Citation

Jing-li HAN, Qing guo LIU. Investigation of a Complex Lithium Cobalt Nickel Oxide as Lithium Ion Battery Cathode Materials Prepared by a New Citrate Sol-gel Method[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2000 , 6(4): Article 17.

DOI: 10.61558/2993-074X.3233

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol6/iss4/17>

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(2000)04-0469-04

锂镍钴复合氧化物锂离子电池正极材料的研究

韩景立*, 刘庆国

(北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 本文报道了以碱式碳酸镍、碱式碳酸钴和碳酸锂为原料, 柠檬酸为络合剂的新溶胶凝胶法制备复合锂镍钴氧化物锂离子电池正极材料. 氨气流中制备的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 具有高的循环容量 ($\sim 190 \text{ mAhg}^{-1}$)

关键词: 可充锂离子电池; 阴极; 钴; 镍; 柠檬酸

中图分类号: TM911

文献标识码: A

锂钴氧化物具有优良的综合性能, 已经得到广泛的商业应用, 但钴资源的有限及其高的价格限制了锂离子电池的进一步推广. 锂镍氧化物比容量高, 但因结构不稳定引发的安全问题未能得到很好解决, 影响了其商业化进程. 锂镍钴复合氧化物综合了锂镍氧化物和锂钴氧化物各自的优点成为锂离子电池研究的热点.

文献中对锂镍钴复合氧化物正极材料的合成及性能进行了广泛研究. 大量报道的高温固相反应法由于钴簇的出现, 影响了钴镍分布的均匀性, 因而人们探索了氢氧化物共沉淀法和溶胶凝胶法等一类湿化学方法, 以使钴镍达到均匀地混合. 氢氧化物共沉淀法和溶胶凝胶法^[1~6]中的起始原料或添加料常用硝酸盐及氨水, 生产过程中产生环境污染.

本工作使用新的溶胶凝胶法, 以碱式碳酸镍和碱式碳酸钴及碳酸锂作原料, 廉价的柠檬酸作络合剂, 生产过程中无环境污染问题, 而且所得锂离子电池正极材料具有更优良的性能.

1 实验部分

配制柠檬酸浓溶液 (0.70 g/mL), 按配料比加入碱式碳酸镍和碱式碳酸钴及碳酸锂, 于 70 溶解, 达到均匀透明. 在减压情况下继续蒸发溶剂 (70), 直至形成胶粘的凝胶. 然后于真空干燥箱中 80 干燥 20 h, 得到疏松的前驱体.

前驱体于 300 在氧气氛中分解 24 h, 之后继续升温至 800 (升温速度: 100 /h), 在 800 保温 2 h, 6 h 降温至 500, 再随炉冷却.

用 D/max-A 型 x 射线衍射仪记录 x 射线衍射 (XRD) 图谱. S-360 型电镜扫描仪进行电镜扫描 (SEM).

收稿日期: 1999-04-19; 修订日期: 2000-06-01

* 通讯联系人

将上述制备的前驱体破碎研磨过 300 目,得到锂镍钴复合氧化物锂离子正极材料. 锂镍钴氧化物正极材料与 Polyvinylidene fluoride 和乙炔黑以 90 7 3 比例制浆,在铝箔上涂敷制膜,后于 120 °C 干燥 24 h,得到正极膜. 负极用金属锂片,隔膜用 Celgard 2400,用玻璃电池壳在干箱中组装两电极电池. 两电极电池用 Model 173 Potentiostat/ Galvanostat (EG&G Princeton Applied Research) 进行循环伏安扫描.

2 结果与讨论

样品的电镜扫描 (SEM) 表明,本方法合成的材料具有大的比表面 (图 1). 粉末颗粒中存在大量孔洞 (图 1 上),孔洞内存在皱褶 (图 1 中),皱褶表面有小颗粒 (图 1 下).

图 2 示出样品的 X-射线衍射 (XRD) 图,图中 (003) 峰明显比 (104) 峰高,还可清楚看到 (102)、(006) 及 (108)、(110) 两组峰. 此说明合成的锂镍钴氧化物正极材料为层状结构.

样品的典型循环伏安图如图 3 所示. 相应的前 3 次充放电循环曲线如图 4. 充电曲线以 0 为共同起点,放电曲线则以剩余容量为横轴,第一次不可逆容量约 50 mAh/g,第二、三次不可逆容量约为 25 mAh/g,容量高 (190 mAh/g),循环性好 (每次循环衰减约为 0.05 %). 远好于 FMC 的样品.

