

Preparation and Properties of NCA Cathode Materials by Chemical Co-Precipitation Method

Jian Li^{1,2,3}, Zhongzhong Liu¹, Hongming Zhou^{1,2,3}, Baorong Chen¹

¹Institute of Materials Science and Engineering of Central South University, Changsha Hunan

²Key Laboratory of the Ministry of Education of Non-Ferrous Metal Science and Engineering at Central South University, Changsha Hunan

³Zhengyuan Institute of Energy Storage Materials and Devices of Hunan Province, Changsha Hunan

Email: ziliao2000@126.com

Received: Apr. 2nd, 2017; accepted: Apr. 14th, 2017; published: Apr. 24th, 2017

Abstract

In this article, Li_2CO_3 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{CO}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ were used as the raw materials to synthesize the mixture of nickel cobalt aluminum carbonate and lithium carbonate via co-precipitation method, then the mixture were presintered 4 hours at 550°C and sintered 15 hours at 750°C in the tube furnace to obtain cathode material NCA. XRD, SEM of this material were investigated as well as its electrochemical properties. The first discharge capacity of the material was about 180 mAh/g at 1C, and still kept at 165 mAh/g after 50 circulations, which showed good cycle performance and rate performance.

Keywords

NCA Cathode Material, Co-Precipitation Method, Lithium Battery

化学共沉淀法制备镍钴铝酸锂(NCA)正极材料及其性能研究

李 荐^{1,2,3}, 刘忠忠¹, 周宏明^{1,2,3}, 陈宝荣¹

¹中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙

²中南大学有色金属科学与工程教育部重点实验室, 湖南 长沙

³湖南省正源储能材料与器件研究所, 湖南 长沙

Email: ziliao2000@126.com

收稿日期: 2017年4月2日; 录用日期: 2017年4月14日; 发布日期: 2017年4月24日

文章引用: 李荐, 刘忠忠, 周宏明, 陈宝荣. 化学共沉淀法制备镍钴铝酸锂(NCA)正极材料及其性能研究[J]. 材料化学前沿, 2017, 5(2): 46-51. <https://doi.org/10.12677/amc.2017.52006>

摘要

本文以碳酸锂、硝酸铝、硝酸镍、硝酸钴为主要原料,用共沉淀法制备碳酸镍钴铝与碳酸锂的混合物,然后将混合物在管式炉中550℃预烧4h,750℃烧结15h得到镍钴铝酸锂,并对镍钴铝酸锂进行SEM、XRD性能表征及电化学性能测试。1C的首次放电比容量约为180 mAh/g,循环50次后仍有165 mAh/g,具有良好的循环性能和倍率性能。

关键词

NCA正极材料,共沉淀法,锂离子电池

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

锂离子电池作为新型能源的载体之一,广泛应用于手机、电脑等方面,并在电动汽车领域发展迅速。锂离子电池中正极材料是制约其性能的主要因素,在所有的正极材料中LiNiO₂材料因为其具有价格相对便宜、高容量等优点而成为替代钴酸锂的理想正极材料,但是LiNiO₂在实用方面也还存在许多缺陷,如制备条件苛刻,不易合成准确化学计量的LiNiO₂;充放电过程中结构不稳定,易发生相变,过充电时将严重影响其循环寿命,热稳定性差会带来安全隐患等等。许多研究者致力于对LiNiO₂进行掺杂改性研究,期望通过掺杂以改变或修饰LiNiO₂的结构[1] [2]。研究表明,掺入Co元素可以改善材料结构的稳定性,从而改善其电化学性能[3] [4]。其中20%~30%的Ni被Co取代制得的正极材料,其综合性能良好。掺入Al元素,可以抑制充放电过程中晶体结构的变化,改善其循环性能,并且有利于改善其热稳定性和耐过充性[4] [5] [6]。若同时在LiNiO₂正极材料中采用Co、Al共掺杂能够提高材料的结构稳定性和循环性能[7]。对于镍钴铝酸锂的晶体结构, Madhavi [8] [9] [10]等人做了深入的报道。目前制备NCA的主要工艺有高温固相法、化学共沉淀法和溶胶凝胶法,其中以化学共沉淀法制备的产品性能较好。本文主要通过共沉淀法制备了含有碳酸镍钴铝和碳酸锂的混合物,之后将混合物进行烧结得到镍钴铝酸锂,而大多数制备镍钴铝酸锂的方法中需要再将镍钴铝前驱体与锂源混合,相比之下本文的制备方法中镍钴铝前驱体与锂源混合更加均匀,制备出的镍钴铝酸锂材料阳离子混排程度更低,性能更好。

