

# 熔融盐法合成锂离子电池正极材料纳米 $\text{LiNiO}_2$ \*

白莹 王蓓 张伟风<sup>†</sup>

(河南省光伏材料重点实验室, 河南大学物理与电子学院, 开封 475004)

(2011年1月11日收到; 2011年1月31日收到修改稿)

采用熔融盐法, 在较低的温度和较短的时间制备了符合理论化学计量比的纳米  $\text{LiNiO}_2$ . 研究表明, 经过空气中的低温预烧, 可以使制备的纯相纳米  $\text{LiNiO}_2$  具有更加优良的结晶性能和更佳的电化学特性. 添加预烧步骤前后所得最终产物的初始容量分别为 151 和 148  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 经过 100 周的循环, 容量衰减到 55 和 118  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 容量保持率分别为 36.4% 和 79.7%. 原因在于预烧后再进行煅烧降低了阳离子无序度, 减少了混杂在 Li 层中的 Ni 离子, 从而有利于 Li 离子的扩散, 优化了电化学性能.

**关键词:**  $\text{LiNiO}_2$ , 熔融盐法, 锂离子电池, 电化学性能

**PACS:** 82.47. Aa, 82.45. - h, 52.25. Fi

## 1. 引言

锂离子电池与其他二次电池相比具有电压高、能量密度大、重量轻、环境友好等优点, 目前已经成为便携式电子产品和电动工具的主要能源<sup>[1-6]</sup>. 高性能的电池依赖于高性能的材料, 而正极材料的成本占了锂离子电池综合成本中的主要部分<sup>[7]</sup>, 对正极材料的研究已成为锂离子电池的研究热点. 目前正极材料的研究主要集中于  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$  ( $0 \leq x, y \leq 1$ ,  $x + y \leq 1$ )、尖晶石结构的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  和橄榄石结构的  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ) 以及一些不含锂源的过渡金属氧化物例如  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_3\text{O}_8$  以及  $\text{MoO}_3$  等电极材料. 其中, 与传统的商业化锂离子电池正极材料  $\text{LiCoO}_2$  相比,  $\text{LiNiO}_2$  具有更高的容量和更为优良的倍率性能, 在价格和资源上也更占优势, 并且对环境较  $\text{LiCoO}_2$  友好<sup>[8-14]</sup>. 然而,  $\text{LiNiO}_2$  的合成较为困难, 在制备中 Ni 容易占到 Li 位上, 形成部分阳离子无序, 阻止了锂离子的扩散, 恶化了电化学性能<sup>[13-16]</sup>. 此外,  $\text{LiNiO}_2$  安全性差, O 容易在高温逃逸, 这些不容回避的问题阻碍了其商业化进程. 常用降低合成温度、氧气气氛、锂过量等方法, 但是难以批量制备理

想的  $\text{LiNiO}_2$  层状结构.

熔融盐法是制备陶瓷材料, 包括混合氧化物的最常用的技术之一<sup>[17,18]</sup>. 此法是利用熔融盐作反应物或兼作熔剂, 在固液态间进行反应, 可以有效降低反应温度和缩短反应时间, 合成出符合计量比以及结晶发育良好的正极材料, 是合成锂离子正极插层材料一种新的有效的方法. 此法已用于制备  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  及其掺杂化合物中, 并合成出了具有较好电化学性能的正极材料<sup>[18-22]</sup>. 但是这种方法制备纯相  $\text{LiNiO}_2$  方面却研究的比较少. 常照荣等<sup>[23]</sup>以  $\text{LiOH-LiNO}_3$  为熔融盐, 在 700 °C 反应 22—28 h 得到了纯相  $\text{LiNiO}_2$ , 但粒径较大.

我们利用  $\text{KNO}_3$  为熔融盐, 以纳米  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  为原料, 由  $\text{LiOH}$  提供锂源, 在较短的时间合成了纯相纳米  $\text{LiNiO}_2$ . 并且研究发现, 经过空气中预烧再由同样条件煅烧, 可以明显改善材料的结晶性能和电化学特性.

