

溶胶—凝胶法制备锂离子二次电池正极材料 LiCoO_2 及其电化学性能研究

彭正军^{1,2}, 李法强¹, 伊文涛^{1,2}, 张丽娟^{1,2}, 诸葛芹¹

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:以硝酸钴、氢氧化锂为原料, 采用 EDTA 络合模板法合成了具有层状结构的 LiCoO_2 正极材料, 并采用类似的方法合成了 $\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ 复合材料, 通过 XRD、SEM 分析表明该法合成的超细粉体具有完善的层状结构, 颗粒表面光滑, 并以此研究了不同合成温度对材料结构的影响。充放电循环性能测试表明, 充放电电压平台高达 3.9V, 掺杂 Ni、F 后提高了材料的比容量。

关键词: 层状结构; 正极材料; 掺杂; 电化学性能

中图分类号: O614.81 文献标识码: A 文章编号: 1008—858X(2008)02—0032—05

锂电池业正兴旺发展, 人们不断合成新型的正极材料如锰酸锂 (LiMn_2O_4)、镍钴锰酸锂 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)、磷酸亚铁锂 (LiFePO_4) 等^[1-5], 试图取代传统的 LiCoO_2 正极材料。由于钴酸锂的工作电压高, 并具有较好的循环性能和安全性, 在多样的商品化锂电池中仍有一席之地。因此, 人们在研究其他正极材料的同时仍继续采用掺杂或者表面修饰等手段制备高振实密度、高体积比容量的钴系正极材料, 以提高正极材料的比容量和循环性能。

在商品生产中, 钴酸锂粉体一般是由高温固相反应法制备, 但该法费时耗能, 制备的材料分散性差, 电活性不高^[9]。为了得到纯度高、平均粒径小而且粒径分布较窄的正极材料, 人们采用一系列的软化学方法例如水热法^[7-8]、共沉淀法^[9-10]等方法制备了性能优良的钴酸锂正极材料。

EDTA 是一种良好的螯合剂, 它与 Li^+ 、 Co^{3+} 形成络合物。本文以 EDTA 为络合模板, 以硝酸钴、氢氧化锂为原料, 合成了 LiCoO_2 粉体, 研究了合成温度对晶体结构的影响, 并采用类似方法合成了 $\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ 复合材

料。

1 实验

1.1 试剂与仪器

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分析纯(天津大茂化学试剂厂); $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分析纯(天津市百世化工有限公司); EDTA 分析纯(北京化工厂); 箱式电阻炉(上海路达实验仪器有限公司); DF205 电热鼓风干燥箱(北京二龙路第一金属厂); 分析测试采用的仪器是 PANalytical 公司 X Pert PRO 型自动 X 射线衍射仪对合成材料的物相进行分析, Cu 靶 ($K_{\alpha 1}$, $\lambda = 0.154\,06\text{ nm}$), 所用电压为 20 kV, 电流为 40 mA。采用 JSM—5610LV 型低真空电子扫描电子显微镜观察产物形貌。充放电性能测试系统采用武汉蓝电, 充放倍率为 0.2 C, 1 C 相当于 $180\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, 电压测试范围为 2.5~4.2 V。

1.2 实验方法

先将一定量的 EDTA(A·R, 99%) 在 70 °C 水

洛中搅拌 1 h 后, 再将等摩尔的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($A \cdot R$, 99%) 加入并剧烈搅拌 1 h, 然后加入等摩尔的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($A \cdot R$, 99%) 和适量的 H_2O_2 形成粉红色沉淀, 继续搅拌 1 h 后在 70°C 水浴中蒸发溶剂得到紫红色黏稠前驱体, 转移至蒸发皿中在 100°C 烘干。将前驱体在 400°C 下预烧 10 h, 得到蓬松状黑灰色材料; 再次在玛瑙研钵中研磨, 压片后分别在 550°C 、 650°C 、 750°C 下烧结 6 h, 得到正极材料 LiCoO_2 。采用类似的方法合成了 $\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ 复合材料。

