

2001-05-28

New progress in studies of lithium nickel oxide as positive electrode materials of lithium ion batteries

Han-san LIU

Yong YANG

State Key Lab for Phys.Chem.of Solid Surface and Dept.of Chem., Xiamen Univ.,Xiamen 361005,China;
yyang@xmu.edu.cn

Zhong-ru ZHANG

Zu-geng LIN

Recommended Citation

Han-san LIU, Yong YANG, Zhong-ru ZHANG, Zu-geng LIN. New progress in studies of lithium nickel oxide as positive electrode materials of lithium ion batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2001 , 7(2): Article 7.
DOI: 10.61558/2993-074X.3245
Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol7/iss2/7>

This Review 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(2001)02-0145-10

锂离子电池正极材料锂镍氧化物研究新进展

刘汉三,杨勇*,张忠如,林祖赓

(厦门大学化学系固体表面物理化学国家重点实验室 福建 厦门 361005)

摘要: 锂镍氧化物是目前大容量大功率锂离子电池正极材料的主要候选材料之一. 本文详细介绍了锂镍氧化物作为锂离子电池正极材料的实用化困难与其结构的内在联系,以及解决这些困难所进行的合成方法和掺杂改性研究的概况. 探索新的合成方法以及多组分掺杂改性应是今后锂镍氧化物的研究方向.

关键词: 锂镍氧化物;合成;结构;性能;多元素掺杂

中图分类号: O646.54;TM911.1

文献标识码: A

1990年日本 Sony 公司开发出锂离子电池,引起了世界范围的广泛关注. 新型电极材料和电解质选择是锂离子电池研究的主要内容. 近几年来,碳负极性能不断改善和提高^[1],并且屡有新的高性能负极体系出现^[2,3],电解质的研究也取得很大进展^[4]. 相对而言,作为锂离子电池锂源的正极材料研究较为滞后,成为制约锂离子电池整体性能进一步提高的关键因素. 目前,正极材料的研究正受到越来越多的重视. 研究较多的正极材料包括 LiCoO_2 , LiNiO_2 和 LiMn_2O_4 , 其中层状结构的 LiCoO_2 电极性能良好,是当前市场上商品锂离子电池广泛采用的正极材料,但也存在价格高,污染大等缺点;尖晶石结构的 LiMn_2O_4 价格便宜,无污染,被视为取代 LiCoO_2 的首选材料,获得广泛深入的研究,但由于容量偏低,高温下容量衰减严重等问题,其应用范围仍受到一定的限制;与结构相似的 LiCoO_2 相比, LiNiO_2 具有容量高,功率大,价格适中等优点,但也存在合成困难,热稳定性差等问题,其实用化进程一直较缓慢. 然而,随着掺杂型锂镍氧化物(如 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ^[5]等)性能的改善和提高,况且,将锂离子电池的应用扩展到电动汽车(EV, HEV),蓄能电站,军事应用等工业大电池领域正成为研究热点,而在上述3种正极材料中,则 LiNiO_2 无疑是要求大容量,大功率,长寿命,经济安全的工业大电池首选材料. 因此,近几年来 LiNiO_2 又重新成为 LiCoO_2 取代材料研究的热点. 法国 SAFT 公司^[6]和日本“新阳光计划”^[7]均在这一领域投入相当人力和财力,国内也有少量单位开展这方面的工作,但投入相对较少. 本文主要从 LiNiO_2 合成方法的研究,结构与性能的关系和掺杂改性研究等3个方面对 LiNiO_2 研究的新进展进行简单详述.

收稿日期:2000-10-13

* 通讯联系人, E-mail: yyang@xmu.edu.cn

基金项目:国家杰出青年科学基金(29925310)和国家“973”项目资助项目

1 合成方法的研究

传统的 LiNiO_2 高温固相反应合成是将锂盐 (Li_2O , LiOH , LiNO_3 等), 镍盐 (NiO , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 等) 及其它掺杂元素的盐类混合均匀后, 压制成片或丸, 在 $650 \sim 850$ 下多次高温煅烧, 冷却研磨而得其粉末. 此高温固相反应易生成非计量比产物, 产物的重现性和一致性差, 这是 LiNiO_2 应用受到限制的主要原因. 因而, 如何改进合成方法, 获得性能优良的 LiNiO_2 已成为研究此种材料的关键.