## 2. 实验

### 2.1. 材料制备

将纳米  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  (北京化学试剂公司, 分析纯),

\* 国家自然科学基金(批准号:50902044, 60976016)、河南省教育厅自然科学基金(批准号:2010B480004)和河南大学自然科学基金(批准号:2008YBZR018)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: wfzhang@henu.edu.cn

LiOH · H<sub>2</sub>O (北京化学试剂公司,分析纯)和 KNO<sub>3</sub> (北京化学试剂公司,分析纯)按摩尔比 1:3:9混合研磨后压片,一份直接在管式炉中氧气保护下 700 °C 煅烧 6 h;另一份在马弗炉中 500 °C 预烧 6 h 后,再次研磨压片,置于管式炉中氧气气氛下 700 °C 煅烧 6 h. 最后将煅烧产物研磨,清洗过滤,干燥保存.

### 2.2. 物理性能和电化学性能测试

采用瑞士 Mettler-Toledo TGA/SDTA851<sup>e</sup> 型热重分析仪,对研磨混合后的混合粉体在空气气氛下,进行差热(DTA)-热重(TG)分析. 采用 DX-2500 型 X 射线衍射仪(XRD)(中国丹东)进行测试,采用单色 CuK $\alpha$  线( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ )作为入射光源,衍射角  $2\theta$  从 10°到 90°. 样品的形貌采用配有能量色散 X 射线探测器(EDAX)的 Hitachi S-4000 扫描电子显微镜(SEM)进行观测.

电极片的制作及实验电池的装配如之前报道所述<sup>[24,25]</sup>. 电池充放电测试采用 Land-CT 2001A 型(中国武汉)充放电测试仪,电池在 2.5—4.3 V(相对于 Li<sup>+</sup>/Li)电位间循环,电流为 0.064 mA.

### 3. 结果与讨论

图 1 为混合研磨后前驱体的差热-热重分析曲线. 由图 1 可以看出,热重曲线上出现三段主要的失重,图中标记为 I, II, III. 从开始升温到 80 °C 左右,在热重曲线上出现一相对小的失重 I,对应差热曲线中吸热峰 A,这是混合粉体吸附水的热挥发引起的. 温度升到 137 °C,差热曲线中出现一吸热峰 B,这是 LiOH · H<sub>2</sub>O 中所含结晶水的挥发导致的. 温度继续升高到 327 °C,差热曲线中又出现一吸热峰 C,

对应于 KNO<sub>3</sub> 的熔融. B 和 C 两个吸热峰对应于热重曲线中约 2% 的失重,在 TG 曲线中表现的不明显. 温度进一步升高,在 452—698 °C 对应于一个 65% 的明显失重 III,对应差热曲线上在 690 °C 处出现一吸热峰 D,对应着 LiNiO<sub>2</sub> 晶体的形成并逐步生长完整. 700 °C 以后基本没有失重现象出现. 因此,在本文的实验中,煅烧温度选定在 700 °C.

