

熔融盐法合成高密度锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Al}_x\text{O}_2$

汤宏伟¹, 赵付双¹, 常照荣^{1,2}

(1. 河南师范大学, 河南 新乡 453007)

(2. 北京理工大学, 北京 100080)

摘要: 利用低共熔组成的 $0.38\text{LiOH}-0.62\text{LiNO}_3$ 混合锂盐体系, 与高密度前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(0 \leq x \leq 0.15)$ 在低温下自混合, 无需前期研磨和后续洗涤, 直接制备出高密度 Co-Al 共掺杂的锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Al}_x\text{O}_2(0 \leq x \leq 0.15)$ 。X 射线衍射分析结果表明, 合成的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ 具有规整的层状 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构。扫描电镜显示产物颗粒均匀, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的振实密度达 $2.97 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。电性能测试表明, 在 0.2 C 放电倍率和 $3.0\sim 4.3 \text{ V}$ 的电压范围内, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 首次放电比容量达 $167.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 且具有良好的循环性能。

关键词: 熔融盐法; 高密度; $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Al}_x\text{O}_2$; Co-Al 共掺杂

中图分类号: TM912; O646

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2010)02-0333-05

锂离子电池是性能卓越的新一代绿色高能电池, 而正极材料是锂离子电池的重要组成部分。用于锂离子电池的正极材料 LiNiO_2 以其较高的可逆容量和较低的价格开始受到重视, 但是其制备条件苛刻, 不易生成具有计量比的化合物, 热稳定性差, 而且在冲放电时活性材料的结构变化带来比能量的衰减以及 LiNiO_2 过充时带来的安全性能问题限制了其实用化的进程。虽然, 在 LiNiO_2 结构中掺入其它元素如 Co、Al、Ti、Mg 和 Ga 等可使其性能得到改善, 但单一元素的掺杂往往不能满足要求^[1-4], 多元素共同掺杂的 LiNiO_2 , 才是最有希望的高效锂离子电池正极材料^[5,6]。目前锂离子电池正极材料的合成一般采用高温固相法、离子电池溶胶凝胶法和共沉淀法等, 但都有各自的缺点。熔融盐法是利用低共熔混合熔融盐做反应物或兼作熔剂, 反应则是在固液态间进行, 离子扩散速度显著加快, 可以有效降低反应温度和时间, 改善材料晶体结构和性能, 合成出符合计量比以及结晶发育良好的正极材料^[7]。本实验采用具有最低共熔温度组成的混合锂盐 $0.38\text{LiOH}-0.62\text{LiNO}_3$ (最低共熔点 $175.7 \text{ }^\circ\text{C}$) 体系和共沉淀得到的前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(0 \leq x \leq 0.15)$, 按计量比简单混合, 经 3 阶段温度烧结制备出 Co-Al 共掺杂的高密度锂离子正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Al}_x\text{O}_2(0 \leq x \leq 0.15)$ 。

1 实验

实验用原材料为 NiSO_4 、 CoSO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 NaOH 等均为分析纯, PVDF(聚偏氟乙烯, 上海汇普化学品有限公司), NMP(N-甲基吡咯烷酮, 天津市津宇精细化工厂), 乙炔黑(上海嘉辰化工有限公司)。

材料合成用 KLS1400X 程序控温箱式炉(安徽合肥科晶材料有限公司)。热分析采用日本岛津公司的 DY-40 热分析仪。样品结构分析用德国 Brucker AXS 公司生产的 D-8 型 X 射线多晶体衍射仪, 扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$ 。材料形貌以及颗粒的大小用日立 ESEM-XL30 型电子扫描显微镜观察。恒流充放电测试用 Land 电池测试系统(武汉金诺电子有限公司)。

将低共熔混合锂盐 $0.38\text{LiOH}-0.62\text{LiNO}_3$ 与自制前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2(0 \leq x \leq 0.15)$ 按一定的摩尔比例混合, 经 3 个恒温阶段烧结($200 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温 3 h、 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温 5 h、 $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温 15 h), 得到锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Al}_x\text{O}_2(0 \leq x \leq 0.15)$ 。

