文章编号:1006-544X(2004)04-0465-04

空气中合成 $LiNi_{1-x}Al_xO_2$ 的条件及其对结构的影响

叶乃清

(桂林工学院 有色金属材料及其加工新技术省部共建教育部重点实验室,广西 桂林 541004)

摘 要: 以 $Ni(OH)_2$,$Al(OH)_3$和 $LiOH\cdot H_2O$ 为原料,采用高温固相反应法在空气中合成了锂离子电池正极材料 $LiNi_{1-x}Al_xO_2$($x=0.025\sim0.30$),用 XRD 研究了合成材料的物相和结构. 研究了合成温度、合成时间、补锂量以及掺铝量对合成产物结构的影响. 实验表明,掺铝有利于形成和稳定 α-$NaFeO_2$ 型层状有序结构. 随着掺铝量的增加,晶胞参数 a_0 逐渐减小,而 c_0 则逐渐增大. 在空气中合成 $LiNi_{1-x}Al_xO_2$ 的最佳温度为 750 ℃,合成时间以 18~24 h 为宜,补锂量为 10%(摩尔分数)效果较好.

关键词: 锂离子电池; $LiNi_{1-x}Al_xO_2$; 合成; 结构

中图分类号: TM912; TM242 **文献标识码:** B①

0 引 言

锂离子电池的正极材料主要有层状结构的钴酸锂($LiCoO_2$)、镍酸锂($LiNiO_2$)和尖晶石结构的锰酸锂($LiMn_2O_4$). 目前的商业锂离子电池所用的正极材料主要是钴酸锂[1-3]. 这种材料虽然具有容易合成、性能稳定和容量较高等优点,但其合成所需的钴存在资源匮乏、价格昂贵、毒性较大、对环境污染较严重等问题[1-2]. 为此,世界上许多国家都在积极开发能够替代钴酸锂的新型正极材料.

$LiNiO_2$的晶体结构与 $LiCoO_2$ 相同,其理论比容量与 $LiCoO_2$相当,而实际比容量在上述 3 种主要正极活性材料中是最高的[3],加上镍资源远比钴丰富,镍的价格比钴低得多,因此 $LiNiO_2$ 是一种很有前途的正极活性材料. 但 $LiNiO_2$存在合成困难、循环性能差和热稳定性差等问题[1]. 通过优化合成条件和掺杂改性,可以使 $LiNiO_2$存在的问题得到解决. 掺钴镍酸锂已显示出良好的性能和应用前景,目前正逐渐取代 $LiCoO_2$ 成为锂离子电池的新一代正极材料. 但掺钴镍酸锂仍含有 20%~30%以上资源匮乏、价格昂贵的 Co,研究少钴和无钴掺杂镍酸锂很有必要.

近年来一些非钴掺杂镍酸锂,如掺铝镍酸锂[4-6]、掺钛镍酸锂[7]、掺锰镍酸锂[8]、掺镓镍酸锂[9],也显示了良好的电化学性能和应用前景. 但非钴掺杂镍酸锂多数是在流动氧气中合成,规模化生产工艺还很不成熟.

本文以 $Ni(OH)_2$,$Al(OH)_3$和 $LiOH\cdot H_2O$ 为原料,采用固相反应法在空气中合成 $LiNi_{1-x}Al_xO_2$($x=0.025\sim0.30$,全文同),研究了在空气中合成掺铝镍酸锂 $LiNi_{1-x}Al_xO_2$ 的条件及其对合成材料结构的影响. 初步结果显示,掺铝有利于形成和稳定 α-$NaFeO_2$型层状结构,在空气中合成具有良好层状结构的掺铝镍酸锂 $LiNi_{1-x}Al_xO_2$ 是有可能的.

1 实验过程

将 $Ni(OH)_2$(工业纯)、$Al(OH)_3$(化学纯)和 $LiOH\cdot H_2O$(工业纯)按比例称量,装入聚四氟乙烯

① **收稿日期:** 2004-06-21
基金项目: 广西自然科学基金资助项目(0342004-2)
作者简介: 叶乃清(1954-),男,博士研究生,副教授,无机非金属材料专业.

球磨罐中,按料/球 = 1∶2.5加入氧化铝瓷球，球磨混合 3 h. 球磨混合后的配合料在 600 ℃空气中预烧 6 h. 预烧后的物料在 700 ~ 800 ℃空气中煅烧 18 ~ 30 h 得到合成样品.

用日本理学 D/max – rB X 射线衍射仪分析合成样品的物相和结构.