将正极活性材料 LiCoO_2 、乙炔黑和聚偏二氟乙烯 (PVDF-2) 按质量比 80:10:10 混合均匀, 溶于 1-甲基-2-吡咯烷酮 (化学纯) 中, 搅拌 15 min 左右, 静置片刻, 将其均匀涂抹在直径 1.5 mm 的不锈钢圆片上, 大约 $2.0 \sim 4.0 \text{ mg}/\text{cm}^2$, 置于 100°C 的干燥箱中 6 h, 取出称量取差值。负极为金属锂片, 厚度约为 0.40 mm。隔膜采用聚丙烯 2400, 电解液为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF_6 的 EC 和 DMC 的混合液 (体积比 1:1), 然后在充氩气的手套箱中组装电池。

2 结果与讨论

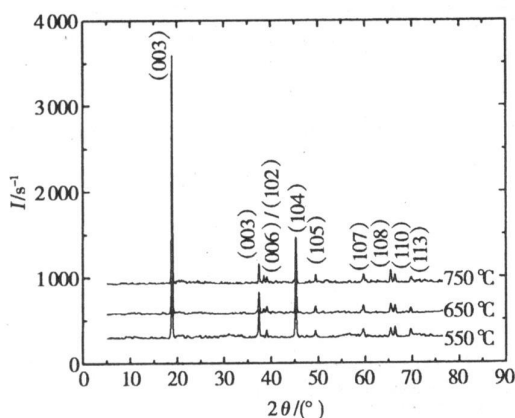


图 1 不同温度下合成的样品 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of LiCoO_2 powders synthesized at different temperature

2.1 XRD 表征

图 1 是采用 EDTA 法在不同温度下恒温 6 h 得到的 LiCoO_2 粉体 XRD 谱图。由图可知, 各行

射峰与 LiCoO_2 标准卡片 (JCPDS 16-427) 各衍射峰分布规律基本一致。在不同的温度下都获得了层状结构的 LiCoO_2 粉体。其中 550°C 样品 (003) 晶面所对应的特征衍射峰较弱, 750°C 样品较尖锐。表 1 是不同温度下合成的 LiCoO_2 粉体的晶胞参数。由表可知, 随着温度升高晶胞的 c/a 值增大, 晶胞体积减小。通常, 用 (003) 与 (104) 的衍射强度比, 即 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 来表征 LiCoO_2 层状结构的结晶程度。 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 越大, 其层状结构发育越好。从图中可以看出, 三个温度段合成的粉体都具有层状结构, 以 750°C 时 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 比值最大, 晶体结构发育完整; 而 550°C 时比值相对较低, 随着合成温度升高, $I_{(003)}/I_{(104)}$ 的峰强相对比值增大, 表明晶体的层状结构发育也就愈加完善。

2.2 充放电测试

图 2 是以不同温度下恒温 6 h 合成的 LiCoO_2 粉体和 650°C 下恒温 6 h 合成的 $\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ 粉体为正极材料组装扣式电池, 在 0.2 C 倍率下 10 次循环后的充放电曲线。由图可知, 在 0.2 C 充放电倍率下, 充电电压快速上升到 3.9 V, 然后在 3.9 ~ 4.2 V 间缓慢上升, 与 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 氧化还原反应电压相对应。掺杂少量 Ni 和 F 后, 材料 $\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ 的充放电电压平台仍为 3.9 V 左右, 掺杂少量元素对 LiCoO_2 正极材料的充放电电压平台几乎没有影响。

