

文章编号: 1006-3471(2003)01-0076-05

$\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的络合法合成 及其电化学性能研究

刘景, 温兆银*, 顾中华, 朱修剑, 林祖饗

(中国科学院上海硅酸盐研究所功能陶瓷工程与研究中心, 上海 200050)

摘要: 采用络合法制备了锂离子电池的活性正极材料 $\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粉体, 该合成材料结晶良好, 层状结构发育完善. 电池充放电测试表明, 作为锂离子电池正极, 其电化学性能与 $\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粉体的合成温度有关, 其中以 900 °C 下合成得到的材料性能最优: 第 1 次放电比容量高达 142 mA h/g, 循环 30 次后可逆比容量仍高达 122 mA h/g, 容量损失为 14.5%. 文中对容量退化的原因进行了分析.

关键词: $\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$; 正极材料; 络合法; 锂离子电池

中图分类号: TM 911.1

文献标识码: A

在锂离子电池的研究和商业化过程中, 电池的性能和价格是决定性因素. LiCoO_2 是目前唯一商品化的锂离子二次电池的正极活性材料, 虽然其理论容量可高达 274 mA h/g, 但实际容量仅有 120~140 mA h/g^[1~3], 且价格昂贵. LiNiO_2 是目前研究的可替代 LiCoO_2 的各种正极材料中容量最高的系统, 具有容量高, 价格便宜, 原料适应性广和对环境的污染较小等特点, 其理论可逆容量为 275 mA h/g^[4], 实际容量高达 200~220 mA h/g^[2]. 但在合成 LiNiO_2 材料时, 从 700 °C 开始 LiNiO_2 发生从六方到立方的相变, 而此立方相晶体的电化学性能很差. 已有的报道说明, 当在 LiNiO_2 中掺入少量钴时, LiNiO_2 的六方相可得到很好的稳定, 并保持良好的电化学性能. $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 是 LiNiO_2 和 LiCoO_2 的固溶体系^[5], 用于 4V 电池, 它集成了 LiCoO_2 和 LiNiO_2 各自的优势, 是最有希望替代 LiCoO_2 系统的正极材料之一, 正在逐步实现实用化和商品化. 近年来, 人们研究了不同的 x 对 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) 正极电化学性能的影响^[5, 6], 研究表明: 当 $x = 0.8 \sim 0.9$ 时, 正极材料的电化学性能较好.

本文作者曾用 EDTA 络合法合成了高性能的 LiCoO_2 正极材料, 本文将应用这种新的软化学法, 通过较低温度下热分解先驱物, 直接获得 $\text{Li}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粉体. 并分析合成温度对晶

收稿日期: 2002-10-12, 修订日期: 2002-11-4

* 通讯联系人, Tel: (86-21) 52411704

国家自然科学基金(20071033)资助

体层状结构和粉体粒径分布的影响及其作为锂离子二次电池正极材料的电化学性能

1 实验方法

将分析纯的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 EDTA (乙二胺四乙酸, $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{COOH})_2$) 按摩尔比 1 : 0.8 : 0.2 : 1 溶解在 80 蒸馏水中, 充分搅拌, 同时加入少量的 H_2O_2 并于 70 下缓慢蒸发溶剂, 直至得到紫红色或绿色的固态前驱物。将这一前驱化合物干燥后再分别于 700, 800 和 900 下焙烧 20 h 即得 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粉体。

采用 CRY-2 型差热分析仪, 以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率, 在 20 ~ 900 的范围内研究前驱物晶体于空气中的分解特性。用 RAX-10 型 X 射线衍射仪分析粉体的相组成, 并用 Mastersizer 2000 型粒度分析仪测试粉体的粒度分布。

将重量比为 88% 的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, 4% 的乙炔黑和 8% 的粘结剂溶在一定量的 NMP 中, 涂于铝箔之上, 干燥后制成正极, 在 AM-2 型手套箱 (NAC) 中将该正极, 金属锂负极和 (Celgard) 隔膜以及溶剂组成为 EC : DMC = 1 : 1 的 1 mol/L LiPF_6 电解液组装成扣式电池。用蓝电 (LAND CT2001A) 电池测试仪研究电池从 2.7 ~ 4.2 V 范围内的充放电性能。