2. 实验

以硝酸镍(分析纯AR)、硝酸钴(分析纯AR)、硝酸铝(分析纯AR)、碳酸锂(分析纯AR)为主要原料。将Ni、Co、Al以摩尔比为80:15:5的比例配成2 mol/L的金属阳离子溶液,并计算金属盐沉淀要消耗的碳酸锂、溶解在水中的碳酸锂以及烧结时要消耗的碳酸锂的总质量,其中碳酸锂在50℃的溶解度为1.08 g/100 g水,称取总质量的碳酸锂加入到2 L烧杯中,之后缓慢加入金属阳离子溶液和稀释后的氨水,控制反应温度在50℃,并于反应过程中不断搅拌,其转速为400r/min,反应12 h后,陈化2 h,洗涤干燥后获得碳酸镍钴铝和碳酸锂的混合物,之后在管式炉中通氧气中以550℃预烧4 h,750℃烧结15 h得到镍钴铝酸锂。取少量镍钴铝酸锂样品进行SEM、XRD测试,之后将镍钴铝酸锂与PVDF、乙炔黑以8:1:1的质量比混合制作正极浆料,并以锂片为负组装机2032扣式电池进行电性能评测。

3. 结果及讨论

3.1. 形貌分析

图 1 是将碳酸镍钴铝和碳酸锂的混合物在氧气氛围中烧结得到镍钴铝酸锂正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的 SEM 图, 图 1(a)和图 1(b)分别是镍钴铝酸锂在 10,000 和 20,000 倍下的扫描结果, 从图 1(a)中可以看出样品团聚成的二次颗粒大小在 $8\ \mu\text{m}$ 左右, 分布均匀且形状类似球形。从图 1(b)可以看出样品的一次颗粒尺寸较小、晶粒度好且堆积致密, 作为锂离子电池正极材料颗粒尺寸较为适中。

3.2. XRD 分析

图 2 是采用共沉淀 - 高温固相烧结法得到的镍钴铝酸锂正极材料的 XRD, 从图中可以看出, 所制备的镍钴铝酸锂正极材料没有杂质相, 与标准卡片吻合, 且图谱中(006)和(102)、(108)和(110)分峰明显[11], 晶胞参数中 c/a 的比值[12]为 4.931, 且 $I_{(003)}$ 与 $I_{(104)}$ 的比值大于 1.2, 说明其阳离子混排程度低、晶体的有序度较好、六方结构完整且晶胞结构稳定。

3.3. 电化学性能分析

将获得的镍钴铝酸锂正极材料组装纽扣电池(2032), 测试其电化学性能。图 3 为镍钴铝酸锂的首次充放电曲线图, 从图中可以看出, 材料的充放电电压范围为 3.0~4.2 V, 材料的 1 C 初始放电比容量约为 180 mAh/g, 显示了较高的放电比容量。

图 4 为共沉淀法制备的镍钴铝酸锂在 1C 的循环曲线图, 从图中可以看出, 材料的初始放电比容量约为 180 mAh/g, 循环 50 次后仍有 160 mAh/g 以上, 体现了良好的循环性能和倍率性能。

图 5 为镍钴铝酸锂材料分别在 0.1 C、0.5 C、和 1 C 下分别循环 10 圈后得到的倍率放电曲线, 从图中可以看出, 0.1 C、0.5 C 和 1 C 下首次充放电容量分别达到了 200 mAh/g、189 mAh/g 和 178 mAh/g, 且容量衰减较慢, 体现了镍钴铝酸锂材料良好的倍率性能。

