

LiCoO_2 的合成及其在锂离子电池中的行为^①

郭鸣凤 杨瑞敏 张泽波 叶劲草

(天津能源研究所, 天津 300381)

摘要 采用XRD和AAR分析技术,研究了 LiCoO_2 电极在充电过程、放电过程以及充放电循环过程中晶胞参数变化规律.发现在这些过程中, LiCoO_2 晶胞出现规律性的收缩和膨胀;过充电时产物 Co_3O_4 ,导致 Li_xCoO_2 晶格的破坏;循环过程中晶胞参数 C_0 值的变化与充电过程相似.各种状态下006峰的变化最敏感.于700℃预热20h后再高温合成的 Li_xCoO_2 ,其006峰得到明显的加强,其循环伏安曲线可逆性很好,第1000次几乎与第一次相同.实验电池100% DOD循环大于270次,AA型锂离子电池或AA型锂离子蓄电池实验在进行中.

关键词 锂离子电池, Li_xCoO_2 , 晶胞参数

近年来发展起来的锂离子电池(又称摇椅式电池)由于它可能解决锂电池的安全性和循环寿命两大技术难点而成为当前新型高比能量蓄电池研究重点之一.其负极材料是选用能接受锂离子嵌入和脱嵌的各种碳素材料,主要有焦碳和石墨.正极材料是一种预先锂化的复合氧化物,主要有 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiMn}_2\text{CoO}_4$,电压均高达4V以上. LiCoO_2 具有比能量高、放电电压平稳、循环寿命长及较易制备等优点,已成为锂离子电池阴极活性物质的首选材料.日本索尼公司1991年率先推出的8mm摄像机配套电源就是选用 LiCoO_2 作正极的锂离子电池.据报导^[1],索尼公司的14500(AA型)锂离子电池其平均工作电压3.6V,容量(0.2C)400mAh,100%DOD循环1200次,比能量为78Wh/kg和192Wh/L.

90年代初期,我国武汉大学、北京有色金属研究院、复旦大学等单位开展了此项研究,已取得了很大的进展,目前都积极朝着实用化方向发展.

我们小组于1991年下半年开展了以 LiCoO_2 为正极材料的锂离子电池的研究. LiCoO_2 由碳酸锂和碳酸钴在空气中于900℃下高温合成.由XRD分析它有六面体结构,晶胞参数 $a_0 = 0.2814\text{ nm}$, $C_0 = 1.4029\text{ nm}$ ^[2].从充电、放电和不同循环过程中 Li_xCoO_2 的XRD图及晶胞参数的变化发现 Li_xCoO_2 的晶格会出现规律性的收缩或膨胀.过充电可导致 LiCoO_2 晶格的破坏,生成 Co_3O_4 .最明显的变化是 I_{006} 峰,深充电时峰消失.不同的合成方法将明显影响其变化.经多种合成工艺比较,发现在900℃之前,于700℃左右进行预热处理,可明显增加 I_{006}/I_{003} 之比值,由循环伏安曲线看出,其可逆性大为增加,CV曲线形状第1000次与第一次几乎没有变化.在 2 cm^2 的试验电池中,用 $1.5\text{ mol/L LiAsP}_6/\text{PC DME}$ 电解液,于电流密度 0.5 mA/cm^2 下,放电容量 144 mAh/g ,100%DOD充放循环大于270次.AA型锂离子电池放电容量约600mAh,AA型锂离子

① 本文1994-11-14收到

子电池,放电容量大于500 mAh,循环寿命均大于100次。

1 实验

1.1 Li_xCoO_2 的合成

Li_xCoO_2 的制备^[2]是在空气中900℃高温下处理化学计量比为1:1的 Li_2CO_3 和 CoCO_3 混合物,然后将产物碾碎、过筛,即可得到所需的 Li_xCoO_2 ,产物为带亮晶的深蓝色晶体。X射线衍射表征为六面体结构,结晶性好,晶胞参数 $a_0=0.2814\text{ nm}$, $c_0=1.4029\text{ nm}$,从原子吸收光谱分析 x 值大于0.97,接近1。