2 实验结果与讨论

2.1 掺铝量对合成产物结构的影响

图 1 是掺铝量不同的样品 X 射线衍射图. 可以看出，所有样品的衍射线均可按 α-$NaFeO_2$型结构进行指标化，衍射数据与 $LiNiO_2$（PDF 卡 85 – 1966）非常接近，说明合成样品的结构与 $LiNiO_2$的结构相同，是 $LiNiO_2$与 $LiAlO_2$的固溶体.

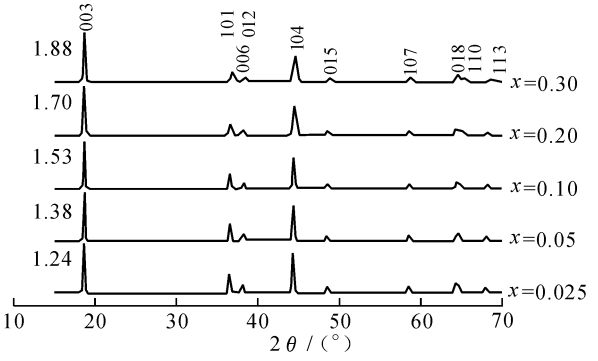


图 1 掺铝量不同时合成 $LiNi_{1-x}Al_xO_2$的 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD pattern of synthesized samples with different amount of aluminum

文献［10］曾对 $Li_{1-z}Ni_{1+z}O_2$的 X 射线衍射花样进行过理论计算模拟. 模拟结果显示，(003)与(104)衍射峰的强度 $I(003)/I(104)$值与占据 Li 位的 Ni^{2+}的数量 z 成反比，$I(003)/I(104)$反映了占据 Li 位的 Ni^{2+}的数量和镍酸锂中的缺锂量，也反映了镍酸锂中阳离子的有序化程度. 因此，可以用衍射峰强度比值 $I(003)/I(104)$定性分析 $LiNiO_2$中 Li 含量的变化和镍酸锂晶体结构的有序化程度.

本文所有 X 射线衍射图的左边都给出了(003) 与 (104) 衍射峰的强度比值. 从图 1 可以看出，样品的 X 射线衍射峰强度 $I(003)/I(104)$值随着掺铝量的增加而增大,反映出随着掺铝量的增加,Li 位上的 Ni^{2+}减少,晶体结构的有序度增加,说明掺铝有利于形成和稳定 α-$NaFeO_2$型层状有序结构.

为了研究掺铝量对 $LiNi_{1-x}Al_xO_2$晶体结构的影响，按最小二乘法计算了合成样品的晶胞参数. 图 2 反映了晶胞参数 a_0和 c_0随掺铝量（Al 固溶量 x）的变化. 可以看出，晶胞参数 a_0随掺铝量的增加而减小，c_0则随掺铝量的增加而增大. 这种变化趋势与文献［11］的结果基本相同. 它反映出随着掺铝量的增加，［NiO_6］八面体层内的结合力得到加强，而层间的结合力则有所减小，层状特征更加明显. 这是由于 Al^{3+}的半径比 Ni^{3+}的半径小，其极化力大于 Ni^{3+}. 铝的掺入，使（Ni, Al）—O 的平均键长缩短、共价性增强. 也正是由于 Al^{3+}的半径比 Ni^{3+}的半径小，铝的掺入会使晶格产生畸变和微观应力，在 X 射线衍射图上表现为随掺铝量的增加，衍射峰逐渐变宽（图 1）.

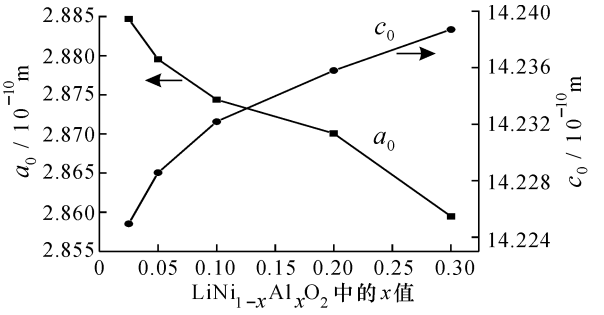


图 2 晶胞参数与掺铝量（Al 固溶量 x）的关系

Fig. 2 Crystallographic parameters as a function of alumina amount

2.2 合成温度和合成时间对合成样品结构的影响

为了研究合成温度和合成时间对合成产物结构的影响，在不同温度下（700，750，800 ℃）按不同时间(18,24,30 h)进行了 $LiNi_{0.8}Al_{0.2}O_2$的合成试验,并对合成产物进行了 XRD 分析. 图 3 是不同温度下煅烧 24 h 合成的 $LiNi_{0.8}Al_{0.2}O_2$的 X 射线衍射图. 可以看出,衍射峰强度 $I(003)/I(104)$值随合成温度的不同而变化,在750℃达到最大.

