

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 合成工艺对其电化学性能的影响

刘 伶¹, 李洪权², 张宏庆³, 魏奇业¹

(1. 吉林化工学院石油化工学院, 吉林 吉林 132022)

(2. 吉林石化公司合成树脂厂, 吉林 吉林 132021)

(3. 吉林石化公司乙二醇石, 吉林 吉林 132021)



魏奇业

摘 要: 采用液相共沉淀法合成前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$, 再通过高温焙烧合成 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 。研究了前驱体反应时间、反应温度、高温焙烧温度及焙烧时间对材料电化学性能的影响。对所制备材料进行恒流充放电测试, 结果表明, 在 55 °C 下, 共沉淀反应时间为 3 h 时, 制备的材料具有较好的电化学性能, 其首次放电比容量为 $164.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 50 次容量保持率为 92.6%。不同焙烧温度和焙烧时间制备材料的电化学性能的测试结果表明, 随着焙烧温度的升高和焙烧时间的增加, 产物的电化学性能逐渐提高。焙烧温度为 800 °C, 焙烧时间为 20 h 得到材料的电化学性能最优, 其首次放电比容量为 $162 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。因此, 所制备的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 最佳合成工艺条件为: 共沉淀反应温度 55 °C, 反应时间 3 h, 焙烧温度为 800 °C, 焙烧时间为 20 h。

关键词: $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$; 共沉淀; 正极材料; 锂离子电池

中图分类号: TM912.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2016)09-0718-03

The Influence of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ Synthetic Conditions on Its Electrochemical Performance

LIU Ling¹, LI Hongquan², ZHANG Hongqin³, WEI Qiye¹

(1. Institute of Petrochemical Technology, Jilin Institute of Chemical Technology, Jilin 132022, China)

(2. Synthetic Resin Factory of PetroChina, Jilin Petrochemical Company, Jilin 132021, China)

(3. Ethylene Glycol Plant of Jilin Petrochemical Company, Jilin 132021, China)

Abstract: $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ powder was prepared by co-precipitation method and solid state reaction method, the precursor prepared by the co-precipitation was $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$. The effects of the synthesis temperature, synthesis time, the high temperature calcination temperature and the calcination time on the electrochemical properties of the cathode material were investigated in detail. The electrochemical properties of the prepared $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ were characterized by galvanostatic charge-discharge test. The results indicate that the $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ prepared at 55 °C for 3 h has the best electrochemical performance, its first discharge capacity is $164.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ and capacity retention after 50 cycles is 92.6%. The calcination temperature and calcination time cause great difference in the electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, its electrochemical properties improve with the increase of calcination temperature and calcination time. The best electrochemical properties are obtained at the calcination temperature of 800 °C for 20 h, its first discharge capacity is $162 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. Therefore, the optimum synthetic conditions are: synthesis temperature is 55 °C, synthesis time is 3 h, calcination temperature is 800 °C and calcination time is 20 h.

Key words: $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$; co-precipitation; cathode material; lithium-ion batteries

收稿日期: 2015-03-17

基金项目: 吉林市科技支撑计划项目 (No. 2013324003)

第一作者: 刘 伶, 女, 1980 年生, 副教授

通讯作者: 魏奇业, 男, 1964 年生, 教授, 硕士生导师, Email:

lluihit@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.09.11

1 前 言

由于环境污染和能源匮乏的压力, 各国都在努力寻找新的能源和发展新的交通工具。作为新能源汽车的动力电源之一, 锂离子电池被认为是当前最可靠的能源储存和转化装置^[1-3]。目前市场上商品化的锂离子电池体

系组成部分包括: 负极材料、正极材料、电解质、隔膜 4 大组成部分, 这 4 大组成部分是决定锂离子电池性能的关键性部件。作为 4 大组成部分之一的正极材料有许多体系, 其中可以付诸实际应用的主要有 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 和 LiFePO_4 。 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 在充放电性能方面要优于 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和 LiMnO_2 材料, 并且具有相同的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 的层状结构^[4-7], 是锂离子电池正极材料重要的材料之一。本实验以共沉淀的方法制备前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$, 再通过高温焙烧制备 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, 研究共沉淀和高温焙烧工艺条件对制备材料电化学性能的影响。