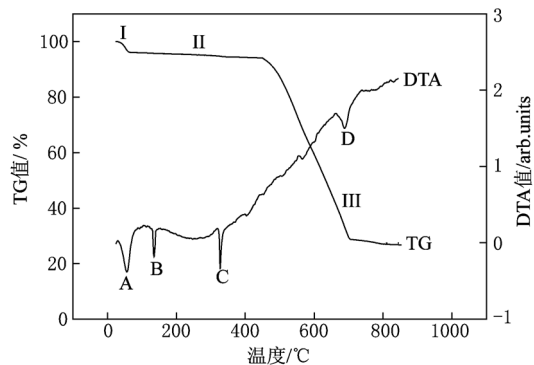


图 1 混合研磨后前驱体的差热-热重分析曲线

图 2 为添加预烧步骤前后最终产物的 XRD 图谱. 由图 2(a)中可以看出,所有衍射峰都可以归属于  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> 型六方层状结构,对应 JCPDS 卡片号为 85-1966.  $R_{(003)} = (003)/(104)$  表示 (003) 和 (104) 峰的衍射强度比值,可以作为反映 LiNiO<sub>2</sub> 化学计量比及材料结构有序度的表征<sup>[13,26]</sup>. 前人研究发现,在 LiNiO<sub>2</sub> 材料中的阳离子无序,也就是 Li 离子和 Ni 离子的互占位会阻碍锂离子的电化学嵌入和脱嵌,从而恶化材料的电化学性能<sup>[14,27]</sup>. 由图 2(a)可以得到,经预烧前后最终产物的  $R_{(003)}$  值分别为 1.08 和 1.34,表明经过预烧后的煅烧,大大减少了金属层中的 Ni 离子在锂层中混占位的情况. 此外,由图 2(b)的局部放大图可以看出,对于两个样

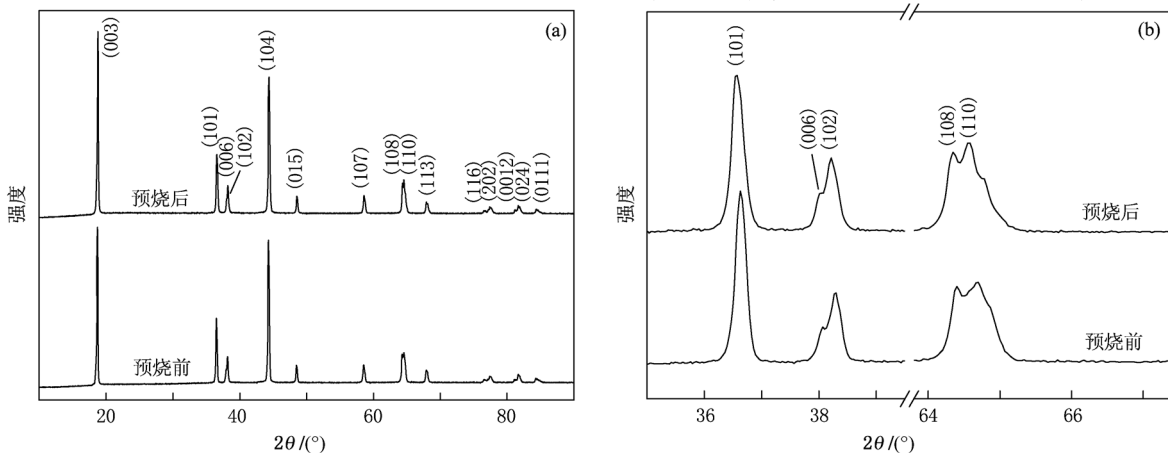


图 2 添加预烧步骤前后所得最终产物的 XRD 谱图(a)以及局部放大图(b)

品, (006) (012) 双峰和 (018) (110) 双峰的分裂都比较明显, 说明两个材料都具有良好的层状结构<sup>[13]</sup>. 仔细对比图 2(b) 中的两条谱线发现, 经预烧后得到的最终产物的衍射峰位向低角度移动, 说明对应于该样品的晶格层间距变大, 将有利于 Li 离子的嵌入和脱嵌.

图 3 为原料纳米  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  和最终产物  $\text{LiNiO}_2$  的表面形貌测试结果. 由图 3(a) 可见, 原料  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  由非常细小的纳米颗粒构成, 平均粒径为 20 nm. 经过直接在氧气中的煅烧, 生成了平均粒径在 200 nm 的  $\text{LiNiO}_2$  材料, 但是尺寸分布的均一性较差(图 3(b)). 然而, 经由预烧再进行煅烧最终得到的样品晶粒生长比较优良完整, 且表现出良好的均一性, 平均粒径为 300 nm, 如图 3(c) 所示.