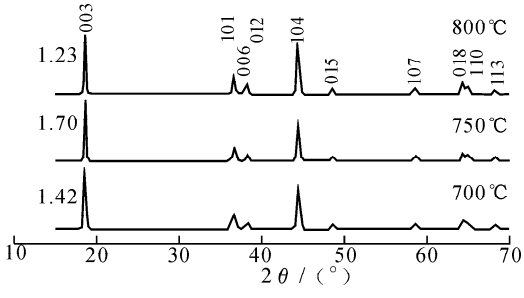


图 3 不同温度下煅烧 24 h 合成的 $LiNi_{0.8}Al_{0.2}O_2$的 X 射线衍射图

Fig. 3 XRD pattern of $LiNi_{0.8}Al_{0.2}O_2$ calcined at different temperature for 24 h

在此温度下合成的 $LiNi_{0.8}Al_{0.2}O_2$，其层状结构发育良好、有序度高. 这说明 750 ℃是最佳合成温度：温度过高，由于锂挥发严重，容易出现缺锂相；温度过低，则因离子扩散速度较慢，需要更长的时间才能形成高度有序的层状结构.

从在 750 ℃煅烧不同时间合成 $LiNi_{0.8}Al_{0.2}O_2$ 的 X 射线衍射图（图 4）中可以看出，合成时间为 18 h 和 24 h，衍射峰强度 $I(003)/I(104)$ 值变化不大，而将合成时间延长到 30 h，$I(003)/I(104)$ 值则快速下降. 说明合成时间过长对合成产物有不良影响. 因为锂在高温下容易挥发，时间越长，损耗越大，合成时间过长会造成缺锂. 所以，合成时间不宜超过 24 h.

2.3　补锂量对合成样品结构的影响

由于锂在高温合成过程中容易挥发，因此，需要在原料中添加过量的锂以弥补高温挥发造成的锂的不足. 为了考察补锂量对合成产物结构的影响，分别按补锂量为 0，5%，10% 的配比（与合成物化学分子式所表示锂量的摩尔分数，全文同）进行配料，合成了 $LiNi_{0.8}Al_{0.2}O_2$. 图 5 反映了添加过量锂对合成样品结构的影响. 从中可以看出，添加过量锂对于弥补高温挥发造成的缺锂是有必要的. 在合成温度为 750 ℃、合成时间为 24 h 的情况下，增补 10% 的锂效果较好.

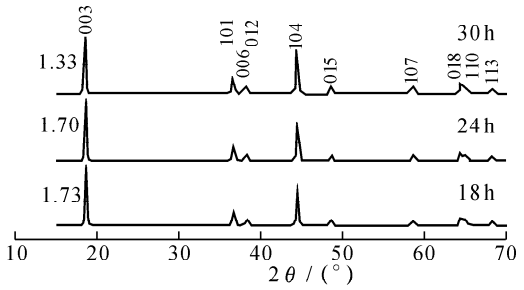


图 4　在 750 ℃煅烧不同时间合成的 $LiNi_{0.8}Al_{0.2}O_2$ 的 X 射线衍射图

Fig. 4　XRD pattern of $LiNi_{0.8}Al_{0.2}O_2$ calcined at 750 ℃ for different time

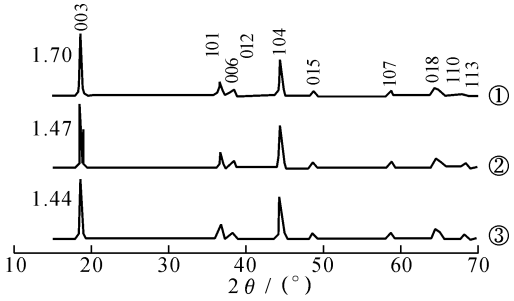


图 5　补锂量不同的样品的 X 射线衍射图

Fig. 5　XRD pattern of samples with different amount of excess lithium

图中各曲线的补锂量（x（Li）/%）：①—10；②—5；③—0

3　结　论

（1）以 $LiOH \cdot H_2O$，$Ni(OH)_2$ 和 $Al(OH)_3$ 为原料，通过高温固相反应可以在空气中合成单相 $LiNi_{1-x}Al_xO_2$. 其最佳合成温度为 750 ℃，合成时间以 18 ~ 24 h 为宜.