3 结 论

很多论文提出用 LiCoO_2 , LiNiO_2 或 LiMn_2O_4 作锂摇椅电池的阴极材料. 可是,为了解决由电解质分解引起的问题和缩减成本方面的要求,混合的 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 化合物将成为很好的被选

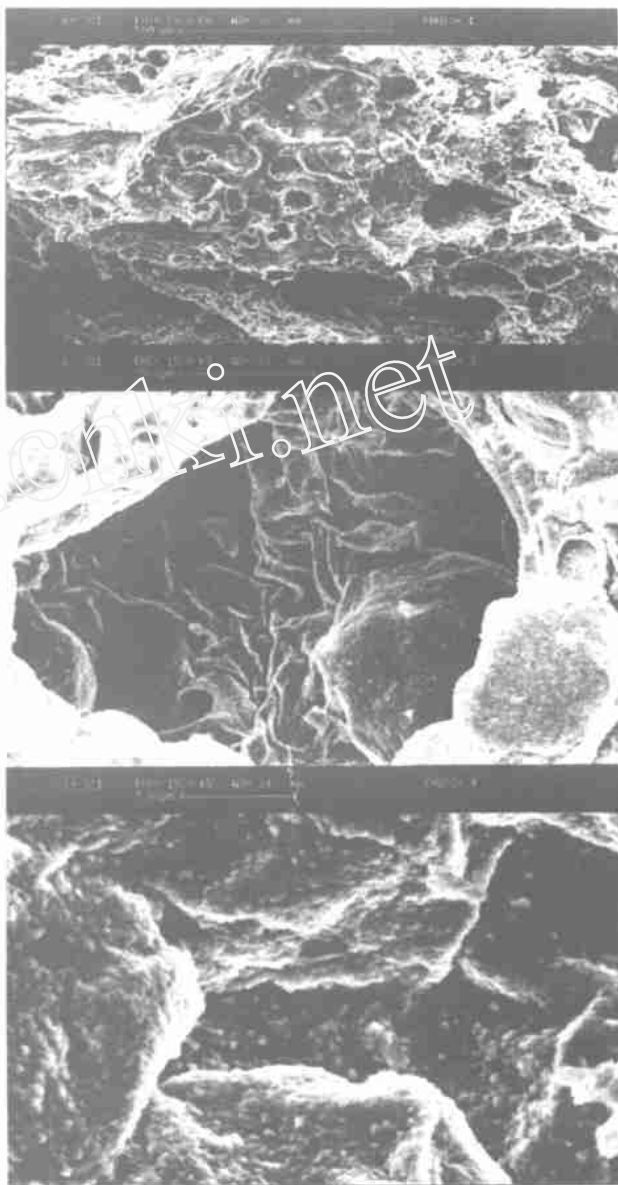


图 1 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 阴极材料 SEM 图象
颗粒中的孔洞 (上), 100 μm (330 倍)
孔洞内的皱折 (中), 20 μm (1650 倍)
表面上的小颗粒 (下), 5 μm (6800 倍)

Fig. 1 SEM images of the $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode materials
Holes in the grain (top), 100 μm (330 times)
folds in the hole (middle), 20 μm (1650 times)
small grains on the surface (bottom), 5 μm (6800 times)

材料. 这些材料通常用经典的粉末混合的陶瓷方法合成. 本文提出了一种新的软化学方法. 本方法基于溶胶凝胶, 并在氧气流中干燥和加热.

用该方法, 我们能够制备晶型很好的 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$. 它们的电化学行为与经典方法制备的对应材料非常类似. 然而, 由于干胶反应性强, 制备时间相对于经典陶瓷技术要短. 这对减小制备成本很有利. 初步的充放电研究表明, 在各种配比中, $x = 0.8$ 的组成具有很好的容量及循环性. 因此, 新溶胶凝胶法合成的复合锂镍钴氧化物具有比纯 LiCoO_2 和 LiNiO_2 好的性能.

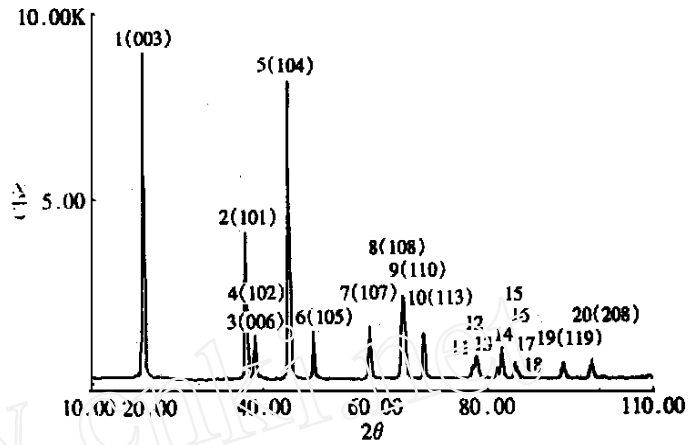


图 2 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的 X-射线衍射图

Fig. 2 The XRD diagram for $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$