2 结果和讨论

2.1 粉体表征

图 1 是 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 前驱物晶体分别在 700, 800 和 900 下焙烧后所得粉体 (分别标记为 LNC0700, LNC0800 和 LNC0900) 的 XRD 谱图。显然, 不同条件下我们都可获得纯相的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粉体。在 X 射线衍射图谱中, $2\theta = 19.0$ 所对应的 (003) 衍射峰表征了 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的层状结构特征, $2\theta = 45.2$ 所对应的 (104) 衍射峰则反映了构成这种层状化合物的基本单元 $\text{Co}(\text{Ni})\text{O}-\text{Co}(\text{Ni})\text{O} \cdots$, (003) 与 (104) 的衍射强度比用来表征 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 层状结构的结晶程度, 即 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 越大, 其层状结构发育越好。根据文献^[7], $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 结构中, Li, O, Ni 在 (111) 面上有序分层排列, 有序程度越高, 越有利于 Li 的电化学脱出与嵌入。而有序程度也由 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 的峰强相对比值衡量, 该比值越大, 有序程度越高, 材料的电化学活性越高。图 1 表明, 对较低温度 (700 和 800) 下合成的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, 其粉体虽然结晶良好, 但 (003) 衍射峰强度相对较低, 这表明其该粉体晶格的发育以及层状结构的形成尚不完善, 晶格间存在一定应力^[8]。随着合成温度升高, 两衍射峰强度逐渐增大, $I_{(003)}/I_{(104)}$ 相对比值也同时增大, 说明晶体的层状结构发育更完善。

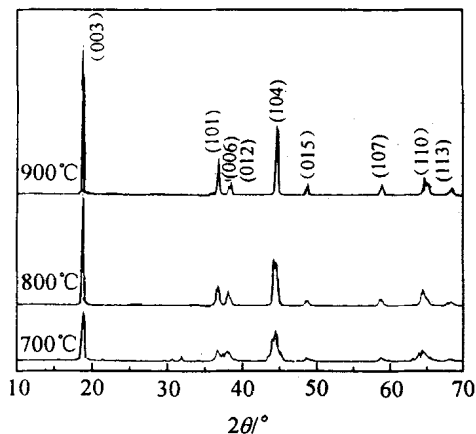


图 1 不同温度下合成的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粉体 XRD 谱图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ powders calcined at different temperatures

2.2 电化学性能分析

图 2 示出正极材料($\text{LNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$)分别于 700, 800 和 900 °C 下合成(标记为 LN0.8CO700, LN0.8CO800 和 LN0.8CO900)的 $\text{Li}/\text{LNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 电池之第 1 次充放电比容量变化曲线如图, 对以 LN0.8CO900 作正极的电池, 其首次充放电比容量分别达到 215 mAh/g 和 142 mAh/g , 明显高于 LN0.8CO800 和 LN0.8CO700, 而三者之中, 又以 LN0.8CO700 的容量最低

分别以 LN0.8CO700, LN0.8CO800 和 LN0.8CO900 作正极材料的 $\text{Li}/\text{LNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 电池之充放电比容量随循环次数变化关系如图 3 所示。如图对 3 种温度下分别合成的正极材料, 其电池的容量损失均随循环次数的增加而减小, 循环充放 10 次后, 容量几乎没有损失, 可见应用络合法制备的 $\text{LNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正极活性材料确有良好的循环性和可逆性。但对比之下, 经 30 次充放电循环后, 以 LN0.8CO700 作正极的电池, 其可逆放电比容量下降至 29 mAh/g , 容量损失高达 48%; 以 LN0.8CO800 作正极的可逆放电比容量为 94 mAh/g , 容量损失 16%; 而以 LN0.8CO900 作正极的可逆放电则比容量仍高达 122 mAh/g , 容量损失仅 14.5%, 其循环性能明显最优。

图 2 和图 3 同时表明, 以 $\text{LNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 作正极材料的 $\text{Li}/\text{LNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 电池, 其首次放电容量比充电容量小得多(即充放效率低), 这说明在电池的充放电过程中, 脱嵌的锂离子不

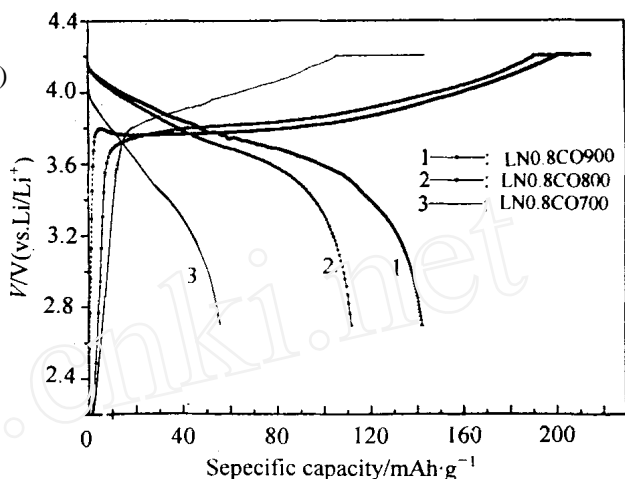


图 2 $\text{Li}/\text{LNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 电池的首次充放电比容量-变化曲线

