

层状 $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_2$ 中 Li 离子 首次脱出和嵌入行为研究

谷亦杰^{1,2}, 黄小文¹, 吴惠康², 刘秀波³, 周恒辉⁴

(1. 山东科技大学 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266510; 2. 青岛澳柯玛集团有限公司 新能源材料研发中心, 山东 青岛 266510;
3. 中国科学院 力学研究所, 北京 100080; 4. 北京大学 化学与分子工程学院, 北京 100871)

摘要:共沉淀法合成的层状 $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_2$, 其中 $x=0.1, 0.2, 0.3$ 和 1 , 采用 XRD 和电化学方法对合成的层状 $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_2$ 进行了研究。研究表明在镍酸锂中随着 Co 含量的增加, Co 的增加改变了镍离子与周围氧离子和锂离子的相互作用, 阻止了锂离子择优位离开镍酸锂晶体, 因此, 在镍酸锂中增加一定 Co 可以阻止镍酸锂由 H_1 向 M 相转变。同理, 在钴酸锂中增加一定 Ni 可以阻止钴酸锂由 H_1 向 H_2 相和 H_2 相向 M 相转变。锂离子择优位离开镍酸锂时, 存在 J-T 效应, 使得镍酸锂在脱锂过程中发生 H_1 向 M 相转变, 与钴酸锂不同, 由于钴酸锂在锂离子择优位离开钴酸锂晶体时, 不存在 J-T 效应, 钴酸锂在脱锂时发生 H_1 向 H_2 相和 H_2 相向 M 相的转变。

关键词:层状 $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_2$; 结构转变; 锂离子脱出和嵌入行为; J-T 效应

中图分类号: TB 34 **文献标识码:** A

The Study of the First Lithium Intercalation /Deintercalation Ion in Bedded $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_2$ Structure

GU Yi-jie^{1,2}, HUANG Xiao-wen¹, WU Hui-kang², LIU Xiu-bo³, ZHOU Heng-hui⁴

(1. College of Materials Science and Eng., SUST, Qingdao, Shandong 266510, China; 2. Center of New Energy Materials R&D, Qingdao Aucma Co., Ltd., Qingdao, Shandong 266510, China; 3. Institute of Mechanics, Chinese Academy of Science, Beijing 100080, China;
4. College of Chemistry and Molecular Eng., Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Bedded $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_2$ with $x=0.1, 0.2, 0.3$ and 1 is prepared by co-precipitation of Ni- and Co-salt in mixed solution with NaOH as the precipitator. The synthetic $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_2$ is investigated by XRD and electrochemical method. The study shows that the interaction of Ni ion with surrounding O ions and Li ions will be changed and prevent Li ions from leaving LiNiO_2 choicely with the increasing substitution Co for Ni in LiNiO_2 . Therefore, as the Co ions increasing, the structure transition of H_1 to M will be hindered in LiNiO_2 . In the same way, the structure transition of H_1 to H_2 and H_2 to M will be hindered in LiCoO_2 when the Co ions are substituted by a certain amount of Ni ions. The J-T effect occurs in LiNiO_2 when Li ions leaving LiNiO_2 choicely and the J-T effect makes the structure of LiNiO_2 change from H_1 to M in the process of lithium deintercalation. On the contrary, the J-T effect does not occur in LiCoO_2 when Li ions leaving LiCoO_2 choicely, the structure transition of H_1 to H_2 and H_2 to M occurs in LiCoO_2 during lithium deintercalation.

Key words: bedded $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_2$; structure transition; intercalation/deintercalation behavior of Li ion; J-T effect

相对层状钴酸锂, 镍酸锂具有价格便宜, 容量高的特点, 但是, 制备层状镍酸锂非常困难, 高温

反应极易生成 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$, 具有此种结构的镍酸锂存在严重首次能量衰减和循环性下降的缺