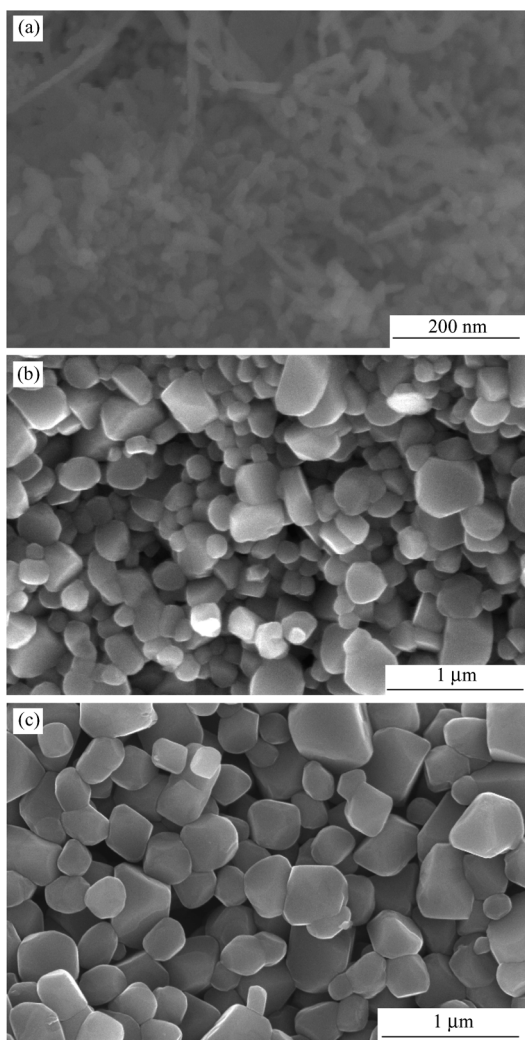


图 3 原料纳米  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  (a), 添加预烧步骤前 (b) 后 (c) 所得最终产物的表面形貌图

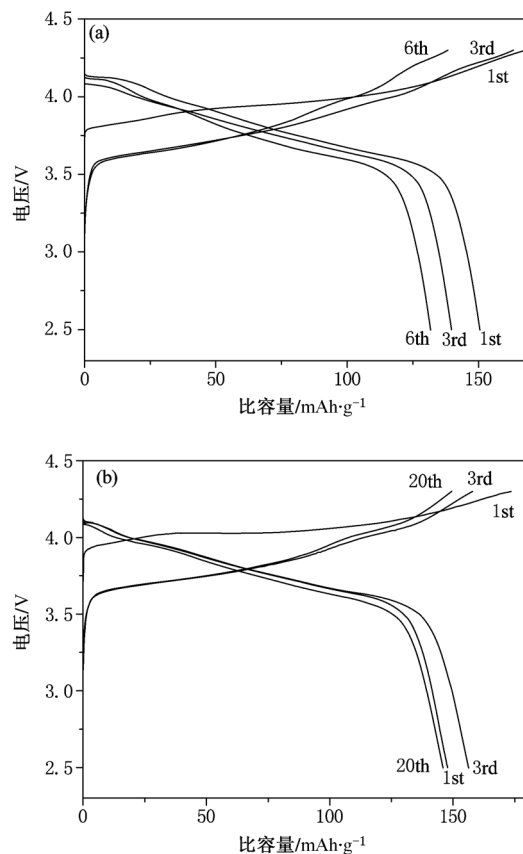


图 4 添加预烧步骤前 (a) 后 (b) 所得最终产物的充放电曲线, 电位 2.5—4.3 V, 电流 0.064 mA

图 4 为添加预烧步骤前后所得最终产物的充放电曲线. 对于直接氧气气氛下煅烧得到的样品, 首周放电容量为  $151 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 随着循环的进行, 容量迅速衰减, 放电中值电位迅速降低; 对于经预烧后的最终产物, 首周放电容量为  $148 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 经过三周的活化, 达到  $156 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 在随后的循环中, 充放电曲线重合的比较好, 容量衰减明显变缓.