出现上述非计量比产物的原因主要有: 1) 在高温合成条件下, 锂盐容易挥发而导致锂缺陷产生^[8]; 2) 从 Ni^{2+} 氧化到 Ni^{3+} 存在较大的势垒其氧化难于完全^[9]; 3) 高温下, LiNiO_2 易发生相变和分解反应, 比如在空气中超过 720 , LiNiO_2 即开始从六方相向立方相转变, 这种发生大量锂镍置换 (displace) 的立方相没有电化学活性, 且其逆过程很慢而不完全^[10]. 针对这些因素, 采用一系列优化措施可促进接近计量比的 LiNiO_2 产物的合成. 如在反应物中加入过量锂盐, 可弥补 Li_2O 挥发造成的影响; 在反应物中加入易分解的氧化剂成分 (如 NO_3^- 等), 在氧气氛中进行反应以抑制分解, 促进 Ni^{2+} 氧化成 Ni^{3+} 或者干脆先对 Ni^{2+} 进行预氧化处理, 都能有效地减小合成产物中 Ni^{2+} 的含量; 高温固相反应在 650 以下产物不纯, 在空气中 720 以上将发生不完全可逆相变, 超过 850 将分解成 NiO , 因此合成温度宜根据氧压力的大小控制在 700 左右^[11]. 通过这些优化措施, 目前可以制备出 $z = 1\% \sim 2\%$ 的 $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ 产物, 但完全满足计量比的产物仍难实现.

合成方法的研究还包括对产物均一性和产物颗粒大小与形貌的表征^[12]. 产物中尤其是掺杂型产物中元素分布不均一将对性能产生不良影响, 采用提高温度、增加反应时间可以使产物趋向均一, 但会助长非计量比产物的生成, 最佳的方法是采用预混匀处理即利用共沉淀 (coprecipitation) 或溶胶凝胶 (sol-gel) 方法, 在反应前使各元素离子混合均匀. 以往研究表明, 产物颗粒大小与形貌对电极性能有很大影响, 但目前有关文献这方面的研究仍较少, 有待加强. 此外, 传统的固相反应因高温, 长时耗而造成操作不便, 成本增长, 因此需要探索其他新的低温液相合成方法. 以下列出了传统高温固相合成方法存在的问题及其相应对策.

存在问题	相应对策
难于生成计量比产物	加入过量锂盐
(1) Li 挥发	增加氧化剂成分 (NO_3^- 等)
(2) Ni^{2+} 难氧化	在氧气氛下反应
(3) 高温相变与分解	预氧化处理 (NiOOH)
	适宜反应温度 (~ 700)
产物元素分布的均一性	预混匀处理 (sol-gel, 共沉积)
产物颗粒大小形貌的差异	控制反应温度和时间
高温, 长时耗缺点	采取液相合成等新方法

综合以上考虑, 目前 LiNiO_2 合成方法主要有两大类. 一是改进型的高温固相反应^[13~18]. 如 sol-gel 预处理法: 采用柠檬酸, 己二酸, 丙烯酸等为螯合剂, 与镍、锂或其它掺杂元素的硝酸

盐或醋酸盐溶液混合形成溶胶,加热挥发形成凝胶,再将干燥后的凝胶作为前驱体,结合为防止非计量比产物出现的各种措施,高温固相合成 LiNiO_2 。这一方法有效保证了产物的均一性,更重要的是大大缩短了反应时间,也有利于接近计量比产物的生成,成为目前广泛采用的实验方法,而且在工业生产上也不难实现。第二类是完全撇开传统合成的新方法^[19~23]。如预氧化离子交换法:先用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 将 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 氧化成 NiOOH ,再于水热合成条件下令 Li^+/H^+ 发生离子交换反应,最终得到 LiNiO_2 产物。这种方法克服了传统方法的高温长时耗缺点,但 NiOOH 存在两种不同晶型的差异,氧化剂残余物 SO_4^{2-} 以及产物中少量残余水的存在,都对该方法合成的产物性能造成很大影响,所以新方法还有待于继续探索。

2 结构和性能的关系

理想 LiNiO_2 晶体为 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型菱方层状结构,属于 $R\bar{3}m$ 空间群,其中 6c 位上的 O 为立方密堆积,3a 位的 Ni 和 3b 位的 Li 分别交替占据其八面体空隙,在 $[111]$ 晶面方向上呈层状排列^[24],如图 1。从电子结构方面来看,由于 Li^+ ($1s^2$) 能级与 O^{2-} ($2p^6$) 能级相差较大,而 Ni^{3+} ($3d^7$) 能级更接近 O^{2-} ($2p^6$) 能级,所以 Li-O 间电子云重叠程度小于 Ni-O 间电子云重叠程度, Li-O 键远弱于 Ni-O 键。在一定条件下, Li^+ 能够在 NiO 层与层之间进行嵌入脱出,使 LiNiO_2 成为理想的锂离子电池嵌基材料。但是,作为实际电极材料的 LiNiO_2 存在易生成非计量比产物,导致第一次循环容量损失;充放电过程包含多次相变,导致电极容量衰退快;高脱锂状态下热稳定性差,带来安全性问题等实用化困难^[25]。