Fig. 2 The first charge-discharge characteristics of $\text{Li}/\text{LNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cells at a current density of $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ synthesis temperature of the $\text{LNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode materials; 1) 900 2) 800 3) 700

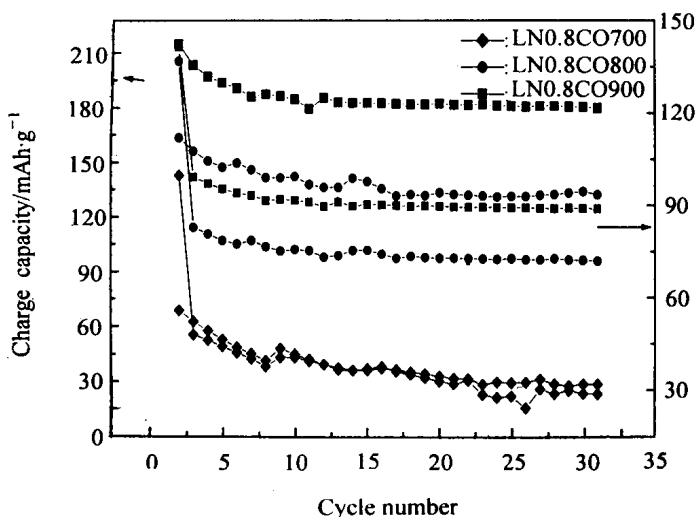


图 3 $\text{Li}/\text{LNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 电池的比容量-循环曲线

Fig. 3 Variation of the charge and discharge capacities for $\text{Li}/\text{LNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cells at a current density of $0.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ synthesis temperature of the $\text{LNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$: 700 800 900

能再完全可逆地嵌入到正极材料中^[3,9]。图 4 是用 900 °C 合成的 $\text{Li/Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正极活性材料组装的电池之首次充放电前后的 XRD 谱, 谱线表明, 放电后材料的衍射峰位基本不变, 但峰强显著降低, 这可能是该材料经过首次充放电后, 粉体的结构发生了某些畸变所致, 或者是由于充放电过程中受到了有机电解液, PVDF 的影响, 乃至正极膜微结构均匀性的影响

图 5 是 $\text{Li/LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 电池正极膜的表面及其与集流电极铝箔界面处 (称为底部) 膜的显微结构, 图中细小的粒子是乙炔黑的纳米颗粒, 较大者为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 活性物质, 膜状物质为 PVDF 粘结剂。显然膜中的各相物质于其表面较之底部呈现出许多差异, 其中乙炔黑在表面的含量较高, 而 PVDF 粘结剂和 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 活性物质则相对较少。而在底部, 不仅导电物质乙炔黑含量少, 而且存在大量无填充物的孔洞, 这些都将造成整个电极膜中的活性物质不能达到最佳的工作状态, 影响其可逆容量的发挥

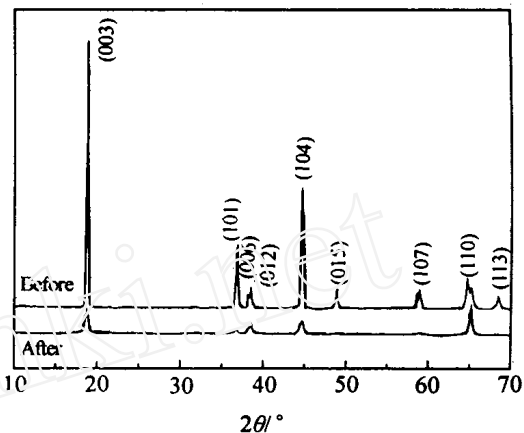


图 4 900 °C 合成的 $\text{Li/Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正极粉体首次充放电前后之 XRD 的谱图

Fig 4 XRD patterns of $\text{Li/Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ powders before and after the first charge-discharge cycle, synthesis temperature: 900 °C