将 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ 粉末、乙炔黑和 PVDF 以质量比 8:1:1 混合, 加入一定量的 NMP 充分混匀, 制成浆料。NMP 的加入量以使浆料能均匀涂抹到铝箔上为宜。经涂抹正极材料的铝箔在 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h, 冲压成圆形正极片, 再经真空干燥后, 于充满氩气的手套

收稿日期: 2009-04-10

基金项目: 国家自然科学基金资助(20671031)

作者简介: 汤宏伟, 男, 1974 年生, 博士, 河南师范大学化学与环境科学学院, 河南 新乡 453007, 电话: 0373-3326544; 通讯作者: 常照荣, 教授, 电话: 0373-3325009, E-mail: czz_56@163.com

箱内，以金属锂做负极，Celgard 2400 聚丙烯微孔膜做隔膜， $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 LiPF_6 的碳酸已烯酯和碳酸二甲酯溶液作电解液，组装成型号为 CR2025 的纽扣电池进行电性能测试。使用 LAND 电池测试系统进行电性能测试，电压范围为 3.0~4.3 V。

2 结果与讨论

2.1 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ 的振实密度

2.1.1 不同原料为前驱体合成的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的振实密度

表 1 中样品 B1、B2 分别为以普通 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ (振实密度为 $1.49 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 为前驱体和高密度 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ (振实密度为 $2.03 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 为前驱体与低共熔混合锂盐 $0.38\text{LiOH}\cdot 0.62\text{LiNO}_3$ 合成的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。从表中可以看出，采用高密度前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 合成出的材料的振实密度最高，达 $2.97 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，大大超出了文献报道的非球形 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 一般仅为 $2.2\sim 2.4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的振实密度，球形 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的振实密度为 $2.6\sim 2.9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ [8]，样品的振实密度大小对于提高电池比体积容量影响较大，同样的活性物质利用率，振实密度越大，电池的体积比容量就越大。

2.1.2 不同 Al 含量 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ 的振实密度的变化

表 2 为各不同 Al 含量 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($0\leq x\leq 0.15$) 的振实密度。样品 A、B、C 和 D 分别为以 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.15}(\text{OH})_2$ 为前驱体与低共熔混合锂盐 $0.38\text{LiOH}\cdot 0.62\text{LiNO}_3$ 合成的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ 。由表中可以看出，随着 Al 含量的增大振实密度有减小趋势。

表 1 样品 B1、B2 的振实密度

Sample No.	B1	B2
Tap-density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.24	2.97

表 2 样品 A、B、C 和 D 的振实密度

Sample No.	A	B	C	D
Tap-density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	3.05	2.97	2.83	2.72

2.2 TG-DTA 分析

图 1 为 $\text{LiNO}_3\text{-LiOH}$ 与 Co 和 Al 共掺杂的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 混合粉体的 TG-DTA 曲线。如图所示， $80\text{ }^\circ\text{C}$ 左右，由于混合粉体吸附水的挥发，在热重曲线上出现一段较小的失重，差热曲线上伴随出现吸热峰。随温度升高，热重曲线上出现第二段失重，对应差热曲线 $176\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 附近连续出现两个吸热峰，表明首先发生 $\text{LiNO}_3\text{-LiOH}$ 的熔融，其后才是 Co-Al 共掺杂 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的分解。热重曲线在 $300\sim 620\text{ }^\circ\text{C}$ 附近出现一段较大的失重，对应差热曲线上 $570\text{ }^\circ\text{C}$ 附近出现一吸热峰， $620\text{ }^\circ\text{C}$ 附近出现一放热峰，是 LiNO_3 和 LiOH 的分解、Co 和 Al 共掺杂得 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 分解产物的氧化、部分反应生成 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 等综合因素作用的结果。 $620\text{ }^\circ\text{C}$ 以后热重曲线上基本没有失重出现，说明从此温度开始， $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 形成并逐渐结晶完整。

根据 TG-DTA 曲线揭示的信息，适宜采用 3 段控温方式制备锂离子正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。首先升温至 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 维持 3 h，使具有低共熔点的锂盐熔化，并向掺杂 Co-Al 的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 前驱体表面渗透和扩散，达到均匀混合的目的；然后升温至 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 保持 5 h，使液态低共熔盐中的锂离子进一步向过渡金属氧化物前驱体内部渗透和扩散，同时 LiNO_3 分解，分解所生成的 NO_2 和 O_2 都具有很强的氧化活性，与前驱体的分解产物发生反应，以及使部分生成产物在此阶段发生晶形转化；最后升温至 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 保持 15 h，使反应进行完全且使晶体结构进一步晶化调整，得到符合计量比和层状结构发育良好的产物。