图 4 是用不同温度下合成的 LiCoO_2 粉体和 650°C 下恒温 6 h 合成的粉体 $\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ 为正极材料组装扣式电池, 在 0.2 C 倍率下, 正极材料 LiCoO_2 的循环性能曲线。由图可知, 550°C 、 650°C 、 750°C 下样品初始比容量都不高, 分别为 $126.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $138.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $138.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均每次容量衰减分别为 1.3%、1.2%、2.0%, 因此 650°C 下样品较稳定; 掺杂 Ni 和 F 合成的 $\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ 正极材料, 初始容量较高为 $158.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 但衰减较快, 30 次循环后比容量只有 $79.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均每次容量衰减 1.7%。这可能与在较低温度下镍不易被氧化成高价态有关。

表 1 样品 LiCoO_2 的晶胞参数

Table 1 Lattice parameters of LiCoO_2 samples

sample	a/nm	c/nm	c/a	Cell volume/ nm^3	$I_{(003)}/I_{(104)}$
550 °C下合成 LiCoO_2	0.281 7	1.407 3	4.995	0.096 7	1.37
650 °C下合成 LiCoO_2	0.281 7	1.405 8	4.99 0	0.096 6	1.52
750 °C下合成 LiCoO_2	0.281 6	1.405 3	4.99 0	0.096 5	3.34

2.3 SEM 电镜形貌分析

图 3 为 650 °C 下恒温 6 h 样品的 SEM 照片。由

图可知,制备的样品颗粒轮廓清晰,为不规则块状,表面光滑,大部分颗粒粒径在 10 ~ 15 μm 间。这说明 EDTA 制备的 LiCoO_2 粉体颗粒分散度较好。