1.2 Li_xCoO_2 电极的循环伏安测试

研究电极 Li_xCoO_2 是以1%聚乙烯醇溶液调和 LiCoO_2 粉末,均匀地涂布在很好打磨和除油的Pt片上,抽真空干燥而成。

以压在Pt片上的金属锂为辅助电极和参比电极,以1.5 mol/L $\text{LiClO}_4/\text{PC DME}(1:1)$ 为电解液,用带鲁金毛细管组成三电极玻璃电解池,在273恒电位仪(美国BG & GPARC)上进行测试。

1.3 锂离子电池性能测试

正极为在 LiCoO_2 中加入作为导电剂的乙炔黑和作为粘结剂的聚四氟乙烯乳液,经混和与碾压,得到厚度0.2 mm左右的薄片。将其压在带极耳的Al网两侧,面积 2 cm^2 ,电极总厚度约0.4 mm。负极用压在Ni网上的金属锂(北京有色金属研究院生产),隔膜5511 Celgard微孔聚丙烯膜(美国Celgard公司),电解液1.5 mol/L $\text{LiAsF}_6/\text{PC DME}(1:1)$,装在聚四氟乙烯容器中。室温和电流密度 0.5 mA/cm^2 下测定其放电容量和循环寿命。

在以锂金属为阳极的锂离子电池和以碳为阳极的锂离子电池中比较 Li_xCoO_2 电极的性能,电解液前者用1.5 mol/L $\text{LiAsF}_6/\text{PC DME}(1:1)$,后者用1.5 mol/L $\text{LiAsF}_6/\text{EC DEC}(1:1)$,隔膜2400 Celgard微孔聚丙烯膜(美国Celgard公司生产)。 LiCoO_2 电极的制造如上所述,只是面积由 2 cm^2 增大到 60 cm^2 左右,厚度0.35 mm左右。锂离子电池为卷式半密封结构,而锂离子电池为卷式全密封结构。

试验所用的一切材料均经过真空干燥,电解液经过脱水纯化,电池装配在通入干燥空气的手套箱中进行,环境中相对湿度3%左右。

1.4 LiCoO_2 晶胞参数在充放电过程中的变化

Li/LiCoO_2 试验电池以1.5 mol/L $\text{LiAsF}_6/\text{PC DME}$ 为电解液,以2 mA电流进行试验。电极面积 2 cm^2 。在充、放电过程以及不同循环过程中分段取出 Li_xCoO_2 电极,用PC+DME溶液仔细清洗,抽真空干燥后由X-射线衍射法得其晶胞参数 a_0 和 c_0 值,用原子吸收光谱法测定各个 Li_xCoO_2 样品中的 x 值,以比较其变化情况。

2 结果与讨论

2.1 充电过程和放电过程

Li_xCoO_2 电极以2 mA充电6.5 h,13 h,19.5 h,26 h和32.5 h后,由XRD测量结果表明,其晶胞参数和含锂量(即 x 值)都发生了变化(图1和表1)。由表1可知,充电6.5 h、13 h和19.5 h,

a_0 值由空白样品的 0.281 4 nm 依次减小为 0.281 1 nm, 0.280 7 nm, 而 c_0 值由空白样品的 1.402 9 nm 依次增大为 1.418 7 nm, 1.426 8 nm 和 1.440 3 nm, Li_xCoO_2 的晶胞逐渐膨胀. 与此同时, x 值由 0.91 渐次减小到 0.73, 0.57 和 0.39. 在 XRD 图谱上看到 006 峰逐渐减弱以至消失. 充电时间延长到 26 h 和 32.5 h, 此时的 a_0 值不但不继续减小, c_0 值不继续增大, 而是发生相反的变化, 在 XRD 图上可见到出现了大量的 Co_3O_4 谱线, 表明此时的 Li_xCoO_2 的结构已开始破坏.