图 5 比较了添加预烧步骤前后所得最终产物的循环稳定性. 直接氧气气氛下煅烧得到的样品循环 100 周后, 放电容量由首周的  $151 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  衰减到  $55 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 容量保持率为 36.4%; 对于经预烧后再进行煅烧的最终产物循环 100 周后, 放电容量由首周的  $148 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  衰减到  $118 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 容量保持率为 79.7%. 由此可见, 经过预烧后的煅烧, 可以大大改善  $\text{LiNiO}_2$  材料的循环稳定性. 电化学性能的改善我们认为来自于材料结构的变化: XRD 谱图结果(图 2)显示经过预烧后的煅烧, 大大减少了金属层中的 Ni 离子在锂层中混占位的

情况;并且晶格层间距的变大,将有利于锂离子扩散动力学行为的改善。

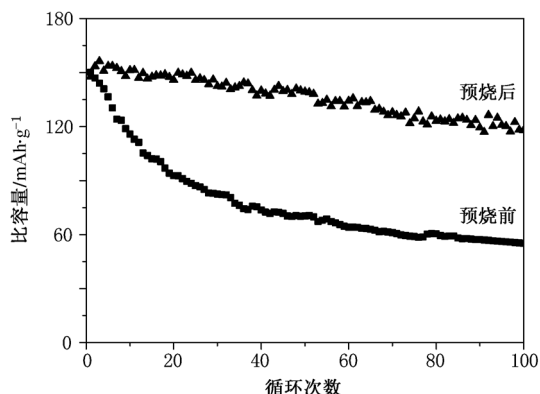


图5 添加预烧步骤前(a)后(b)所得最终产物的循环稳定性, 电位2.5—4.3 V, 电流0.064 mA

## 4. 结 论

利用熔融盐法,在固液态间进行反应,显著加快了离子扩散速度,在较短的反应时间合成了符合化学计量比的纳米  $\text{LiNiO}_2$  材料. 整个制备过程工序简单,能耗低,易于工业化. 研究发现,经过低温下空气中的预烧所得的最终产物具有良好的层状结构和更低的阳离子互占位,晶粒生长优良完整,平均粒径在 300 nm,经过 100 周的循环,容量保持率为 79.7%,较之直接在氧气氛下煅烧得到的最终产物具有更优的电化学性能. 我们认为,这是由于预烧后再进行煅烧得到的样品降低了阳离子无序度,减少了混杂在 Li 层中的 Ni 离子,有利于 Li 离子的扩散,优化了电化学性能.