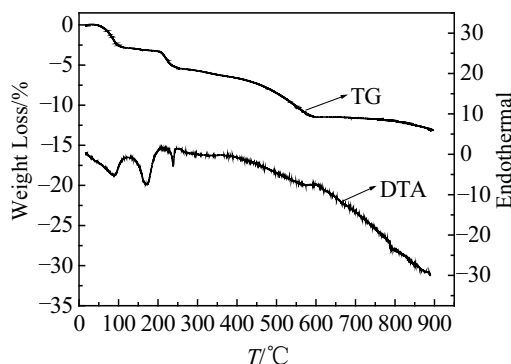


图 1 $\text{LiNO}_3\text{-LiOH}$ 与掺杂 Co 和 Al 的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 混合粉体的 TG-DTA 曲线

Fig.1 TG-DTA curves of the mixture powders of $\text{LiNO}_3\text{-LiOH}$ and Co and Al doped $\text{Ni}(\text{OH})_2$

2.3 XRD 分析

图2为各不同Al含量的高密度 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ 的X射线衍射图谱(样品A、B、C和D分别为以 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.15}(\text{OH})_2$ 为前驱体与 $0.38\text{LiOH}\cdot 0.62\text{LiNO}_3$ 低共熔混合锂盐合成的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$)。从图2可看出, 所有样品 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ 的特征峰与文献中报道的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ 的图谱完全相同^[9], 不存在杂相, 且衍射峰强而尖锐, 半峰宽窄, 说明 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ 结晶良好, 为 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型六方层状结构, 不同之处在于各样品的衍射峰强比以及峰的分裂程度有所差异。将不同Al含量的样品 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ 的XRD图谱线精化, 所得晶胞参数 a 、 c 、 c/a 、 $\Delta 2\theta$ 、 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 总结于表3中。由表3中可以看到, 随着Al含量的改变, 样品的各种参数的变化有着明显的规律: 表征层内金属-金属的距离有关的晶胞参数 a 、层间距 c 和各向异性的 c/a , 表征阳离子混排程度的 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 峰强比值, 表征层状结构的(110)、(018)峰分裂程度的 $\Delta 2\theta$, 虽然随着掺入的Al含量的增加而略有减小, 但是样品B

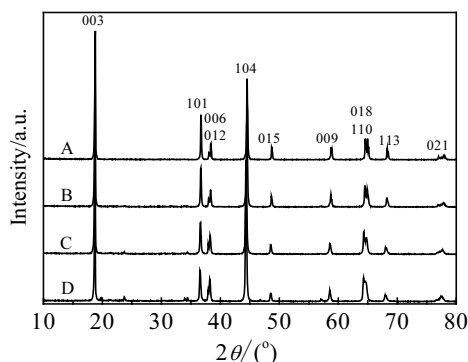


图2 样品A、B、C和D的XRD图谱

Fig.2 XRD patterns of samples A, B, C and D

表3 样品A、B、C和D的晶胞参数

Sample No.	Lattice parameters			$I_{(003)}/I_{(104)}$	$\Delta 2\theta/(\circ)$
	a/nm	c/nm	c/a		
A	0.286760	1.416299	4.93897	1.61	0.393
B	0.287057	1.418208	4.94051	1.79	0.408
C	0.287975	1.421462	4.93606	1.51	0.363
D	0.288163	1.421658	4.93352	1.27	0.337

的多项参数均达到最大。Al的掺入改变了 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的晶胞参数, Al^{3+} 半径较小, 在晶格中占据 $3a$ 位, 使得晶体尺寸略有减小。 c/a 值的增大有利于锂离子在层间的脱嵌, $I_{(003)}/I_{(104)}$ 峰强比值越高表明阳离子混排程度越小, 通常比值小于1.2以下则被认为 Ni^{2+} 占据Li位所造成的阳离子混排足以导致电极材料出现较大的不可逆容量损失^[10]。 $\Delta 2\theta$ ^[11]表示(110)和(018)峰的分开程度, (110)和(018)峰的分裂是二维层状结构的特征, 分裂程度越大, 层状结构越完美^[12]。当 $I_{(003)}/I_{(104)} > 1.2$, $\Delta 2\theta$ 越大, 电化学活性越好。显然B为最理想的样品, 结晶度高, 阳离子混排程度小, 层状结构好, 用作锂离子正极材料将显示优良的电化学性能。

