

微粒溶胶-凝胶法合成 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ 及表征

朱先军,陈宏浩,詹 晖,周运鸿

(武汉大学化学与分子科学学院,湖北 武汉 430072)

摘要:通过 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Co}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在水和乙醇混合溶剂中形成微粒溶胶-凝胶来合成 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ 。TG-DTA、XRD 和充放电实验结果表明:当原料 $n(\text{Li}):n(\text{Ni}):n(\text{Co})=1.05:0.75:0.25$ 时,形成的凝胶经 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 预处理、 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧之后,再在氧气气氛中 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 24 h,所得产物的层状晶体结构最完整,其首次放电容量为 176.6 mAh/g ;经过 10 次循环之后,放电容量还有 170.1 mAh/g ,容量衰减 3.7% ,显示出较高的初始放电容量及良好的循环性能。

关键词:微粒溶胶-凝胶法; $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$; 锂离子电池

中图分类号:TM912.9 文献标识码:A 文章编号:1001-1579(2004)04-0252-05

Synthesis and characterization of $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ by particulate sol-gel method

ZHU Xian-jun, CHEN Hong-hao, ZHAN Hui, ZHOU Yun-hong

(College of Chemical & Molecule Science, Wuhan University, Wuhan, Hubei 430072, China)

Abstract: $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ powder was synthesized by a particulate sol-gel process, using the reaction of $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Co}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in a water-ethanol solvent system. By TG-DTA, XRD and charge-discharge test analysis, the optimum synthesis condition was that, at $n(\text{Li}):n(\text{Ni}):n(\text{Co})=1.05:0.75:0.25$, after treating at $300\text{ }^\circ\text{C}$ and preheating the as-prepared xerogel at $600\text{ }^\circ\text{C}$, the mixture was calcined at $700\text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h under an oxygen flow. The product formed highly ordered and phase-pure layered compounds, and it had 176.6 mAh/g of the initial discharge capacity and 170.1 mAh/g after 10 cycles, the capacity fading was 3.7% . It showed high initial discharge capacity and good cycling performance.

Key words: particulate sol-gel method; $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$; Li-ion batteries

对 LiNiO_2 掺杂改性一直是研究热点之一。 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 作为锂离子电池正极材料,兼有 LiNiO_2 和 LiCoO_2 的特点,传统合成 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 是采用高温固相反应法,但由于原料混合不均匀,导致反应不够充分,很难得到单纯相的产物^[1-6]。

本文采用微粒溶胶-凝胶法来合成 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ 。该方法是基于金属羧酸盐在水或非水溶剂中部分或完全水解而形成低聚合物,这些低聚合物在溶剂中聚集成小颗粒,分散在溶剂中形成溶胶,蒸发溶剂后就形成凝胶。采用该法,可以使反应物达到分子级水平的混合,原料混合充分、均匀;在热处理过程中会使形成的产物颗粒均匀,比表面积大,电化学性能好。

1 实验

将原料 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Co}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 按 $n(\text{Li}):n(\text{Ni}):n(\text{Co})$ 比值分别为 $1.00:0.75:0.25$ 、 $1.05:0.75:0.25$ 、 $1.10:0.75:0.25$ 和 $1.15:0.75:0.25$ 进行称量。先将镍盐和钴盐溶于适量蒸馏水中形成透明溶液,再将氢氧化锂水溶液在搅拌下加入镍、钴溶液中,形成深粉红色悬浮状溶液,加入混合溶液体积一半左右的乙醇,得到溶胶;然后蒸发溶剂至膏状,即为凝胶。将凝胶干燥,研磨, $300\text{ }^\circ\text{C}$ 预处理 5 h,研磨, $600\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧 6 h,研磨,压片,最后分别于 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $750\text{ }^\circ\text{C}$

作者简介:

朱先军(1965-),男,湖北武汉人,武汉大学化学与分子科学学院博士生,研究方向:化学电源;

陈宏浩(1980-),男,湖北武汉人,武汉大学化学与分子科学学院硕士生,研究方向:化学电源;

詹 晖(1973-),女,湖北武汉人,武汉大学化学与分子科学学院博士生,研究方向:化学电源;

周运鸿(1940-),男,湖北武汉人,武汉大学化学与分子科学学院教授,博士生导师,研究方向:化学电源。