- [1] Kang K, Meng Y S, Breger J, Grey C P, Ceder G 2006 *Science* **311** 977
- [2] Paek S M, Yoo E J, Honma I 2009 *Nano Lett.* **9** 72
- [3] Li J, Yang C Z, Zhang X G, Zhang J, Xia B J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6573 (in Chinese) [李 佳、杨传铮、张熙贵、张建、夏保佳 2009 物理学报 **58** 6573]
- [4] Hou X H, Yu H W, Hu S J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8226 (in Chinese) [侯贤华、余洪文、胡社军 2009 物理学报 **59** 8226]
- [5] Hou X H, Du S J, Li W S, Zhao L Z, Yu H W, Tan C L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2374 (in Chinese) [侯贤华、杜社军、李伟善、赵灵智、余洪文、谭春林 2008 物理学报 **57** 2374]
- [6] Hou Z F, Liu H Y, Zhu Z Z, Huang M C, Yang Y 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 952 (in Chinese) [侯柱锋、刘慧英、朱梓忠、黄美纯、杨 勇 2003 物理学报 **52** 952]
- [7] Hu G J, Ouyang C Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5863 (in Chinese) [胡国进、欧阳楚英 2010 物理学报 **59** 5863]
- [8] Nishida Y, Nakane K, Stoh T 1997 *J. Power Sour.* **68** 561
- [9] Han C H, Kim J H, Paeng S H, Kwak D J, Sung Y M 2009 *Thin Solid Films* **517** 4215
- [10] Kim C J, Ahn I S, Cho K K, Lee S G, Chung J K 2008 *J. Alloys Compd.* **449** 335
- [11] Mehrdad B, Sirous A 2010 *J. Nanomater.* **2010** 695083
- [12] Wang J M, Hu J P, Ouyang C Y, Shi S Q, Lei M S 2011 *Solid State Commun.* **151** 234
- [13] Park H R 2010 *J. Ind. Eng. Chem.* **16** 698
- [14] Song M Y, Kwon I H, Shim S, Song J H 2010 *Ceram. Int.* **36** 1225
- [15] Lee K K, Yoon W S, Kim K Bum, Lee K Y, Hong S T 2001 *J. Electrochem. Soc.* **148** A716
- [16] Kalyani P, Kalaiselvi N 2005 *Sci. Technol. Adv. Mater.* **6** 689
- [17] Han C H, Hong Y S, Kim K 2003 *Solid State Ionics* **159** 241
- [18] Kim J H, Myung S T, Sun Y K 2004 *Electrochim. Acta* **49** 219
- [19] Ni J F, Zhou H H, Chen J T, Zhang X X 2007 *Mater. Lett.* **61** 1260
- [20] Han C H, Hong Y S, Park C M, Kim K 2001 *J. Power Sour.* **92** 95
- [21] Liang H Y, Qiu X P, Zhang S C, He Z Q, Zhu W T, Chen L Q 2004 *Electrochem. Commun.* **6** 505
- [22] Liang H Y, Qiu X P, Chen H L, He Z Q, Zhu W T, Chen L Q 2004 *Electrochem. Commun.* **6** 789
- [23] Chang Z R, Qi X, Wu F, Tang H W, Xu Q H 2006 *Funct. Mater.* **37** 896 (in Chinese) [常照荣、齐 霞、吴 锋、汤宏伟、徐秋红 2006 功能材料 **37** 896]
- [24] Wang J P, Bai Y, Wu M Y, Zhang W F 2009 *J. Power Sour.* **191** 614
- [25] Zhao S, Bai Y, Zhang W F 2010 *Electrochim. Acta* **55** 3891
- [26] Song M, Kwon I, Kim H 2005 *J. Appl. Electrochem.* **35** 1073
- [27] Ohzuku T, Ueda A, Nagayama M 1993 *J. Electrochem. Soc.* **140** 1862

# Nano-LiNiO<sub>2</sub> as cathode material for lithium ion battery synthesized by molten salt method\*

Bai Ying Wang Bei Zhang Wei-Feng<sup>†</sup>

(Key Laboratory of Photovoltaic Materials of Henan Province and School of Physics & Electronics, Henan University, Kaifeng 475004, China)

(Received 11 January 2011; revised manuscript received 31 January 2011)

## Abstract

Molten salt method is applied to synthesis stoichiometric nano-LiNiO<sub>2</sub> in rather low temperature and short time. Our results indicate that in the process of preheating the better-crystallized LiNiO<sub>2</sub> powder with better electrochemical performances can be produced. The final samples before and after preheating exhibit the initial discharge capacities of 151 and 148 mAh·g<sup>-1</sup> respectively. After 100 cycles, they decay to only 55 and 118 mAh·g<sup>-1</sup>, with capacity retentions being 36.4% and 79.7% respectively. The lowered cation disordering is thought to be favorable for the diffusion of lithium ions, by which the enhanced electrochemical properties can be explained.

**Keywords:** LiNiO<sub>2</sub>, molten salt method, lithium ion battery, electrochemical performances

**PACS:** 82.47. Aa, 82.45.-h, 52.25. Fi

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50902044, 60976016), the Natural Science Foundation of Henan Provincial Department of Education, China (Grant No. 2010B480004), and the Natural Science Foundation of Henan University, China (Grant No. 2008YBZR018).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: wfzhang@henu.edu.cn