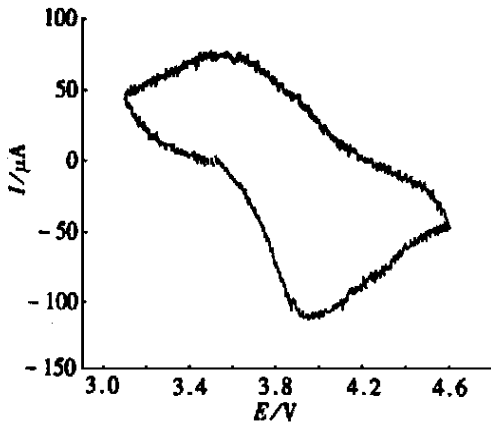


图 3 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 阴极材料循环伏安图 (0.1 mV/s, 2 mV/step)

Fig. 3 Cyclic voltammograms of the $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode materials (0.1 mV/s, 2 mV/step)

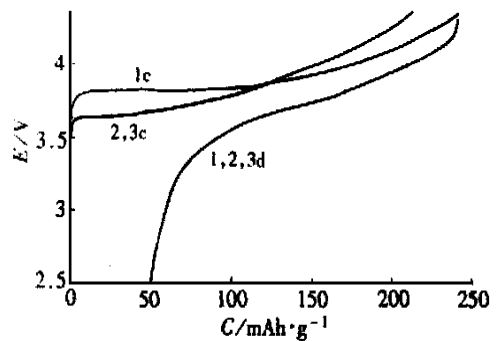


图 4 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 阴极材料充放电循环图. c, d 分别表示充电和放电, 1, 2, 3 表示充电或放电的次数

Fig. 4 The charge/discharge cyclic diagram of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode materials. c and d denote charge and discharge respectively. 1, 2 and 3 denote times of charge/discharge respectively

Investigation of a Complex Lithium Cobalt Nickel Oxide as Lithium Ion Battery Cathode Materials Prepared by a New Citrate Sol-gel Method

HAN Jing-li^{*}, LIU Qing-guo

(Inst. of Material Sci. and Engin., Beijing Univ. of Sci. and Techn., Beijing 100083, China)

Abstract: The synthesis and electrochemical characteristics of lithium cobalt nickel oxide as cathode materials for rechargeable lithium batteries were investigated. It was clarified from these investigations that lithium cobalt nickel oxide has been produced from basic cobalt carbonate, basic nickel carbonate, lithium carbonate, and citrate. $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ prepared under the stream of oxygen gas showed a higher cycling capacity of ($\sim 190 \text{ mAhg}^{-1}$).

Key words: Rechargeable lithium ion batteries, Cathodes, Cobalt, Nickel, Citrate

References:

- [1] Caurant D, Baffier N, Garcia B, Pereira Ramos J P. Synthesis by a soft chemistry route and characterization of $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) cathode materials [J]. Solid State Ionics 1996, 91:45.
- [2] Young-Min Chaoi, Sur Pyun, Seong-In Moon. Effects of cation mixing on the electrochemical lithium intercalation reaction into porous $\text{Li}_{1-y}\text{Ni}_y\text{Co}_y\text{O}_2$ electrodes [J]. Solid State Ionics 1996, 89:43.
- [3] Hajime Arai, Shigeto Okada, Yoji Sakurai and Jun-ichi Yamaki. Electrochemical and thermal behavior of $\text{LiNi}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$ ($M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ti}$) [J]. J. Electrochem. Soc. 1997, 144:3 117.
- [4] E. Zhecheva, R. Stoyanova, M. Gorova, R. Alcantara, J. Morales and J. L. Tirado. Lithium cobalt citrate precursors in the preparation of intercalation electrode materials [J]. Chem. Mater. 1996, 8:1 429.
- [5] Kang S G, Kang S Y, Ryu K S, Chang S H. Electrochemical and structural properties of HT-LiCoO₂ and LT-LiCoO₂ prepared by the citrate sol-gel method [J]. Solid State Ionics 1999, 120:155.
- [6] Stoyanova R, Zhechev E, Kuzmanova E, Alcantara R, Lavela P, Tirado J L. Aluminium coordination in $\text{LiNi}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ solid solutions [J]. Solid State Ionics 2000, 128:1.