2.4 扫描电镜观察

图3为样品A、B、C和D的扫描电镜照片。可以看出, 烧结得到的样品粒度较小, 分布均匀, 形貌为规整的八面体, 晶面平滑, 具有较好的物理性能。随着Al的掺入量的增大, 颗粒逐渐变小, 但是样品C、D颗粒较小有团聚现象。Al的掺杂使合成的产物得到了细化, 同时使得颗粒的分布更加均匀。电池活性材料的形貌、粒度和分布对电池性能有着重要的影响。较小的粒度一般具有较高的电化学容量, 与电解液接触面积大, 有利于减少电极极化, 提高倍率性能。分布均匀使得电极中的活性物质的放电深度一致, 提高活性物质的利用率和电池的整体性能。从图3中还可以看到, 样品B的粒度较小而且分布均匀, 没有团聚现象, 预示着可能具有良好的性能。这与X射线衍射的推测结果相一致。

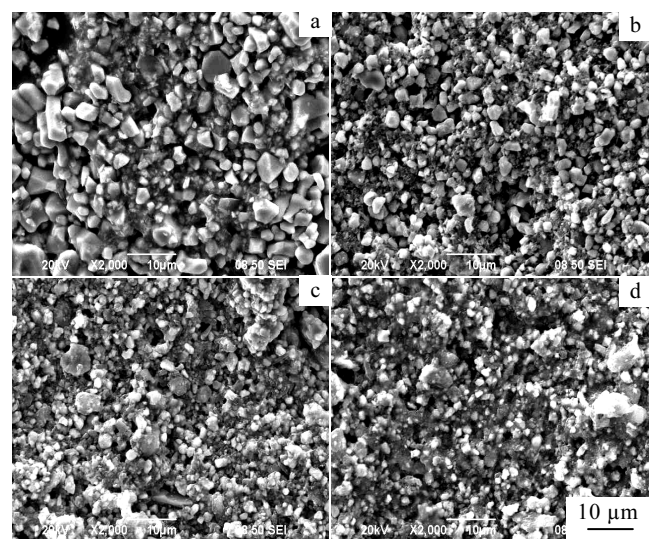


图3 样品A、B、C和D的SEM照片

Fig.3 SEM images of the samples A(a), B(b), C(c) and D(d)

2.5 电化学性能

图4为样品A、B、C和D的首次放电曲线。从中看出，随着Al含量的增加放电平台逐渐变缓且略有降低，放电电压也逐渐降低，比容量逐渐减小。为了考察样品的循环性能，对样品进行50次循环测试，结果如图5所示。

样品A的首次放电容量为169.4 mAh·g⁻¹，经50次循环之后，放电容量下降到155.1 mAh·g⁻¹，容量保持率为91%，而样品B、C、D的首次放电容量分别为167.5, 162.6, 157.2 mAh·g⁻¹，50次循环后为161, 155.9, 152.8 mAh·g⁻¹，容量保持率为96.1%, 95.9%, 97.2%。可见掺Al的样品循环性能较好，容量衰减小，这是由于具有不变价态的Al³⁺的掺入，在材料结构中起着“骨架”的作用^[13]，从而能保持锂离子顺利脱嵌，避免材料的结构改变过大，使相应的循环性能得到提高。另外，Al³⁺通过占据Ni³⁺的位置，缩短了M-O键长，同时Al-O键的键能(512 kJ·mol⁻¹)远大于Ni-O的键能(391.6 kJ·mol⁻¹)，增强了产物层状结构的稳定性，故掺杂Al的产物耐过充性和循环性能得到了改善^[14]。