点。采用其它元素掺杂镍酸锂克服其缺点的研究已经很多,其中钴掺杂镍酸锂由于显示了良好的效果而被认为是最有希望替代钴酸锂的锂离子电池正极材料。

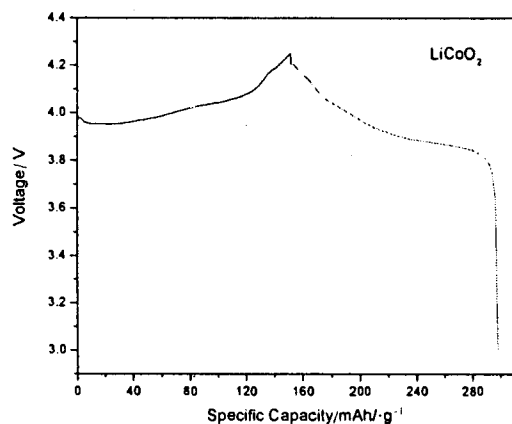
钴酸锂和镍酸锂,都具有层状结构,这种结构非常有利于锂离子的脱出和嵌入,在锂离子脱出和嵌入层状结构过程中的行为将会影响到锂离子电池的性能,对锂离子在层状结构中脱嵌行为的研究非常重要,其中 Delmas 的研究小组得出了一系列非常出色研究成果。在此,通过对层状 $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_2$ 中 Li 离子首次脱出和嵌入行为研究,发现 Li 离子在层状 LiNiO_2 晶体中由于 Co 的加入造成的特殊脱嵌行为。

1 实验方法

镍钴酸锂采用共沉淀的方法合成。将硝酸镍和硝酸钴的混合水溶液充分溶解后与氢氧化钠和氨水的混合水溶液共同滴入反应器中,在反应过程中控制 pH 值、流量、温度、搅拌速度和陈化时间。把生成的镍钴氢氧化物沉淀物经过去离子水洗涤五次,充分去除其中的钠离子,过滤后的滤饼在 $80-120^\circ\text{C}$ 干燥。将干燥好的镍钴氢氧化物与碳酸锂按 $(\text{Ni} + \text{Co}) : \text{Li} = 1 : 1$ 摩尔比充分混合后在氧气气氛下 750°C 固相反应。钴酸锂采用高温固相合成,将四氧化三钴和碳酸锂按 $\text{Co} : \text{Li} = 1 : 1$ 摩尔比充分混合后在 850°C 反应。

实验电池在氩气干燥箱组装,活性物质:乙炔黑:聚四氟乙烯 = 84:8:8,充放电电流为 $C/3$,镍钴酸锂充放电电压为 $4.25-3\text{V}$,钴酸锂充放电电压为 $4.2-3\text{V}$ 。

物相分析使用 Rigaku 衍射仪(D/max2000)



进行测定。

2 结果及讨论

图 1 为钴酸锂与镍钴酸锂的 X 射线衍射图谱,所有的 X 射线衍射图中的峰都可以用六方 $\alpha-\text{NaFeO}_2$ 结构来表征, $\alpha-\text{NaFeO}_2$ 为 $R\bar{3}m$ 空间群。随着 Co 含量的增加,(006)和(102)及(108)和(110)产生衍射峰位角度差增加。近来的研究指出,不能采用(006)和(102)及(108)和(110)衍射峰位角度差来判断 $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_2$ 的有序性,特别是占 Li 位的 Ni^{2+} 数量比较少时^[1]。

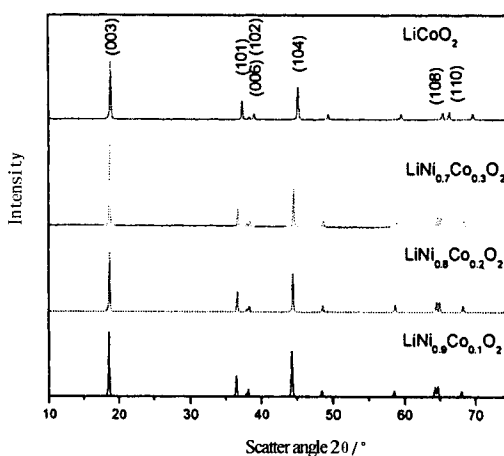


图 1 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 的 XRD 谱图,

其中 $x = 0.1, 0.2, 0.3$ 和 1

Fig. 1 XRD patterns of $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$

with $x = 0.1, 0.2, 0.3$ and 1

图 2 为 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 和 LiCoO_2 在首次循环过程中的充放电曲线图。在充放电曲线中可以看到存在着电压平台,电压平台的存在表明,存在着两相共存的现象。两相共存通过图 3 的放电微分