2 实验

2.1 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的制备

配置 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的混合硫酸盐溶液, 配置 NaOH 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的混合碱溶液, 通过恒流蠕动泵将两种混合溶液分别加入到装有一定 pH 值底液的反应器中, 反应过程中用磁力搅拌器充分搅拌。控制反应混合液的相对加入量以及反应温度、反应时间, 控制反应体系的 pH 值使其一直保持在 11.5 ± 0.5 范围内。反应所得沉淀经过洗涤、过滤、干燥最终得到 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 前驱体。将前驱体和 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在玛瑙研钵中充分研磨后通过高温焙烧得到 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 。

2.2 材料性能测试

将所得正极材料制作成安装扣式电池所用的正极片, 具体制备过程包括正极浆料混合、涂片、烘干、压片和切片。将正极片和金属锂片(负极片)在手套箱中组装成 2032 型扣式电池, 电解液使用 1 mol/L LiPF_6 与 EC+DEC, 电池组装成后使用充放电测试仪进行电化学性能的测试。

3 结果与讨论

3.1 共沉淀反应温度和时间对材料电化学性能的影响

通过实验发现, 共沉淀的反应温度和时间对材料的结构和电化学性能均有一定的影响, 因此针对共沉淀反应温度和时间分别进行了优化。选择 45°C 、 50°C 、 55°C 和 60°C 4 种反应温度制备材料, 对所制备材料分别进行了振实密度和电化学性能的测试, 所得结果如表 1 所示。从表中我们可以看出, 随着反应温度的升高, 材料的首次放电比容量和 50 次的放电比容量都有所提高。通过计算材料的 50 次容量保持率也有一定的增高, 可见升高反应温度有利于制备电化学性能更好的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 。但温度过高时前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 的振实密度小, 同时温度过高会导致 pH 值控制不稳定, 因此选

择 55°C 为共沉淀反应温度。

反应时间对反应的程度及材料的结晶度均有一定的影响。反应时间过短, 反应不完全, 材料结晶度不好, 可能有杂质相存在; 反应时间过长, 材料晶型结构可能发生变化, 例如 John-Teller 效应。本实验选择 2 h、3 h 和 4 h 为共沉淀的反应时间, 对材料的电化学性能进行了测试。图 1 和图 2 分别为不同反应时间制备材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的首次放电曲线和第 10 次放电曲线。

表 1 不同共沉淀反应温度合成的材料的性能

Table 1 The properties of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ under different synthesis temperatures

Synthesis temperature / $^\circ\text{C}$	Precursors tap density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Discharge capacity / $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$		Capacity retention after 50 cycles/%	Combination property
		1st cycle	50th cycle		
40	1.33	118.8	106.4	89.6	Bad
50	1.49	147.2	134.7	91.5	Good
55	1.65	164.5	152.3	92.6	Very good
60	1.54	163.3	150.2	92.0	Good

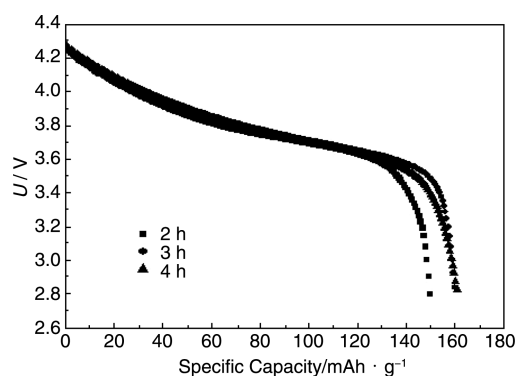


图 1 不同共沉淀时间制备的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 材料的首次放电曲线

Fig. 1 The first discharge curves of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ under different synthesis time

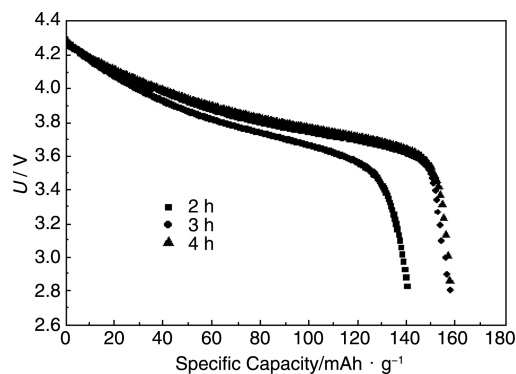


图 2 不同共沉淀时间制备的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 材料的第 10 次放电曲线