2.1 产物非计量比与第一次循环容量损失

研究表明^[26],合成产物的非计量比是导致 LiNiO_2 电极第一次循环容量损失的主要原因。非计量比 LiNiO_2 主要体现为锂、镍离子的错位及缺锂富镍状态。由 XRD 精化(Rietveld refinement)可确认 LiNiO_2 合成产物 Li^+ 位上存在 Ni^{2+} ^[26];而中子衍射实验^[27]证明 Li^+ 不在 Ni^{3+} 位。为了维持 Ni^{2+} 进入 Li-O 层后体系的电中性平衡,原 Ni-O 层中也必然有等量的 Ni^{2+} 存在,所以非计量比产物可表示为 $[\text{Li}_{1-y}\text{Ni}_y^{2+}]_{3b}[\text{Ni}_{1-y}^{3+}\text{Ni}_y^{2+}]_{3a}\text{O}_2$ 。C. Delmas 小组^[25,28]认为非计量比 $\text{Li}_{1-y}\text{Ni}_{1+y}\text{O}_2$ 层间 Ni^{2+} 在脱锂后期将被氧化成离子半径更小的 Ni^{3+} ,造成该离子附近结构的塌陷,在随后的嵌锂过程中, Li^+ 将难于嵌入已塌陷的位置上,从而造成嵌锂量减少,致使第一次循环容量损失。但 K.-B. Kim 等人^[29]认为层间和层中 Ni^{2+} 应在脱锂前期同时发生氧化,而且层间 Ni^{2+} 周围的 Li^+ 会优先脱出,容量损失主要发生在第一次循环脱锂前期。另外,

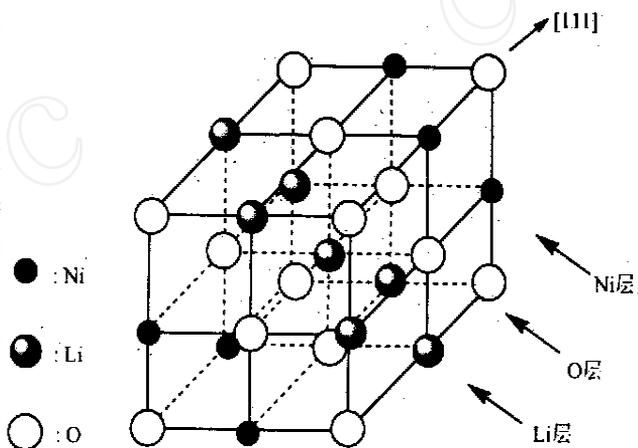


图1 层状 LiNiO_2 的晶体结构示意图

Fig. 1 A cubic lattice representation of LiNiO_2 layered structure

如果脱锂充电过程到高电压,生成高脱锂产物,那么此时 Ni-O 层结构将由数量占大多数而半径较小的 Ni^{4+} 决定,同时具有 Jahn-Teller 效应的少量 Ni^{3+} 将通过四面体空隙转移到 Li^+ 空位^[30],起到稳定整个结构的作用,从而也造成更大的容量损失.由此可见,合成产物非计量比偏移值越大,电极第一次循环容量损失和高电压下充电容量损失越大.因此,合成尽可能接近计量比的产物成为 LiNiO_2 研究的首要环节.

2.2 结构相变与嵌脱过程不可逆性

理想的嵌基材料要求嵌入脱出过程前后其结构变化不大而且可逆.然而实际材料往往难于完全达到这一要求.特别是氧化物材料,由于保持稳定有序相结构的是离子键的静电作用力,离子在其中进行嵌入脱出必然发生结构的变化. LiNiO_2 也不例外,在 Li^+ 的嵌入脱出过程中发生一系列结构相变. T. Ohzuku 等人^[24]详细研究了一过程,并将其分为四个阶段, C. Delmas 等人^[31]进一步研究其中一些细节问题,并解释了发生相变的原因.图 2^[31]是 $C/100$ 下 Li_xNiO_2 充放电曲线及其相应的微分曲线.他们认为 Li_xNiO_2 的充放电过程主要经历以下几个相变阶段:

. $1.00 > x > 0.75$ 区间: Li_xNiO_2 为菱面体相 R1 (Rhombohedral phase),相应的微分曲线存在两对峰,说明虽然晶型未变,但微观结构正在发生变化;

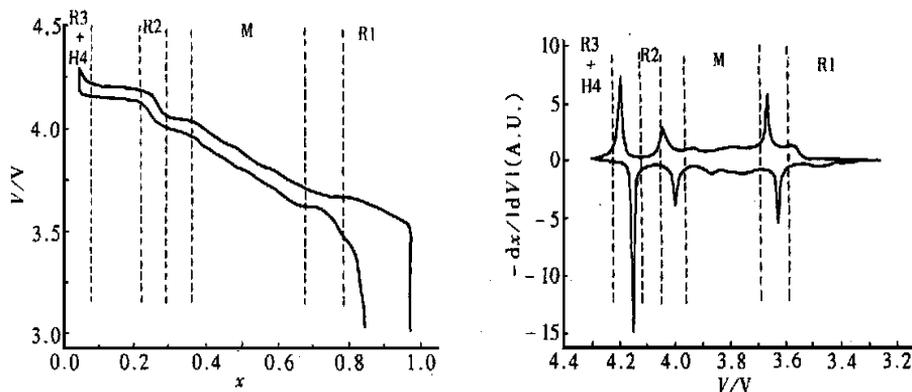


图 2 LiNiO_2 的充放电曲线及其微分曲线

Fig. 2 Charge-discharge cycle of a Li/LiNiO_2 cell and corresponding derivative curve^[31]

