

正极材料 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ 的合成及表征

叶乃清^{1,2}, 刘长久², 沈上越¹

(1. 中国地质大学研究生院, 湖北 武汉 430074; 2. 桂林工学院材料与化学工程系, 广西 桂林 541004)

摘要:以 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($x=0.025\sim 0.30$)。用 XRD 和充放电试验研究了合成材料的物相、结构和电化学性能; 研究了合成温度、合成时间、补锂量对合成产物结构的影响以及掺铝量对合成产物结构和充放电容量的影响。实验结果表明: 掺铝有利于形成和稳定 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状有序结构。掺铝量对材料的结构和充放电容量均有重要影响, 掺铝量为 5% 的样品, 首次放电比容量最高, 达到 141.5 mAh/g。在空气中合成 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($x=0.025\sim 0.30$) 的最佳温度为 750 °C, 合成时间以 18~24 h 为宜, 补锂量为 10% 效果较好。

关键词: 锂离子电池; $\text{LiNi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$; 合成; 结构; 性能

中图分类号: TM912.9 文献标识码: A 文章编号: 1001-1579(2004)04-0258-03

Synthesis and characterization of $\text{LiNi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ as cathode materials

YE Nai-qing^{1,2}, LIU Chang-jiu², SHEN Shang-yue¹

(1. Graduate School, China University of Geosciences, Wuhan, Hubei 430074, China;

2. Department of Materials and Chemical Engineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541004, China)

Abstract: $\text{LiNi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($x=0.025\sim 0.30$) were synthesized in air by high temperature solid reaction using $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ and $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ as starting materials. The crystal structure and electrochemical performance were characterized by XRD and charge-discharge test. The effects of synthesis temperature, time, lithium and aluminum contents on the crystal structure and charge-discharge capacity were investigated. Results showed that the substitution of aluminum for nickel in LiNiO_2 was good for the formation and stabilization of layered $\alpha\text{-NaFeO}_2$ structure. Aluminum content had important effects on the crystal structure and charge-discharge capacity. In all the samples, the one with 5% aluminum had the highest capacity, with the initial discharge capacity of 141.5 mAh/g. The optimized conditions for synthesis of $\text{LiNi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($x=0.025\sim 0.30$) in air were to calcine at 750 °C for 18~24 h with 10% lithium excess.

Key words: Li ion batteries; $\text{LiNi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$; synthesis; structure; performance

目前的商业锂离子电池所用的正极材料主要是钴酸锂^[1]。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、价格昂贵等问题, 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, 而实际比容量却明显高于 LiCoO_2 ^[2]; 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。

LiNiO_2 存在合成困难、循环性能差和热稳定性差等问题。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。掺钴镍酸锂仍含有 20%~30% 资源匮乏、价格昂贵的 Co, 研究低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^[3]、掺钛镍酸锂、掺锰镍酸锂、掺镓镍酸锂, 也显示出良好的电化学性能和应用前景。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。

作者简介:

叶乃清(1954-), 男, 广东人, 中国地质大学研究生院博士生, 桂林工学院材料与化学工程系副教授, 研究方向: 新能源材料;

刘长久(1948-), 男, 广西人, 桂林工学院材料与化学工程系教授, 研究方向: 应用电化学;

沈上越(1941-), 男, 湖南人, 中国地质大学研究生院教授, 博士生导师, 研究方向: 新材料与矿物学。

基金项目: 广西自然科学基金项目(0342004-2)