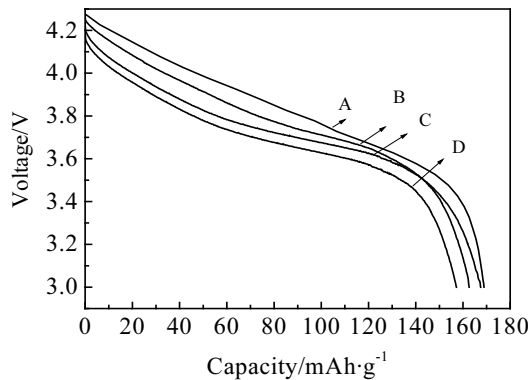


图4 样品A、B、C和D的首次放电曲线

Fig.4 Initial discharge curves for samples A, B, C and D

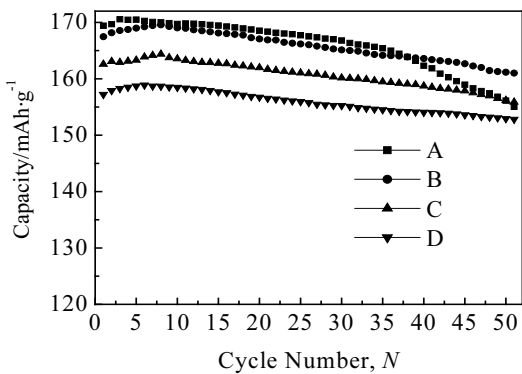


图 5 样品A、B、C和D的循环性能曲线

Fig.5 Cyclic performance curves of the samples A, B, C and D

图6为样品B LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂的首次充放电曲线。可以看出，样品B在3.0~4.3 V范围内以0.2 C倍率充放，首次充电容量可以达到178.9 mAh·g⁻¹，首次放电容量为167.5 mAh·g⁻¹，库仑效率达到93.6%，表明该正极材料具有良好的电化学性能，与X射线衍射结果相吻合。

大电流放电也是衡量锂离子电池材料的一个重要指标，图7给出了样品B分别以0.5, 1.0, 2.0 C倍率的放电曲线。图7a、7b分别为首次和经过50次循环的放电

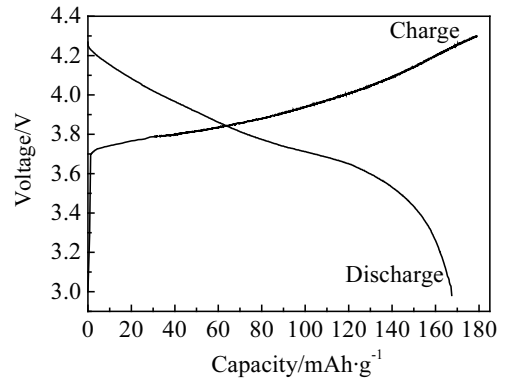


图 6 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂的充放电曲线

Fig.6 Initial discharge curves of LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂

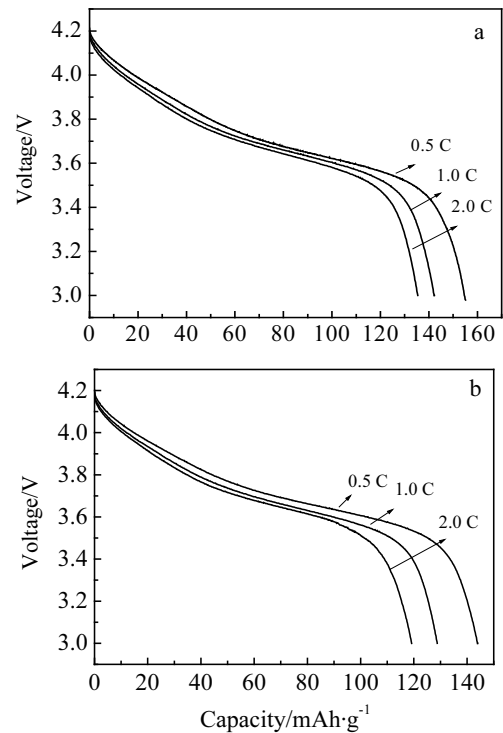


图7 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂在不同倍率的放电曲线

Fig.7 Discharge curves at different specific currents for LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂: (a) initial discharge curves and (b) discharge curves after 50 cycles