图 6 为制备的镍钴铝酸锂正极材料在 0.1 C 下首次充放电前和充放电 30 次后的的交流阻抗谱, 根据交流阻抗的原理可知, 在电化学阻抗谱的半圆起点与 Z' 轴的交点为 Li^+ 在电解液内部迁移的阻抗; 电化学阻抗谱的半圆部分为 Li^+ 在正极材料界面迁移的阻抗; 电化学阻抗谱的斜线部分为 Li^+ 在正极材料内部迁移的阻抗。从图中可知, 该材料循环 30 后界面迁移的阻抗相对减小, 可能是材料结构充放电后趋于稳定, 不过制备的镍钴铝酸锂在充放电前后内阻变化不大, 且内阻较低, 体现出良好的离子扩散能力。

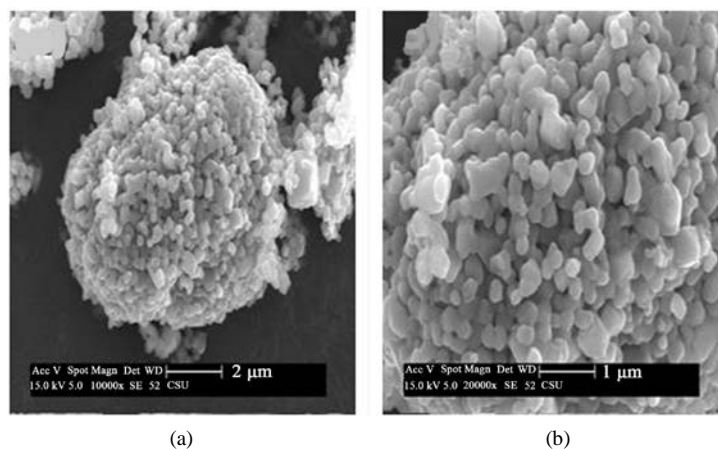


Figure 1. The scan result of NCA prepared by co-precipitation under different magnification
图 1. 共沉淀法制备的 NCA 在不同放大倍数下的扫描结果

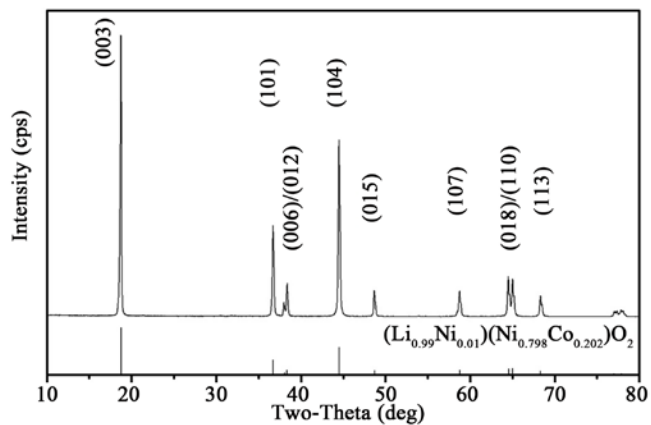


Figure 2. The powder diffraction diagram of the NCA prepared by co-precipitation
图 2. 共沉淀法制备的 NCA 的粉末衍射图

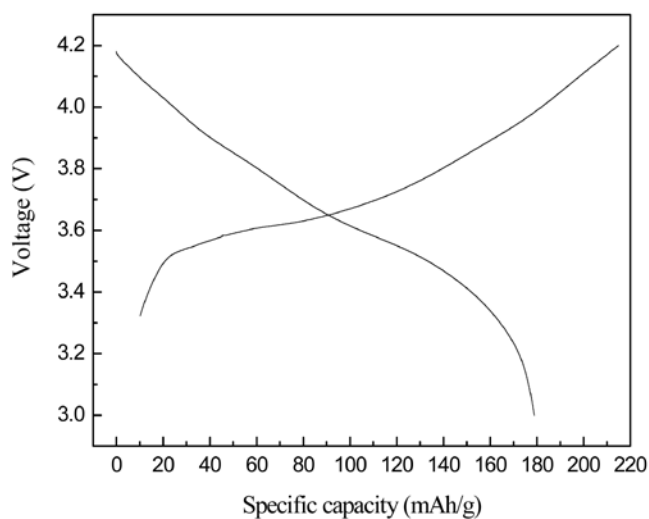


Figure 3. First charge and discharge diagram of NCA prepared by co-precipitation
图 3. 共沉淀法制备 NCA 的首次充放电图