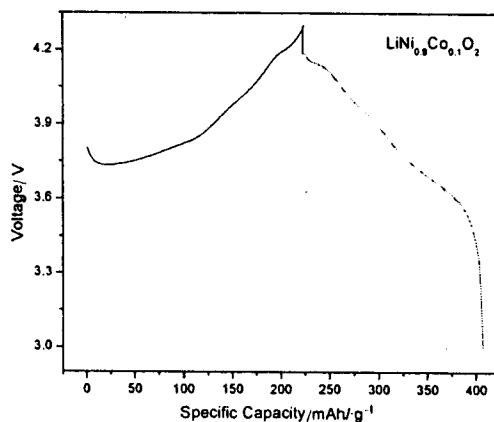


图 2 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 和 LiCoO_2 首次充放电曲线图

Fig. 2 Charge and discharge curves of $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ and LiCoO_2

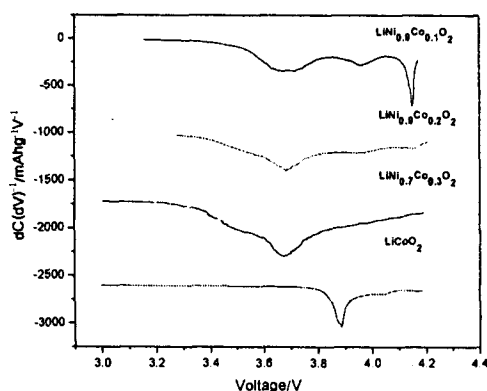


图3 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$,

$\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 和 LiCoO_2 放电容量微分曲线图

Fig. 3 Differential discharge capacity curves of $\text{LiNi}_{0.9}$

$\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ and LiCoO_2

容量曲线可以清楚表明。 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 的放电微分容量曲线清楚表明在 3.95V 和 4.18V 有两相共存现象。研究^[2,3]表明在电化学循环过程中 3.95V 和 4.18V 分别表明为 $\text{H}_1 + \text{H}_2$ 和 $\text{H}_2 + \text{H}_3$ 共存,因此在镍酸锂中增加 0.1Co,限制了 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 在循环过程中 H_1 向 M 相和 M 相向 H_2 的转变。随着 Co 含量增加到 0.2, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 在整个电化学放电过程中不存在有任何的相转变,因此在 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 中增加 0.1Co,限制了 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 在循环过程中 H_1 向 H_2 相和 H_2 相向 H_3 的转变。当 Co 含量增加到 0.3,在 3.95V 和 4.18V 处的曲线更加光滑。当 Co 含量增加到 1 时,在 3.89V 出现了峰值,说明钴酸锂在 3.89V 存在有结构转变。研究^[4]显示在此电压范围内存在有 H_1 和 H_2 相共存现象。因此,在镍酸锂中加入 Co 可以抑制在脱嵌 Li 过程中的相变^[5],在钴酸锂中加入 Ni 也可以抑制在脱嵌 Li 过程中发生相变。

钴酸锂和镍酸锂属于空间群 $R\bar{3}m$,其中,Co 和 Ni 处于结构的 3a 位置,而 Li 处在结构的 3b 位置,如图 4 所示。当镍酸锂在脱出 Li 时,首先要发生 H_1 向 M 相的转变,EXAFS 显示单斜 M 相并不是来自于 Ni 离子的 J-T 效应^[6],电子衍射显示 M 相可以表达为: $\text{Li}_{0.5}(\text{Li}_{x-0.5}\square_{0.75-x})_{0.25}\text{NiO}_2$, Li 的脱出造成 Li 与空位形成有序结构^[7],当 Co 离子存在于镍酸锂的 Ni 层时,将会阻止 Li 与空位形成有序结构,具有单斜结构 M 相将不会产生^[8]。由于 $r_{\text{Co}^{3+}} = 0.545\text{\AA}$,而 $r_{\text{Ni}^{3+}} = 0.56\text{\AA}$ ^[9],当在镍酸锂中增加 Co 含量时,镍