表 1 和图 1 中同时还给出了 Li_xCoO_2 电极在放电过程中晶胞参数的变化. 将充电到 4.2 V 的 $\text{Li}/\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 实验电池, 以 2 mA 电流分别放电 6.5 h、13 h、19.5 h 和 26 h, 用 XRD 测量其晶胞参数和含锂量, 其结果表现为与充电过程正好相反的变化. 在放电 6.5 h、13 h 和 19.5 h 后, 其 a_0 值从 0.281 0 nm 依次增加到 0.281 3 nm, c_0 值从 1.419 6 nm 依次减小到 1.403 7 nm, 此时的 x 值从 0.57 依次增加到 0.86, 放电时间增加到 26 h, c_0 值不再减小而是增加到 1.408 1 nm, x 值则增加到 0.96. 此时的 XRD 图上, 不但 1_{006} 峰消失, 1_{012} 峰也消失了.

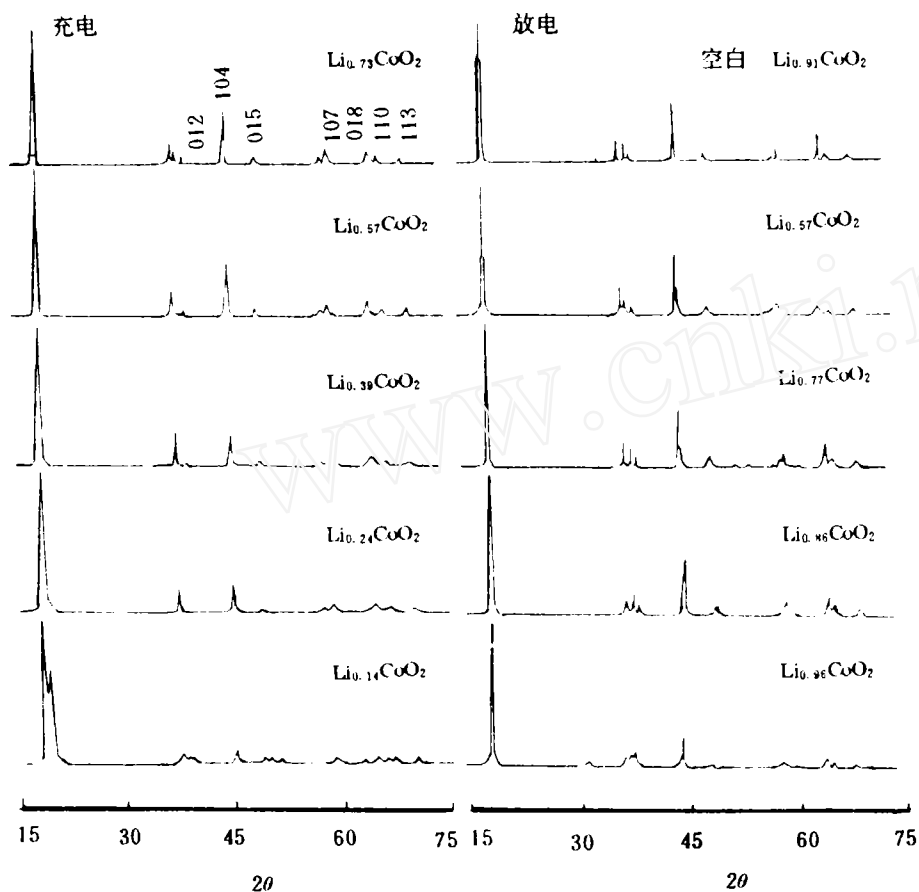


图 1 不同充放电时间的 Li_xCoO_2 的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of Li_xCoO_2 in different charge and discharge time

表1 不同充放电深度下Li_xCoO₂的晶胞参数和含锂量Tab. 1 Li_xCoO₂ lattice parameter and Li content at different depth of charge and discharge