. $0.75 > x > 0.45$ 区间: Li_xNiO_2 转变为单斜晶相 M (Monoclinic phase),其微分曲线也存在两对峰,但峰强较弱,表明此区间微观结构相对稳定;

. $0.45 > x > 0.25$ 区间: Li_xNiO_2 重新转变成一个新的菱面体相 R2,微分曲线有一对较强的峰显示出这一相变过程;

. $0.25 > x > 0.00$ 区间: Li_xNiO_2 先是出现一个新的菱面体相 R3,继而出现六方相 H4 (Hexagonal phase). H4 相是 NiO_2 ,为 O1 型堆积(六方密堆积 ABAB ..),与 LiNiO_2 的 O3 型堆积(立方密堆积 ABCABC ..)相比,结构已发生较大变化^[16].微分曲线显示出一对较强的不对称峰.可知,此区间的相变过程是不可逆的.

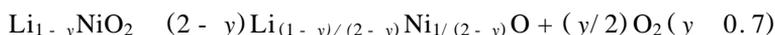
实际上,图中相变区域的划分并没有如上那么绝对,而是在相与相之间存在一个过渡区,在充放电曲线上表现为一段电压平台,在微分曲线上表现为一对相变峰。

LiNiO₂ 嵌入脱出过程的多次相变对电极性能有重要影响。相变过程的结构变化降低了电极长期循环的稳定性,导致容量衰减和寿命缩短。充电后期相变的不可逆性,要求电极充电过程必须控制在 4.1 V 以下,这就将 LiNiO₂ 的比容量限制在 ~200 mAh/g (约 0.75Li⁺)。如果充电电压超过 4.1 V,将产生不可逆容量损失。实验^[8]证明当充电至 4.8V 时,将生成组成为 Li_{0.06}NiO₂ 的产物,其每次循环的不可逆容量损失高达 40 ~ 50 mAh/g,数次循环后即完全失效。

电子衍射实验^[32]表明 Li_xNiO₂ 中存在着因锂离子/空位有序化 (lithium/vacancy ordering) 而形成的超晶格结构。正是由于这种超晶格结构随 Li⁺ 的脱出和缺陷的增加而发生重排,晶体点阵类型才发生从 R1 M R2 R3 的变化。要抑制这种锂离子/空位的有序化重排有两种途径:1) 在锂位掺入其他离子,造成锂层自身的无序化。如在 Li⁺ 位存在 Ni²⁺ 的非计量比 Li_{1-x}Ni_{1+x}O₂,当 x = 0.06 时,其放电过程将不出现单斜相^[32];2) 在镍位掺入其他离子,通过镍层的无序化影响锂层的有序化。如掺入 15% 的 Mg²⁺ 后相变几乎消失^[33]。由此可见,掺杂改性是抑制 LiNiO₂ 嵌入脱出过程结构相变,提高电极性能的重要途径。

2.3 热稳定性与安全性

安全性一直是阻碍锂电池发展的重要因素。随着锂离子电池的出现和安全保护措施的加强,才驱除笼罩在锂电池上的这片“阴影”。但是在特殊条件下,以嵌基材料为电极的锂离子电池仍然存在一定的安全隐患,这与嵌基材料的热稳定性有重要关系。比较在同一条件下(电解液为 PC/EC/DMC (1/1/3) + LiPF₆ (1M)) 充电至 4.2V (vs. Li/Li⁺) 的 LiCoO₂, LiNiO₂ 和 LiMn₂O₄ 正极材料的 DSC 曲线^[25]可知,其热分解温度依次为 LiMn₂O₄ > LiCoO₂ > LiNiO₂, 放热效应依次 LiNiO₂ > LiCoO₂ > LiMn₂O₄。亦即在这三种研究最多的正极材料中, LiNiO₂ 的热稳定性问题尤为突出。LiNiO₂ 热稳定性差的原因在于高脱锂状态下,即充电过程后期, Ni³⁺ 被氧化成 Ni⁴⁺, 而 Ni⁴⁺ 氧化性特别强,不仅氧化分解电解质,腐蚀集流体,放出热量和气体,而且自身不稳定,在一定温度下容易放热分解并析出 O₂。当热量和气体聚集到一定程度,就可能发生爆炸,使整个电池体系遭到破坏。因此,提高材料的热稳定性是 LiNiO₂ 安全性研究的主要内容。LiNiO₂ 热稳定性与充电状态有关, DSC 曲线^[25,34]显示随充电电压的升高, LiNiO₂ 的热分解温度相应降低,但放热峰升高;此外,还与电解液的抗氧化能力有关。H. Arai 等人^[35]研究了不同嵌锂量 Li_{1-y}NiO₂ 的热分解行为,提出如下热分解机理:



并认为产生放热反应的原因在于高脱锂状态下锂、镍离子发生了混合,锂镍氧化物从有序层状结构转变为无序岩盐结构。但 LiNiO₂ 的热分解机理和原因还需要更多的实验证据,有待进一步研究。

3 掺杂改性研究

如前所述,由于 LiNiO₂ 本身存在合成困难,结构相变和热稳定性差等而难于实用化,这些

问题的根源都与 LiNiO_2 的内在结构有关. 只有通过外来元素的参与, 改变或修饰 LiNiO_2 的结构, 才是实现 LiNiO_2 作为锂离子电池正极材料的最有效途径.