酸锂的晶胞参数 a 和 c 将会减小^[10]。在镍酸锂中,减小的晶胞参数将会改变 Ni 离子与周围氧离子和锂离子相互作用,在加入一定量 Co 的镍酸锂脱锂过程中,锂离子离开晶体的位置将不会再具有选择性,将会阻止 Li 与空位形成有序结构,具有单斜结构的 M 相将不会出现。

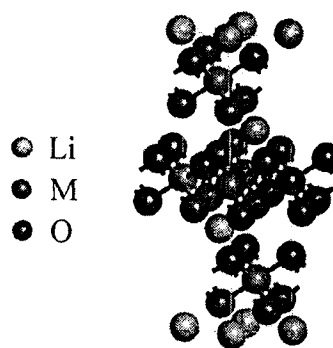


图4 LiMO_2 晶体结构图

Fig. 4 LiMO_2 materials possessing $R\bar{3}m$ symmetry

当钴酸锂在脱出 Li 时,首先要发生 H_1 向 H_2 的转变,随后, H_2 向 M 的转变。采用 TEM 在钴酸锂中可以看到(220)面强衍射,建议其晶体特征为 Co 离子占据四面体 8a 位置的尖晶石结构^[11]。通过电子衍射和模拟技术,支持在电子衍射谱中增加的衍射斑点来自于锂离子与空位的有序结构^[12]。在钴酸锂脱锂过程中,锂离子首先在钴酸锂结构择优位位置脱出,在钴酸锂中加入如 Ni 离子,钴酸锂晶胞参数 a 和 c 增加,增加的晶胞参数将会改变 Co 离子与周围氧离子和锂离子相互作用,阻止锂离子择优位离开钴酸锂结构,在钴酸锂中增加 Ni 离子将会阻止 H_1 向 H_2 的转变,由于破坏了 Li 离子择优脱离钴酸锂结构,因此,在钴酸锂中增加 Ni 离子也会阻止 H_2 向 M 的转变。

在 Li 离子择优脱离镍酸锂晶体结构时,晶胞参数 a 将减少,而 c 将增加,晶胞参数 c 的增加来自于 Li 离子离开镍酸锂晶体结构后,由于 NiO_2 之间相互斥力增加所致^[13];在锂离子择优离开镍酸锂晶体时,镍酸锂晶体中 Ni^{3+} 必然会向 Ni^{4+} 转变,由于 Ni^{3+} 的外层电子具有低自旋的 $t_{2g}^3e_g^1$ 结构,而 Ni^{4+} 的外层电子具有低自旋的 $t_{2g}^4e_g^0$ 结构,会造成 Ni-O 八面体长轴收缩^[6];由于 Ni^{4+} 的离子半径小于 Ni^{3+} ,会造成 Ni-O 八面体长轴和短轴收缩。因此,当镍酸锂晶体结构在 Li 离子择优脱离时由 H_1 转变为 M 结构时,主要经过 Ni-O 八面体长轴和短轴收缩就可发生结构转变(存在稍微的 Ni-O 八面体倾转),可以认为镍酸锂

在脱锂过程的结构转变为连续的结构转变。

与镍酸锂不同,钴酸锂晶体结构在 Li 离子择优位脱离时,钴酸锂晶体中 Co^{3+} 必然会向 Co^{4+} 转变, Co^{3+} 的外层电子具有低自旋的 $t_{2g}^6e^0$ 结构,而 Co^{4+} 的外层电子具有低自旋的 $t_{2g}^5e^0$ 结构,因此,钴酸锂晶体结构要发生由 H 向 M 的转变,不能通过 Co-O 八面体轴距收缩就可发生结构转变,首先钴酸锂在脱 Li 的过程中,主要发生 Co-O 八面体收缩和晶胞参数 c 减小的 H_1 向 H_2 结构的转变(存在稍微的 Co-O 八面体倾转),随着 Li 离子的继续有序化脱出,六方结构 H_2 中主要发生 Co-O 八面体倾转, H_2 晶体结构中 c 轴将会转动, H_2 将转变为单斜 M 结构。在 Li 离子择优位脱离钴酸锂晶体结构时,发生 H_1 向 H_2 相的转变,随后,随着 Li 离子择优离开 H_2 相,发生 H_2 向 M 的转变,因此,钴酸锂在脱锂过程的结构转变为阶段性的结构转变。