	空白	充 电 (2 mA)					放 电 (2 mA)			
	0 h	6.5 h	13 h	19.5 h	26 h	32.5 h	6.5 h	13 h	19.5 h	26 h
hkl	2θ (× 10 ⁻¹ nm)									
003	4.677	4.730	4.756	4.800	4.800	4.787	4.738	4.696	4.679	4.700
005	2.338	2.364					2.368	2.343	2.339	2.344
110	1.424	1.406	1.403	1.404	1.404	1.405	1.405	1.407	1.407	1.425
晶胞a ₀ (× 10 ⁻¹ nm)	2.814	2.811	2.807	2.807	2.809	2.810	2.810	2.812	2.813	1.815
参数C ₀ (× 10 ⁻¹ nm)	14.030	14.187	14.268	14.403	14.400	14.331	14.196	14.037	14.073	14.081
Li%	6.45	5.18	4.07	2.77	1.72	1.02	4.02	5.45	6.07	6.81
Li _x CoO ₂ 中 x	0.91	0.73	0.57	0.39	0.24	0.14	0.57	0.77	0.86	0.96

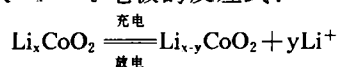
2.2 循环充放电过程

Li/Li_xCoO₂ 实验电池以 0.5 mA/cm² 电流密度在 4.2~3.2 V 电压范围内进行充放电循环, 循环到第 20 次、第 60 次、第 100 次和第 180 次时取出 Li_xCoO₂ 电极, 在 PC+DME 溶液中充分清洗, 并在真空干燥后用 XRD 分别测定其晶胞参数, 结果见表 2 和图 2. 可以看出, 随着循环次数的增加, Li_xCoO₂ 的晶胞参数 a₀ 值在 100 次之前没有变化, 100 次以后逐渐减小; C₀ 值则依次增大. 其变化趋势类似于 Li_xCoO₂ 在充电过程中的行为.

表2 不同循环周次时Li_xCoO₂的晶胞参数Tab. 2 Li_xCoO₂ lattice parameter at different cycle number

hKL	空白	20 次	60 次	100 次	180 次
	2θ (× 10 ⁻¹ nm)				
003	4.676	4.703	4.715	4.725	4.734
006	2.339	2.344	2.358	2.356	2.364
110	2.407	1.407	1.407	1.407	1.405
晶胞(× 10 ⁻¹ nm)	2.814	1.814	2.814	2.813	2.811
参数(× 10 ⁻¹ nm)	14.029	14.087	14.147	14.156	14.193

从 Li_xCoO₂ 电极的反应式:



可知, 充电过程 Li_xCoO₂ 电极上有部分 Li⁺ 离子脱嵌; 在放电过程中则有 Li⁺ 离子嵌入到 Li_xCoO₂ 上. 若脱嵌的 Li⁺ 离子数与嵌入的 Li⁺ 离子数相当, 则 Li_xCoO₂ 电极的充电和放电达到某种稳定的平衡, a₀ 值和 C₀ 值不应有大的变化. 但实际情况是 C₀ 值在依次增大, 表明 Li_xCoO₂ 电极在

循环过程中脱嵌的 Li^+ 离子大于嵌入数, Li_xCoO_2 晶胞结构逐渐发生变化. 当每次多脱嵌的 Li^+ 离子数累积达到一限度, 例如本实验条件下 x 值 < 0.40 时, 则因有大量的 Li_xCoO_2 变成 Co_3O_4 , 而可能导致电极失效. 而实际情况当然要比这复杂得多, 正如 D. Guyomard 所述^[8], 由于 Li/LiCoO_2 的电压高达 4 V, 其间的电解液可能被氧化, 导致了可逆容量的损失, 所以电解液的氧化是摇椅式电池失效的主要原因. 但就电极本身而言, 我们认为其晶胞结构的稳定性也是影响循环寿命的重要因素.