至今为止, 掺杂改性研究已经考察了几乎遍及半个周期表的元素, 包括 Na、Ca、Mg、Al、Zn、B、F、S、Co、Mn、Ti、V、Cr、Cu、Cd、Sn、Ga、Fe^[25]. 其中 Co 的掺杂研究较早较多也较成功, 研究^[36]表明 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y = 0.1 \sim 0.2$) 既改善了 LiNiO_2 的缺点, 又体现出比 LiCoO_2 更好的性能, 比容量能达到 180 mAh/g, 如能进一步改善其循环寿命, 将成为最有希望取代 LiCoO_2 并得到广泛应用的正极材料. 单组分掺杂研究主要从元素的种类, 掺杂量, 固溶体形成, 掺杂方法等角度来考察掺杂后的电化学性能. 掺杂效应主要表现在:

1) 提高高脱锂状态下的热稳定性及其安全性: 实验表明一些元素的掺杂能够提高 LiNiO_2 的热稳定性. 未掺杂 Li_xNiO_2 ($x = 0.3$) 热分解温度为 ~ 200 °C^[37], 而掺 15% Mg 的为 224 °C^[33], 掺 20% Co 的为 220 °C^[38], 掺 20% Co + 10% Al 的为 230 °C^[39], 掺 Ti + Mg 后甚至达到 400 °C^[25], 并且释放的热量大幅度减小. 文献^[40]认为未掺杂 LiNiO_2 在充电后期相变至六方相阶段先后经历晶格参数各异的 3 种六方相形态 (H1, H2, H3), 其中 H3 发生不可逆的层间距萎缩, 而 $\text{LiMg}_{0.125}\text{Ti}_{0.125}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_2$ 在同样条件下不出现 H3, 因此抑制 H3 的生成能提高热稳定性.

2) 减小容量损失, 提高循环可逆性: C. Delmas 等^[41]认为掺杂元素的作用与其在 LiNiO_2 结构中的位置有关. 磁性研究证明掺杂离子 Co^{3+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 位于 Ni-O 层, 由于离子半径、价态的不同, 对非计量比化合物中 Ni^{2+} 含量的影响也不同, 掺 Co^{3+} 将减少 Ni^{2+} 含量, 掺 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 将增加 Ni^{2+} 含量^[41]; 而掺杂离子 Mg^{2+} 处于 Li-O 层, 取代非计量比化合物 Li-O 层中的 Ni^{2+} , 起到支撑作用, 从而避免在充电后期出现结构塌陷, 造成不可逆容量损失.

此外, 外来元素的掺入能阻止 Li^+ / 空位的有序化重排, 抑制结构相变的发生, 提高循环可逆性. 比较 Li_xNiO_2 , $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$ 的充放电曲线及其微分曲线, 可看到掺杂后结构相变几乎消失^[41]. 从充放电前后体积的变化也可以看出掺杂对结构相变的抑制^[33], $\text{LiNi}_{0.87}\text{Mg}_{0.13}\text{O}_2$ 充电至 $\text{Li}_{0.3}\text{Ni}_{0.87}\text{Mg}_{0.13}\text{O}_2$, 体积变化为 1.83%, 而同等条件下 LiNiO_2 的体积变化为 2.87%.

3) 提高充放电电压: 掺入外来元素能改变本体材料的电极电势, 根源在于电子能级的变化. G. Ceder 等^[42, 43]通过从头计算 (ab initio) 和第一性原理计算 (first principle) 等理论研究, 认为决定充放电电压的是氧离子参与电子交换的程度. 当掺杂离子为不含 d 轨道的 Al^{3+} 时, 氧离子参与电子交换的程度将增加, 充放电电压也同时升高. L. A. Montoro 等人^[44]通过 XAS 实验研究了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 的电子结构及其变化, 认为 Li^+ 的嵌脱过程除引起 Ni 价态的变化外, 还会导致 O 价态的变化. 这些观点与传统上认为充放电电压只由过渡金属离子价态变化来决定的有差异, 值得进一步研究和论证.