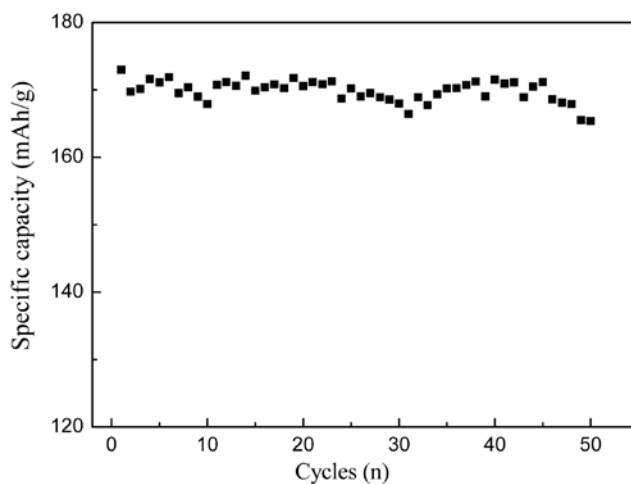


Figure 4. The cyclic curve of NCA prepared by co-precipitation
图 4. 共沉淀法制备的 NCA 的循环曲线

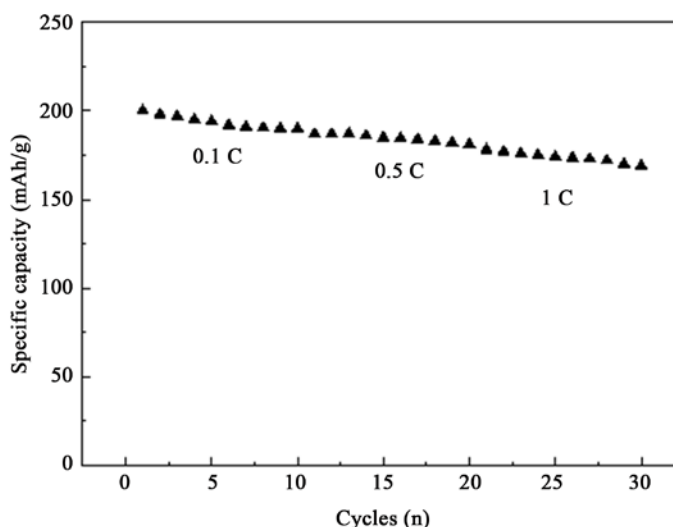


Figure 5. The ratio discharge curve of NCA prepared by co-precipitation
图 5. 共沉淀法制备的 NCA 倍率放电曲线

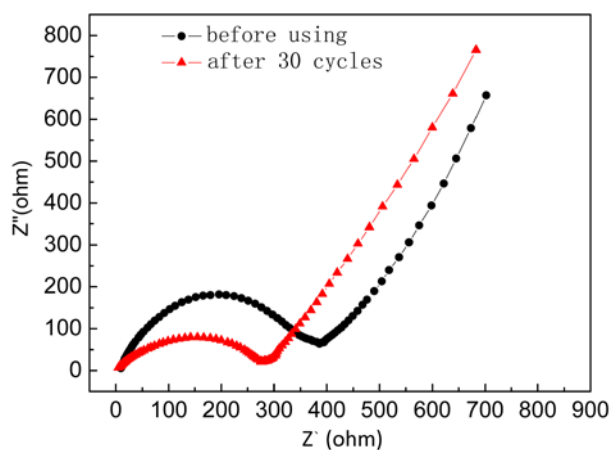


Figure 6. The ac impedance spectra of NCA prepared by co-precipitation
图 6. 共沉淀法制备的 NCA 样品的交流阻抗谱