综上所述, Li_xCoO_2 晶格在充放电过程中发生规律性变化, 而变化最明显的是 XRD 图谱上的 006 峰, 过充电或过放电都会导致它的消失. 以前我们曾报导过在各种工艺条件下制备的 Li_xCoO_2 的 XRD 图谱^[2]中, 也发现 006 峰变化最大. 因此, 可以把它作为 LiCoO_2 的特征谱线. 并从合成工艺着手, 设法增加 I_{006}/I_{003} 的强度比, 考察其对 Li_xCoO_2 循环寿命的影响. 基于这种分析, 我们比较了数种合成工艺, 发现经 700 °C 预处理的样品, 可明显提高 006 峰的强度(图 3), I_{006}/I_{003} 比值为 0.037, 是常规工艺的 1.23 倍.

用上述预处理法制备的 LiCoO_2 电极, 测定其在 1.5 mol/L $\text{LiClO}_4/\text{PC DME}$ 电解液中的循环伏安曲线, 可以看出其可逆性大大地增大了(图 4). 其第一次循环时, 阴极和阳极的峰值电流分别为 17.2 mA/cm^2 和 28.2 mA/cm^2 , 阴极过程的峰值电位在 3.8 V 附近. 循环到 800 次(图 4. b), 阴极、阳极的峰值电流为 18.5 mA/cm^2 , 甚至到第 1 000 次时, 其峰值电位也不变, 表明在此期间可逆性很好. 直到第 1 500 次时, 其伏安曲线才发生明显变化(图 4d). 但到此时, 溶液已变为淡黄色, 表明电解液体系已发生了变化, 影响因素更为

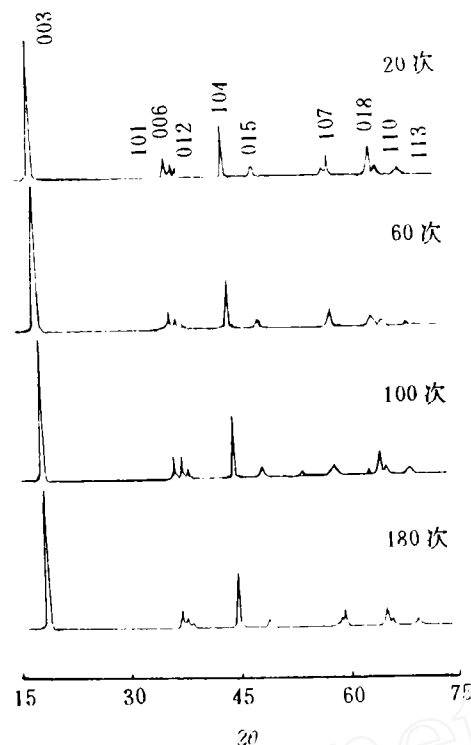


图2 不同循环周次 Li_xCoO_2 的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of Li_xCoO_2 at different cycle number

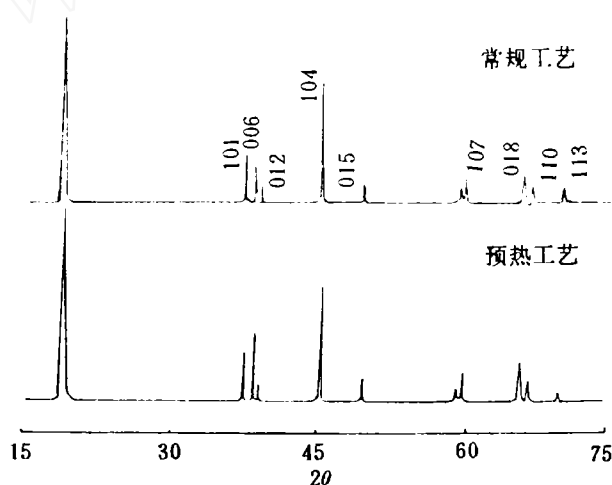


图3 两种工艺制备的 LiCoO_2 的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of LiCoO_2 prepared by two methods

复杂.