（2）掺铝有利于形成和稳定 α-$NaFeO_2$ 型层状有序结构，有利于在空气中制备 $LiNiO_2$ 基正极材料.

（3）掺铝量对合成产物的结构有重要影响. 随着掺铝量的增加，晶胞参数 a_0 逐渐减小，而 c_0 则逐渐增大.

（4）为了弥补锂在高温合成过程中的挥发，在原料中增补适量的锂是必要的. 在合成温度为 750 ℃，合成时间为 24 h 的条件下，增补 10% 的锂效果较好.

致谢　本实验研究得到清华大学材料科学与工程系曾照强博士的大力支持和帮助，在此表示诚挚的感谢！

参考文献

[1] Bruno S. Recent advances in lithium ion battery materials[J]. Electrochimica Acta, 2000, (45): 2 461 – 2 466.

[2] 唐致远，李建刚，薛建军，等. $LiNiO_2$ 的制备与改性的探讨[J]. 电池，2001，31(1)：10 – 13.

[3] 陈立泉. 锂离子电池材料[A]. 雷永泉. 新能源材料[C]. 天津：天津大学出版社，2000：114 – 160.

[4] Wang G X, Zhong S, Bradhurst D H. $LiAl_\delta Ni_{1-\delta}O_2$ solid solutions as cathodic materials for rechargeable lithium batteries [J]. Solid State Ionics, 1999, 116: 271 – 277.

[5] 李晓干，仇卫华，林传刚，等. $LiAl_yNi_{1-y}O_2$ 作为锂离子电池正极材料的研究[J]. 电化学，2000，6(3)：357 – 362.

[6] Song M Y, Lee R, Kwon I H. Synthesis by sol – gel method and electrochemical properties of $LiNi_{1-y}Al_yO_2$ cathode materials for lithium secondary battery[J]. Solid State Ionics, 2003, 156: 319 – 328.

[7] Kim J, Amine K. The effect of tetravalent titanium substitution in $LiNi_{1-x}Ti_xO_2$ ($0 < x \leqslant 0.2$) system[J]. Electrochemistry Communications, 2001, (3): 52 – 55.

[8] Zhang L Q, Noguchi H, Yoshio M. Synthesis and electrochem-

ical properties of layered Li – Ni – Mn – O compounds[J]. Journal of Power Sources, 2002,110:57 – 64.

[9] Nishida A, Nakane K, Satoh T. Synthesis and properties of gallium-doped $LiNiO_2$ as the cathode material for lithium secondary batteries[J]. Journal of Power Sources, 1997,68:561 – 564.

[10] Chang C C, Scarr N, Kumta P N. Synthesis and electrochemical characterization of $LiMO_2$ (M = Ni, $Ni_{0.75}Co_{0.25}$) for rechargeable lithium ion batteries[J]. Solid State Ionics. 1998, 112:329 – 344.

[11] 宫杰,王春忠,宗占国,等. $LiNi_{1-x}Al_xO_2$ (x = 0 ~ 1.0)固溶体结构的 XRD 研究[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(12):1984 – 1986.

Synthesis Conditions and Effects on Structure of $LiNi_{1-x}Al_xO_2$ as Cathode for Li – ion Batteries

YE Nai-qing

(*Key Laboratory of Nonferrous Materials and New Processing Technology of Ministry of Education, Guilin Institnte of Technology, Guilin* 541004, *China*)

Abstract: $LiNi_{1-x}Al_xO_2$ (x = 0.025 ~ 0.30) is synthesized in air by solid reaction with $Ni(OH)_2$, $Al(OH)_3$ and $LiOH \cdot H_2O$ as starting materials. The crystal structure is characterized by XRD. The effects of synthesis temperature, time, excess lithium and aluminum contents on the crystal structure are analysed. Experiment results show that substitution of aluminum for nickel in $LiNiO_2$ is good for the formation and stabilization of layered α-$NaFeO_2$ structure. With the increase of substituted aluminum, a_0 decreased and c_0 increased, the optimized condition for synthesis of $LiNi_{1-x}Al_xO_2$ in air is to calcine at 750 ℃ for 18 ~ 24 h with 10 mol% (mole fraction) lithium excess.

Key words: lithium ion batteries; $LiNi_{1-x}Al_xO_2$; synthesis; structure