4) 改善大倍率充放电能力: 锂镍氧化物的大倍率充放电能力部分取决于材料中 Li^+ 的化学扩散系数和电子的电导率. Co^{3+} 、 Al^{3+} 的掺杂能够稳定 LiNiO_2 的 2D 层状结构, 有利于 Li^+ 的扩散, Fe^{3+} 的掺杂倾向于 3D 结构的形成, 不利于 Li^+ 的扩散^[41]. LiNiO_2 中 Ni^{3+} 电子排布为 $t_{2g}^6e_g^1$, 电子导电性比 LiCoO_2 ($\text{Co}^{3+}: t_{2g}^6e_g^0$) 强, 因此要提高 LiNiO_2 的导电性, 掺杂元素也必须

具有孤对电子.文献^[38]认为 Co^{3+} 的掺杂提高 LiNiO_2 的导电性是因为 Co^{3+} 先氧化成具有孤对电子的 Co^{4+} .此外,导电性还与掺杂后缺陷的分布状况有关.

5) 对比容量的影响:从理论上讲,外来元素的掺入对 LiNiO_2 比容量的影响主要与掺入元素的价态高低、价态是否可变以及原子量大小有关^[45].价态不变元素(如 Mg^{2+} , Al^{3+} 等)的掺杂将限制 Li^+ 的脱出,减低比容量;低价元素(如 Mg^{2+})的掺杂要求部分 Ni^{3+} 氧化到 Ni^{4+} ,减小电子转移数,而高价元素(如 Ti^{4+})的掺杂要求部分 Ni^{3+} 还原到 Ni^{2+} ,增大电子转移数;比 Ni 原子轻的元素(如 Mg , Al 等)掺杂有利于比容量的提高.凡此等等,除了考虑掺杂元素对结构和性能的影响外,选择掺杂元素时还应尽量选取价态可变,质量轻,价格便宜的高价态元素离子.

以上表明通过掺杂改性可以改善 LiNiO_2 的性能,但不同元素具有不同的掺杂效应,单一组分的掺杂有利也有弊,只有结合多种元素的掺杂作用,扬长避短,才能全面提高 LiNiO_2 的整体性能.目前,已有 $\text{Ti} + \text{Mg}^{[41]}$, $\text{Co} + \text{Y}$, $\text{Co} + \text{Al}$, $\text{Co} + \text{Ti} + \text{Mg}^{[39]}$, $\text{Co} + \text{F}^{[46]}$, $\text{Co} + \text{Mn}^{[47]}$ 等多组分掺杂的报道.我们课题组的初步实验结果也表明,适当的多组分元素掺杂能够提高 LiNiO_2 电极材料的容量和热稳定性.显然,多组分掺杂研究的实验工作量非常大,如果没有一定的规律或理论来指导,势必走向盲目.因此,很有必要深入探讨掺杂效应的内在原因,揭示掺杂元素对 LiNiO_2 本体电子结构和晶体结构的影响,通过实验和理论计算找出一些普适性规律,逐步确立掺杂改性的选择依据.由于这方面工作难度较大,目前进展还较缓慢,但已经引起研究者的广泛重视.

4 结束语

综上,锂镍氧化物具有容量高,价格适中等优势,适宜作为锂离子电池的正极材料应用于从手机电池到电动车电池的广泛领域中.但其存在的合成困难,结构不稳定和热稳定性差等问题,而阻碍了其实用化.通过深入研究 LiNiO_2 的结构和性能之间的内在联系,目前已经能够分析出这些问题产生的根源,并由此找到解决问题的各种措施.一方面,通过优化合成条件,改进合成方法,可以合成接近理论计量比并且一致性较好的产物,但传统固相合成方法存在的高温,长时耗,高能耗等缺点要求进一步开发简便经济的新方法.另一方面,通过单组分掺杂改性可以从不同角度提高 LiNiO_2 的性能,但要全面提高 LiNiO_2 的整体性能,还有赖于多组分掺杂.同时在目前广泛考察单组分掺杂效应的基础上,深入探索其产生的微观原因,才能为多组分掺杂建立可靠的选择依据.这将是今后锂镍氧化物研究的重点和难点.总之,锂镍氧化物研究已经取得很大进展,并重新引起研究人员和生产厂家的广泛重视,在进一步改善和提高其性能尤其是安全性之后,掺杂型锂镍氧化物将走向实用化.

Zhang Z R, Liu H S, Yang Y, Lin Z G. Synthesis and performance of $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1-x-y}\text{A}_x\text{B}_y\text{O}_2$ cathode materials, to be submitted.

New progress in studies of lithium nickel oxide as positive electrode materials of lithium ion batteries

LIU Han-san , YANG Yong^{*} , ZHANG Zhong-ru , LIN Zu-geng
(State Key Lab for Phys. Chem. of Solid Surface and Dept. of Chem. ,
Xiamen Univ. , Xiamen 361005 , China)

Abstract : Lithium nickel oxide as the positive electrode of lithium ion batteries has aroused more and more interests. This paper reviews the recent reserches on synthesis and element-substitution of LiNiO_2 cathode material , and summarizes the intrinsical relationship between properties and sturcture of the material. The developments of new synthesis methods and mutil-substitution of the material are expecting to be studied in the future research.