3 结论

(1) 在镍酸锂中加入一定量的 Co,改变了 Ni 离子与周围 O 离子和 Li 离子的相互作用,阻止了锂离子择优位离开镍酸锂晶体,随着 Co 含量的增加,阻止镍酸锂由 H_1 向 M 相转变。

(2) Li 离子择优位离开镍酸锂和钴酸锂是 H 转变为 M 相的驱动力,Li 离子择优位离开镍酸锂和钴酸锂晶体不同的相变转变途径则是不同晶体场作用的结果。

参考文献:

- [1] 谷亦杰,吴惠康,周恒辉,等. 层状 $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}_2$ 结构研究[J]. 无机化学学报,2006,(3): 494-496.
- [2] Jaephil Cho, Byungwoo Park. Preparation and electrochemical/thermal properties of $\text{LiNi}_{0.74}\text{Co}_{0.26}\text{O}_2$ cathode material [J]. Journal of Power Sources 2001, 92: 35-39.
- [3] W Li, J N reamers, J R Dahn. In situ x-ray diffraction and electrochemical studies of $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ [J]. Solid State Ionics, 1993, 67, 123-130.
- [4] M. Menetrier, I. Saadoune, S. Levasseur, et al. The insulator-metal transition upon lithium deintercalation from LiCoO_2 : electronic properties and ^7Li NMR study [J] J. Mater. Chem, 1999, (9): 1135-1140.
- [5] S. Levasseur, M. Menetrier, E. Suard, et al. Evidence for structural defects in non-stoichiometric HT-LiCoO₂: electrochemical, electronic properties and ^7Li NMR studies [J]. Solid State Ionics, 2000, 128:11-24.
- [6] Peres JP, Demourgues A, Delmas C. Structural investigations on $\text{Li}_{0.65-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ cathode material: XRD and EXAFS studies [J]. Solid State Ionics, 1998, 111: 135-144.
- [7] Peres JP, Wiell F, Delmas C. Lithium/vacancy ordering in the monoclinic Li_xNiO_2 ($0.5 \leq x \leq 0.75$) solid solution [J]. Solid State Ionics, 1999, 116: 19-27.
- [8] Delmas C, M Menetrier, L Croguennec, et al. Lithium batteries: a new tool in solid state chemistry [J]. Journal of Inorganic Materials, 1999, (1): 11-19.
- [9] Kyung-keun Lee, Kwang-Bum Kim. Electrochemical and structural characterization of $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ positive electrodes during initial cycling [J]. J of The Electrochem Society, 2000, 147 (5): 1709-1717.
- [10] Wang G X, Horvat J, Bradhurst D H, et al. Structural, physical and electrochemical characterization of $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ solid solutions [J]. J of Power and Sources, 2000, 85: 279-283.
- [11] Haifeng, Wang, Young-JI Jang, Biying Huang, et al. TEM study of electrochemical cycling-induced damage and disorder in LiCoO_2 cathodes for rechargeable lithium batteries [J]. J of The Electrochem Society, 1999, 146 (2): 473-480.
- [12] Y Shao-Horn, S Levaseer, Wiell F, et al. Probing lithium and vacancy ordering in O3 layered Li_xCoO_2 (x approximately equals 0.5). An electron diffraction study [J]. J of The Electrochem Society, 2003, 150 (3): 366-373.
- [13] F. Ronci, B Scrosati, V. Rossi Albertini et al. In Situ Energy Dispersive X-ray Diffraction Study of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ Cathode Material for Lithium Batteries [J]. Phys. Chem. B, 2001, 105: 754-759.