Fig. 2 The 10th discharge curves of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ under different synthesis time

从图中可看出, 反应时间为 3 h 的锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 具有较高的放电容量, 首次放电容量 $160.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 第 10 次放电容量为 $158.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 10 次放电容量保持率为 98.3%, 说明该样品有良好的电化学性能和循环性能。

3.2 焙烧时间和温度对产物性能的影响

图 3 为焙烧时间为 15 h, 不同焙烧温度下制备 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的首次放电曲线。从图中可知, 3 种样品具有相似的放电电压平台, 放电平台在 3.7 V 左右, 其

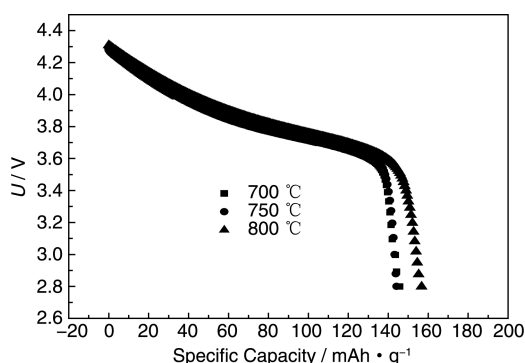


图 3 不同焙烧温度制备 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 材料的首次放电曲线

Fig. 3 The first discharge curves of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ under different calcination temperature

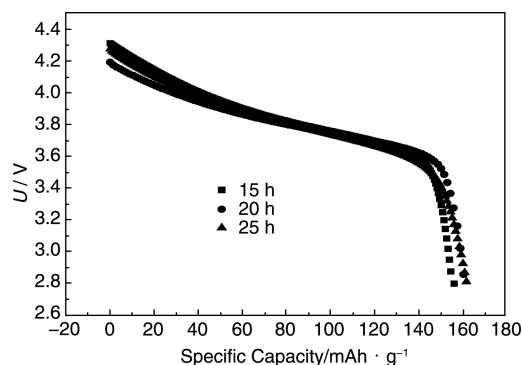


图 4 不同焙烧时间制备 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 材料的首次放电曲线

Fig. 4 The first discharge curves of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ under different calcination time

中焙烧温度为 800 °C 时材料的放电平台在 3.8 V 左右, 比其他温度的放电平台稍高。从图中可看出, 800 °C 制备的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 材料有较高的放电比容量, 首次放电比容量为 $156.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。图 4 为焙烧温度为 800 °C 下, 分别在 15 h、20 h 和 25 h 下制备的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的首次放电曲线。3 种样品具有相似的放电电压平台, 放电平台在 3.7 V 左右, 其中焙烧时间为 20 h 和 25 h 放电比容量接近, 均在 $162 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右, 从材料的电化学性能和节能两个角度选择焙烧时间为 20 h。

4 结 论

采用液相共沉淀法合成前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$, 再将前驱体加入 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 在高温下焙烧得到 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 。研究表明, 在 55 °C 下, 共沉淀反应时间为 3 h 时制备的材料具有较好的电化学性能。焙烧温度为 800 °C, 焙烧时间为 20 h 得到材料的电化学性能最优。

参考文献 References

- [1] Kang K, Meng Y S, Breger J, et al. *Science* [J], 2006, 311 (17): 977-980.
- [2] Ohzuku T, Brodd R J. *J Power Sources* [J], 2007, 174 (2): 449-456.
- [3] Chen H L, Grey C P. *Adv Mater* [J], 2008, 20 (11): 2 206-2 210.
- [4] Subba Rao G V, Chowdari B V R, Lindner H J. *J Power Sources* [J], 2001, 97-98: 313-315.
- [5] Fey G T K, Chen J G, Subramanian V, et al. *J Power Sources* [J], 2002, 112: 384-394.
- [6] Zhang Aibo (张爱波), Liu Jianrui (刘建睿), Huang Weidong (黄卫东). *Chinese Journal of Power Sources* (电源技术) [J], 2003, 5 (27): 484-487.
- [7] Ying Jierong (应皆荣), Wan Chunrong (万春容), Jiang Changyin (姜长印), et al. *Journal of Tsinghua University (Science and Technology)* (清华大学学报(自然科学版)) [J], 2001, 41 (6): 75-77.

(编辑 易毅刚 惠 琼)