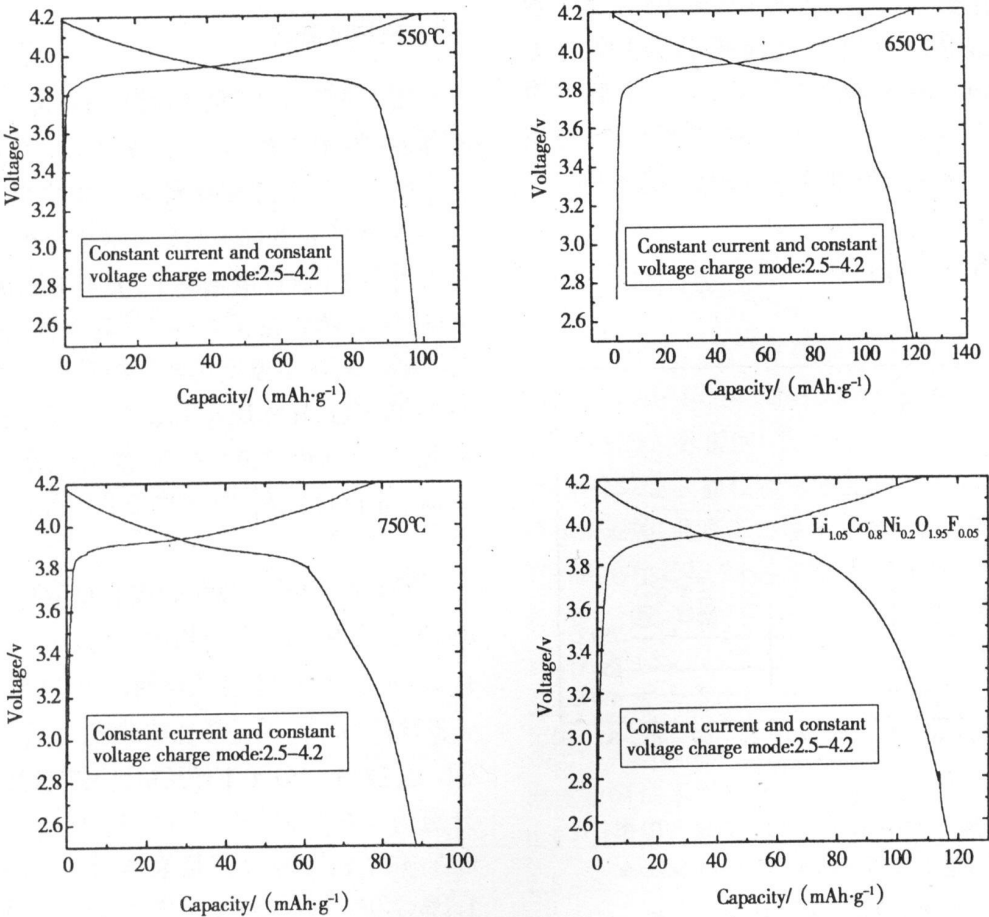


图 2 LiCoO_2 和 $\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ 正极材料的充放电曲线

Fig. 2 Charge/discharge curves of LiCoO_2 and $\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$

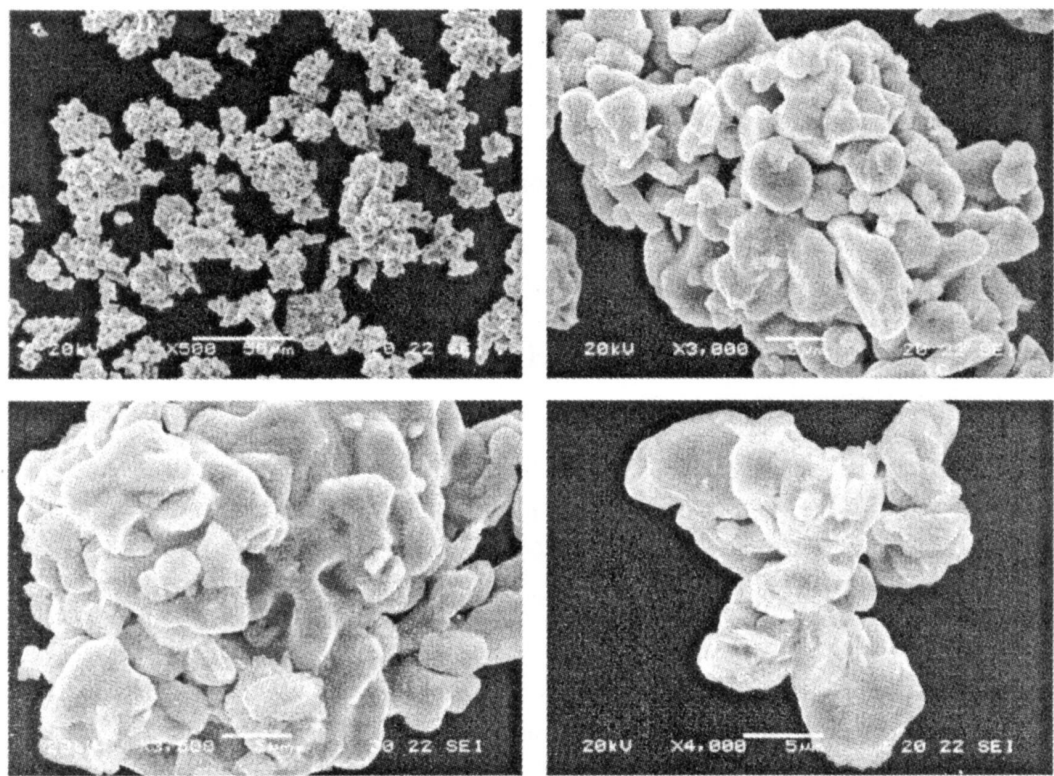
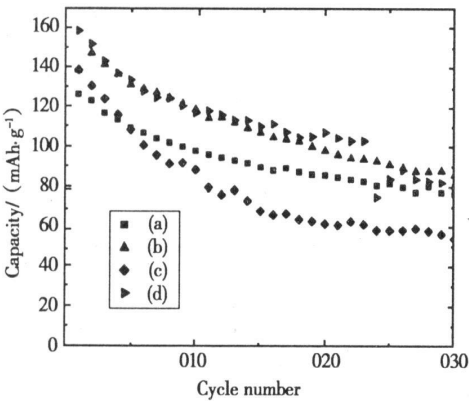