曲线。从图 7a 中可看出, 首次放电比容量分别为 155.1(0.5 C), 142.2(1.0 C), 135.4 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (2.0 C)。从图 7b 可看出, 50 次循环后, 容量保持率分别为 93%(0.5 C), 91%(1.0 C), 88%(2.0 C)。可见低共熔盐合成的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料具有较高的倍率充放电性能。

3 结 论

1) 采用 0.38LiOH-0.62LiNO₃ 低共熔混合锂盐体系, 与 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2$ ($0 \leq x \leq 0.15$) 前驱体混合, 通过在低温阶段下熔融的低共熔锂盐渗透和扩散可以达到与前驱体自混合均匀的目的, 经高温烧结净化制备出形貌为规整八面体、结晶度高、阳离子混排程度小、层状结构完美、颗粒均匀以及振实密度高的镍系锂离子正极材料。

2) 合成的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 在 3.0-4.3 V 范围内以 0.2 C 的放电倍率下充放电, 首次充放电容量分别为 178.9 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 167.5 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 并表现出优良的循环性能和高倍率放电性能。适量的 Co-Al 掺入 LiNiO_2 , 能抑制充放电过程中材料的相变程度, 改善耐过充性和循环性能。

参考文献 References

- [1] Cho J, Jung H, Park Y C *et al.* *J Electrochem Soc*[J], 2000, 147(1): 15
 [2] Fey G T K, Subramanian S V, Chen J G *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2002, 103: 265

- [3] Kim J, Amine K. *Electrochemistry Communications*[J], 2001, 3: 52
 [4] Stoyanova R, Zhecheva E, Kuzmanova E. *Solid State Ionics*[J], 2000, 128: 1
 [5] Yu A, Rao G V S, Chowdari B V R. *Solid State Ionics*[J], 2000, 135: 131
 [6] Subramanian V, Fey G T K. *Solid State Ionics*[J], 2002, 148: 351
 [7] Chang Zhaorong(常照荣), Qi Xia(齐霞), Wu Feng(吴锋) *et al.* *Materials Review(材料导报)*[J], 2006, 20(5): 896
 [8] Ying Jierong(应皆荣), Gao Jian(高剑), Jiang Changyin(姜长印) *et al.* *Journal of Inorganic Materials(无机材料学报)*[J], 2006, 21(2): 291
 [9] Wang G X, Bradhurst J H. *Journal of Power Sources*[J], 2000, 85: 279
 [10] Ohzuku T, Ueda A *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 1993, 38: 1159
 [11] Moshtev R, Zlatilova P, Manev V *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 1996, 62: 59
 [12] Cho J, Kim G, Lim H S. *J Electrochem Soc*[J], 1999, 146: 3571
 [13] Zhu Xianjun(朱先军), Zhan Hui(詹晖), Zhou Hongyun(周运鸿) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2005, 34(12): 1862
 [14] Okzuku T, Nakura K *et al.* *Electrochemical Acta*[J], 1999, 45:151

Preparation of High-Density $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ as Cathode Material for Lithium Ion Battery by Molten Salt Method

Tang Hongwei¹, Zhao Fushuang¹, Chang Zhaorong^{1,2}

(1. Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

(2. Beijing Institute of Technology, Beijing 100080, China)

Abstract: Co-Al co-doped cathode material $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.15$) was directly synthesized without artificial grinding and washing by a eutectic molten-salt mixture (0.38LiOH-0.62LiNO₃) method. According to this method, the eutectic molten-salt mixture was self-mixed with high tap density precursor $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2$ thoroughly at low temperature and then sintered at a certain temperature. The tap-density of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ obtained is 2.97 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. According to XRD and SEM, these $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ materials have an order α -NaFeO₂ layer structure and regular morphology. The charge-discharge tests show that the $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ has an initial discharge capacity as high as 167.5 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ and excellent capacity retention in the range from 3.0 V to 4.3 V at a specific current of 0.2 C.

Key words: molten-salt synthesis; high tap density; $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Al}_x\text{O}_2$; Co-Al co-doping

Corresponding author: Tang Hongwei, Ph. D., College of Chemistry and Environmental Science, Henan Normal University, Xinxiang 453007, P. R. China, Tel: 0086-373-3326544