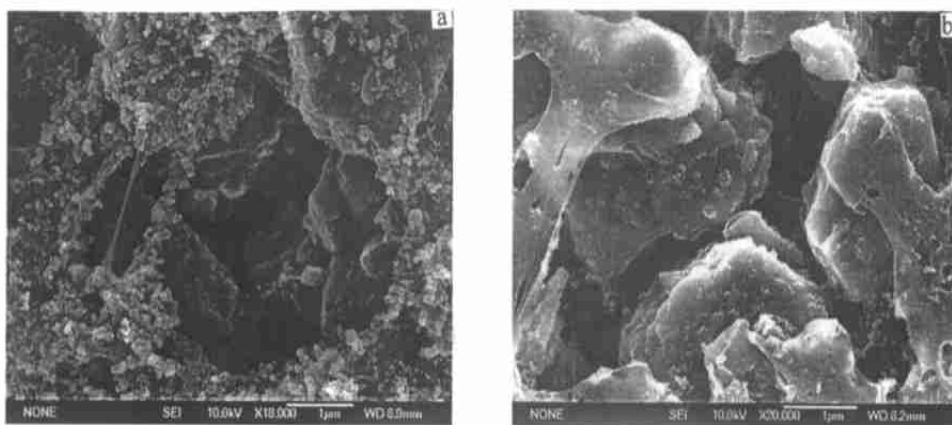


图 5 $\text{Li/LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 电池正极膜表面(a)及底部(b)的 SEM 照片

Fig 5 SEM micrographs of the cathode film for $\text{Li/LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cell

a) surface, b) bottom

3 结 论

于 LiNiO_2 中掺入少量钴时, LiNiO_2 的六方相可得到很好的稳定, 并保持良好的电化学性能。本文应用 EDTA 络合法合成了 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粉体。研究表明, 于 900 °C 下合成的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粉体其晶体的层状结构发育良好, 结晶度较高。作为 $\text{Li/LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 电池正极活性

材料, 显示出优良的循环性能 其首次充放电比容量分别高达 215 mA h/g 和 142 mA h/g, 循环 30 次后放电比容量仍可达到 122 mA h/g, 容量损失为 14.5%.

Synthesis by Complexation Processes and Characterization of Li_{0.8}Co_{0.2}O₂ Cathode Materials

Liu Jing, Wen Zhao-yin, Gu Zhong-hua, Zhu Xiu-jian, Lin Zu-xiang

(Center of Functional Ceramic Research and Engineering, Shanghai Institute
of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: The layered Li_{0.8}Co_{0.2}O₂ compound, which has been of great interest for lithium ion batteries, was prepared at low temperatures by calcining a complex precursor at different temperatures. The physical properties of the synthesized cathode materials were discussed in the light of structural (XRD). The charge and discharge cycling of the cells containing the synthesized oxide as the positive electrode in conjunction with lithium metals and employing a non-aqueous electrolyte showed that Li_{0.8}Co_{0.2}O₂ treated at 900 °C exhibited excellent performances. The first discharge capacity of Li_{0.8}Co_{0.2}O₂ is 142 mA h/g and its capacity loss is 8%. The mechanisms of capacity degradation are discussed based on phase and microstructure analyses.

Key words: Li_{0.8}Co_{0.2}O₂, Cathode, Complexation, Li-ion batteries

References:

- [1] Fey G T K, Hsieh M C, Jaw H K, et al. A rechargeable Li/Li_{0.8}Co_{0.2}O₂/Cell incorporating a LiCF₃SO₃/SO₃/NMP electrolyte [J]. J. Power Sources, 1993, 43~44: 673~684
- [2] Arai Hajime, Okada Shigeto, Sakurai Yoji, et al. Reversibility of Li_{0.8}Co_{0.2}O₂ cathode [J]. Solid State Ionics, 1997, 95: 275~282
- [3] Koksang R, Barker J, Shi H, et al. Cathode materials for lithium rocking chair batteries [J]. Solid State Ionics, 1996, 84: 1~21
- [4] Desilvestro J, Haas O. Metal oxide cathode materials for electrochemical energy storage: A review [J]. J. Electrochem. Soc., 1990, 137: 5C~22C
- [5] Molenda J, Wilk P, Marzee J. Transport properties of the Li_{0.8}Co_{0.2}O₂ system [J]. Solid State Ionics, 1999, 119: 19~22
- [6] Gover Richard, Ryoji Kanno, Mitchell Brian, et al. The effects of sintering time on the structure and electrochemical properties of Li_{0.8}(Co_{0.2})O₂ [J]. J. Power Sources, 2000, 90: 82~88
- [7] Ohzukum T, Ueda A, Nagayama M. Electrochemical impedance spectroscopy of lithium-titanium disulfide rechargeable cells [J]. J. Electrochem. Soc., 1993, 140: 1862~1870
- [8] Prabakaran S R S, Nasiman S B, Michael S S, et al. Soft-chemistry synthesis of electrochemically-active spinel LiMn₂O₄ for Li-ion batteries [J]. Solid State Ionics, 1998, 112: 25~34