4. 结果与讨论

1) 采用共沉淀法合成碳酸镍钴铝和碳酸锂的混合物，于氧气氛围下二段烧结得到的镍钴铝酸锂正极材料，该材料阳离子混排程度低、层状结构有序性好、颗粒尺寸均匀。其主要原因是在制备碳酸镍钴铝的过程中就加入了锂源，使得锂源与碳酸镍钴铝混合的更均匀。

2) 采用此法合成的镍钴铝酸锂正极材料在 3.0~4.2 V 的范围内以 1C 的倍率进行充放电，首次放电容量约为 180 mAh/g，且循环 50 次后仍有 160 mAh/g 以上，体现了良好的电化学性能。

3) 采用此法合成的镍钴铝酸锂正极材料在 0.1 C 下初始放电比容量达到了 200 mAh/g，且具有不错的离子扩散能力和良好的倍率性能。

参考文献 (References)

- [1] Liu, H., Yang, Y., Zhang, Z., *et al.* (2001) New Progress in Studies of Lithium Nickel Oxide as Positive Electrode Materials of Lithium Ion Batteries. *Electrochemistry*, **7**, 145-154.

- [2] Tang, Z., Li, J., Xue, J., *et al.* (2001) On the Synthesis and Modification of LiNiO₂. *Battery Bi-Monthly*, **31**, 10-13.
- [3] Cho, J. and Park, B. (2001) Preparation and Electrochemical/Thermal Properties of LiNi_{0.74}Co_{0.26}O₂ Cathode Material. *Journal of Power Sources*, **92**, 35-39. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00499-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00499-7)
- [4] Ohzuku, T., Nakura, K. and Aoki, T. (1999) Comparative Study of Solid-State Redox Reactions of LiCo_{1/4}Ni_{3/4}O₂ and LiAl_{1/4}NiO₂ for Lithium-Ion Batteries. *Electrochimica Acta*, **45**, 151-160. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00200-5](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00200-5)
- [5] Ohzuku, T., Yanagawa, T., Kouguchi, M., *et al.* (1997) Innovative Insertion Material of LiAl_{1/4}Ni_{3/4}O₂, (R-m) for Lithium-Ion (Shuttlecock) Batteries. *Journal of Power Sources*, **68**, 131-134. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(97\)02516-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(97)02516-0)
- [6] Li, X., Qiu, W., Lin, C., *et al.* (2000) Studies of the LiAl_yNi_{1-y}O₂ as Cathode Materials. *Electrochemistry*, **6**, 357-362.
- [7] Madhavi, S., Subba Rao, G.V., Chowdari, B.V.R., *et al.* (2001) Effect of Aluminum Doping on Cathodic Behaviour of LiNi_{0.7}Co_{0.3}O₂. *Journal of Power Sources*, **93**, 156-162. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00559-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00559-0)
- [8] Madhavi, S., Rao, G.V.S., Chowdari, B.V.R., *et al.* (2002) Cathodic Properties of (Al, Mg) Co-Doped LiNi_{0.7}Co_{0.3}O₂. *Solid State Ionics*, **152-153**, 199-205.
- [9] Delmas, C., Prado, G., Rougier, A., *et al.* (2000) Effect of Iron on the Electrochemical Behaviour of Lithium Nickelate: From LiNiO₂ to 2D-LiFeO₂. *Solid State Ionics*, **135**, 71-79. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00333-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00333-7)
- [10] Ven, A.V.D., Aydinol, M.K., Ceder, G., *et al.* (1998) First-Principles Investigation of Phase Stability in Li_xCoO₂. *Physical Review B*, **58**, 2975-2987. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.2975>
- [11] Ohzuku, T., Ueda, A. and Nagayama, M. (1993) Electrochemistry and Structural Chemistry of LiNiO₂ (R3m) for 4 Volt Secondary Lithium Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, **140**, 1862-1870. <https://doi.org/10.1149/1.2220730>
- [12] Reimers, J.N., Rossen, E., Jones, C.D., *et al.* (1993) Structure and Electrochemistry of Li_xFe_yNi_{1-y}O₂. *Solid State Ionics*, **61**, 335-344. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(93\)90401-N](https://doi.org/10.1016/0167-2738(93)90401-N)

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>期刊邮箱: amc@hanspub.org