Key words : Lithium nickel oxide , Synthesis , Structure , Performance , Multi-element-substitution

References :

- [1] Eudo M , Kim C , Nishimura K. Recent development of carbon materials for Li ion batteries[J]. Carbon , 2000 , 38(2) :183 ~ 197.
- [2] Winter M , Besenhard J O , Besenhard O , et al. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. Adv. Mater. , 1998 , 10 :742.
- [3] Poizat P , Laruelle S , Grugeon S , et al. Nano-sized transition-metal oxides as negative electrode materials for lithiumion ion batteries[J]. Nature , 2000 , 407 :496 ~ 499.
- [4] Boone B. Owens. Solid State electrolytes:overview of materials and applications during the last third of the Twentieth Century[J]. J. Power Sources , 2000 , 90 :2 ~ 8.
- [5] Bruno Scrosati. Recent advances in lithiumion battery materials[J]. Electrochemica. Acta , 2000 , 45 :2 461 ~ 2 466.
- [6] Broussely M. Recent developments on lithium ion batteries at SAFT [J]. J. Power Sources , 1999 , 81-82 :140 ~ 143.
- [7] Tamura K , Horiba T. Large-scale development of lithium batteries for electric vehicles and electric power storage applications[J]. J. Power Sources , 1999 , 81-82 :156 ~ 161.
- [8] Lu Chung-hsin , Lee-Cheng. Reaction mechanism and kinetics analysis of lithium nickel oxide during solid-state reaction[J]. J. Mater. Chem , 2000 , 10 :1 403.
- [9] Barboux P , Tarascon J M , Shokoochi F. K. The use of acetates as precursors for the low temperature synthesis of LiNiO_2 and LiCoO_2 intercalation compounds[J]. J. Solid State Chem. , 1991 , 94 :185.
- [10] Schoonman J , Tuller H L , Kelder E M. Defect chemical aspects of lithium-ion battery cathodes[J]. J. Power Sources , 1999 , 81-82 :44 ~ 48.
- [11] Kanno R , Kubo H , Kawamoto Y , et al. Phase relationship and lithium deintercalation in lithium nickel oxides

- [J]. *J. Solid State Chem.*, 1994, 10: 216.
- [12] Li W, Currie J C, Wolstenholme J. Influence of morphology on the stability of LiNiO_2 [J]. *J. power Sources*, 1997, 68(2): 565 ~ 569.
- [13] Chang C C, Kumta P N. Particulate sol-gel synthesis and electrochemical characterization of LiMO_2 ($M = \text{Ni}, \text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$) powders [J]. *Journal of Power Sources*, 1998, 75(1): 44 ~ 55.
- [14] Spahr M E, Novak P, Schnyder B, et al. Characterization of layered lithium nickel manganese oxides synthesized by a novel oxidative coprecipitation method and their electrochemical performance as lithium insertion electrode materials [J]. *Journal of the electrochemical Society*, 1998, 145(4): 1113 ~ 1121.
- [15] Lu C H, Lee W C. Novel emulsion process for synthesizing submicron lithium nickel oxide powder used in lithium ion batteries [J]. *Materials Letters*, 1999, 40(3): 103 ~ 108.
- [16] Lee Y S, Sun Y K, Nahm K S. Synthesis and characterization of LiNiO_2 cathode material prepared by an adipic acid-assisted sol-gel method for lithium secondary batteries [J]. *Solid State Ionics*, 1999, 118(1-2): 159 ~ 168.
- [17] Julien C, Letranchant C, Rongan S, et al. Layered $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ cathode material grown by soft-chemistry via various methods [J]. *Materials Science and Engineering*, 2000, B76: 145 ~ 155.
- [18] Julien C, Michael S S, Zelkienicz S. Structural and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$ synthesized by different low-temperature techniques [J]. *International Journal of Inorganic Materials*, 1999, : 29 ~ 37.
- [19] Palacin M R, Larcher D, Audemer A, et al. Low-temperature synthesis of LiNiO_2 - Reaction mechanism, stability, and electrochemical properties [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144(12): 4226 ~ 4236.
- [20] Yamada K, Sato N, Fujino T, et al. Preparation of LiNiO_2 and $\text{LiM}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ ($M = \text{Co}, \text{Al}$) films by electrostatic spray deposition [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 1999, 3(3): 148 ~ 153.
- [21] Maruta J, Yasuda H, Yamach M. Low-temperature synthesis of lithium nickelate positive material from nickel hydroxide for lithium cells [J]. *J. Power sources*, 2000, 90: 89 ~ 94.
- [22] Obrovac M N, Mao O, Dahn J R. Structure and electrochemistry of LiMO_2 ($M = \text{Ti}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) prepared by mechanochemical synthesis [J]. *Solid State Ionics*, 1998, 112: 9 ~ 19.
- [23] Obrovac M N, Mao O, Dahn J R. Structure and electrochemistry of LiMO_2 ($M = \text{Ti}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) prepared by mechanochemical synthesis [J]. *Solid State Ionics*, 1998, 112: 9 ~ 19.
- [24] Ohzuku T, Veda A, Nagayama M. Electrochemistry and structural chemistry of LiNiO_2 (R3m) for 4V secondary lithium cells [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 140(7): 1862 ~ 1869.
- [25] Broussely M, Biensan P, Simon B. Lithium insertion into host materials: the key to success for Li ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 1999, 45: 7.
- [26] Peres J P, Delmas C, Rougier A, et al. The relationship between the composition of lithium nickel oxide and the loss of reversibility during the first cycle [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 1996, 57(6 ~ 8): 1057 ~ 1060.
- [27] Rougier A, Graveriau P, Delmas C. Optimization of the composition of the $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ electrode materials: structural, magnetic, and electrochemical studies [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143(3): 1168 ~ 1175.
- [28] Delmas C, Peres J P, Rougier A, et al. On the behavior of the $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_2$ system: an electrochemical and structural overview [J]. *J. Power Sources*, 1997, 68: 121 ~ 125.
- [29] Lee Kyung-Keun, Kim Kwang-Bum. Electrochemical and structural characterization of $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 < y < 0.2$) positive electrodes during initial cycling [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, 147(5): 1715.
- [30] Croguennec L, Pouillenc C, Delmas C. NiO_2 obtained by electrochemical lithium deintercalation from lithium nickelate: structural modifications [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, 147(4): 1314 ~ 1321.