图 3 LiCoO_2 的表面形貌

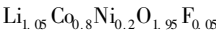
Fig. 3 SEM images of LiCoO_2 samples



(a) 在 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下合成 LiCoO_2 ; (b) 在 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下合成 LiCoO_2 ;
(c) 在 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下合成 LiCoO_2 ;
(d) 在 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下合成 $\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$

图 4 LiCoO_2 和 $\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ 材料的循环曲线

Fig. 4 Cyclic performance curves of LiCoO_2 and



构、晶体发育完善的 LiCoO_2 粉体, 表面光滑, 大部分颗粒粒径在 $10\sim15\text{ }\mu\text{m}$ 间, 合成条件以 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温 6 h 左右为宜;

(2) 充放电循环性能测试表明, 该材料放电电压平台高达 3.9 V , 掺杂 Ni 、 F 后提高了 LiCoO_2 正极材料的比容量。

参考文献:

[1] 李智勇, 罗发, 苏晓磊, 等. LiMn_2O_4 正极材料的合成及电化学性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(8): 1382—1385.
[2] 李改变, 陈自珍, 李义兵, 等. 锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的合成及电化学性能的研究[J]. 材料导报, 2005, 19(IV): 266—268.
[3] 朱勇军, 李新海, 王志兴, 等. 球形 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的合成及其电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(12): 2109—2114
[4] 徐亮, 徐峙晖, 赖琼钰, 等. LiFePO_4/C 正极材料的液相合成及电化学性能研究[J]. 功能材料, 2007, 8(38): 1316—1319.
[5] 甘晖, 童庆松, 张晓勤. 由 PAM 合成磷酸亚铁锂/碳及其充放电性能研究[J]. 福建师范大学学报, 2003, 19(3):

3 结 论

(1) 采用 EDTA 络合法合成了具有层次结

49—53

[6] 刘小虹, 余兰. 锂离子电池纳米正极材料研究进展[J]. 电源技术, 2003, 27(6): 549—553.

[7] 魏晓, 韩高荣. 锂离子电池正极材料研究进展以及水热法制备 LiCoO_2 超细粉体[J]. 材料与工程学报, 2006, (1): 118—123.

[8] Burukhin A, Brylev O, Hany P *et al*. Hydrothermal synthesis of LiCoO_2 for lithium rechargeable batteries[J]. Solid State Ionics, 2002(15 1): 259—263.

[9] Chen H L, Qiu X P, Zhu W T, *et al*. Synthesis and high rate properties of nanoparticled lithium cobalt oxides as the cathode material for lithium ion battery[J]. Electrochemistry Communications, 2002(4): 488—491.

[10] 应皆荣, 万春荣, 姜广印. 高密度球形 LiCoO_2 的制备及性能研究[J]. 电源技术, 2004, 28(9): 525—527.

Preparation of LiCoO_2 by Sol-Gel Method and Its Electrochemical Properties as Cathode of Lithium Ion Battery

PENG Zheng-jun^{1,2}, LI Fa-qiang¹, YI Wen-tao^{1,2}, ZHANG Li-juan^{1,2}, ZHU Ge-qin¹

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;
2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039, China)

Abstract: Cathode material LiCoO_2 was synthesized by EDTA sol-gel method using cobalt nitrate and lithium hydroxide as raw materials and EDTA as chelating agent. The $\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ ultrafine powders were also prepared by similar method. They were characterized by XRD and SEM, it was found that the ultrafine powders had layered structure, smooth surface and perfect crystal structure. The influence of temperature on the structure of the material was intensively studied in this paper. Charge/discharge cycle tests showed that charge/discharge voltage platform was up to 3.9 V, and the capacity was raised by doping Ni and F.

Key words: Layered structure; Cathode material; Doping; Electrochemical performance