- [31] Delmas C, Menetrier M, Croguennec L, et al. Lithium batteries: a new tool in solid state chemistry [J]. International Journal of Inorganic materials, 1999, 1: 11 ~ 19.
- [32] Peres J P, weill F, Delmas C. Lithium/ vacancy ordering in the monoclinic Li_xNiO_2 (0.5 x 0.75) solid solution [J]. Solid state Ionics, 1999, 116: 19 ~ 27.
- [33] Chang Chun-chich, Jin Yong Kim, Kumta P N. Synthesis and electrochemical characterization of divalent cation-incorporated lithium nickel oxide [J]. J. Electrochem. Soc., 2000, 147(5): 1722 ~ 1729.
- [34] Zhang Z, Fouchard D, Rea J R. Differential scanning calorimetry material studies: implications for the safety of lithium-ion cells [J]. J. Power Sources, 1998, 70: 16 ~ 20.
- [35] Arai H, Okada S, Sakurai Y, et al. Thermal behavior of $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ and the decomposition mechanism [J]. Solid State Ionics, 1998, 109: 295 ~ 302.
- [36] Ritchie 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.
- [37] Arai H, Tsuda M, Sakurai Y. Lithium nickelate electrodes with enhanced high-temperature performance and thermal stability [J]. J. Power Sources, 2000, 90: 76.
- [38] Cho Jaephil, Jung H S, Park Y C, et al. Electrochemical properties and thermal stability of $\text{Li}_a\text{M}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ cathode materials [J]. J. Electrochem. Soc., 2000, 147(1): 15 ~ 20.
- [39] Chowdari B B R, Subba Rao C V. Lithium ion battery materials: recent trends [P]. Proceedings of the 7th Asian conference on solid state ionics materials and devices, 2000, Fuzhou, China: 223 ~ 229.
- [40] Yang X Q, Sun X, Mc Breen J. Structural changes and thermal stability: in situ X-ray diffraction studies of a new cathode material $\text{LiMg}_{0.125}\text{Ti}_{0.125}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2$ [J]. Electrochemistry Communications, 2000, 2: 733 ~ 737.
- [41] Delmas C, Menetrier M, Croguennec L, et al. An overview of the $\text{Li}(\text{Ni}, \text{M})\text{O}_2$ systems: syntheses, structures and properties [J]. Electrochimica Acta, 1999, 45: 243 ~ 253.
- [42] Ceder G, Chiang Y M, Sadway R, et al. Identification of cathode materials for lithium batteries guided by first principles calculations [J]. Nature, 1998, 392: 694 ~ 696.
- [43] Ayclinol M K, Kohan A F, Ceder G, et al. Ab initio study of lithium intercalation in metal oxides and metal dichalcogenides [J]. Phys. Rev. B, 1997, 56(3): 1354 ~ 1365.
- [44] Montoro L A, abbate M, Rosolen J M. Electrochem. Structure transition metal ions in deintercalated and reintercalated $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ [J]. J. Electrochem Soc., 2000, 147(5): 1651 ~ 1657.
- [45] Venkatraman S, Sabramanian V, Gopu Kumer S, et al. Capacity of layered cathode materials for lithium-ion batteries - a theoretical study and experimental evaluation [J]. Electrochemistry communications, 2000, 2: 18 ~ 22.
- [46] Kubo K, Arai S, Uamada S, et al. Synthesis and charge-discharge properties of $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_y\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ [J]. J. Power Sources, 1999, 81-82: 599 ~ 603.
- [47] Liu Zhao-lin, Yu Aishui, Lee Jim Y. Synthesis and characterization of $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ as the cathode materials of secondary lithium batteries [J]. J. Power sources, 1999, 81-82: 416 ~ 419.