表3 两种工艺制备的Li_{1-x}CoO₂的晶胞参数
Tab. 3 Lattice parameters of Li_{1-x}CoO₂ prepared by two methods

常规工艺				预热工艺		
hkl	2θ(×10 ⁻¹ nm)	I	I/I ₁	2θ(×10 ⁻¹ nm)	I	I/I ₁
003	4.676	3685	100	4.677	5752	100
101	2.400	186	5	2.399	136	2
006	2.339	133	4	2.338	184	3
112	2.300	53	1	2.300	36	1
110	1.407	82	2	1.486	40	1
晶胞 a ₀ (×10 ⁻¹ nm) 2.814				2.812		
参数 C ₀ (×10 ⁻¹ nm)14.029				14.030		

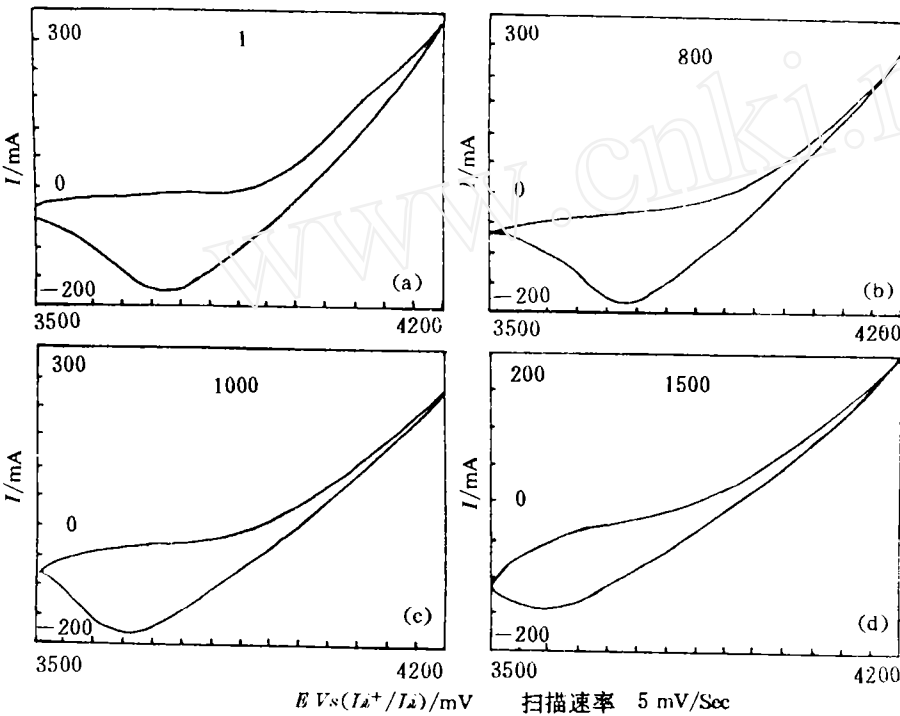


图4 LiCoO₂的循环伏安曲线
Fig. 4 Cyclic voltammogram of LiCoO₂

2.3 电池性能

图5和图6是由本法制备的 Li_xCoO_2 制成的AA型 $\text{Li}/\text{LiClO}_4/\text{PC DME}/\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 锂蓄电池的首次充放电曲线和循环周次与放电容量的关系曲线. 充电电流60 mA, 放电电流100 mA, 充放电电压范围在4.2~3.5 V之间, 平均工作电压3.8 V, 容量580 mAh, 比能量122 Wh/kg, 循环寿命已达100次, 循环寿命试验仍在进行中. AA型锂离子蓄电池平均工作电压3.7 V, 容量500 mAh, 比能量103 Wh/kg, 以300 mAh充放循环, 已大于80次, 循环试验仍在进行中.

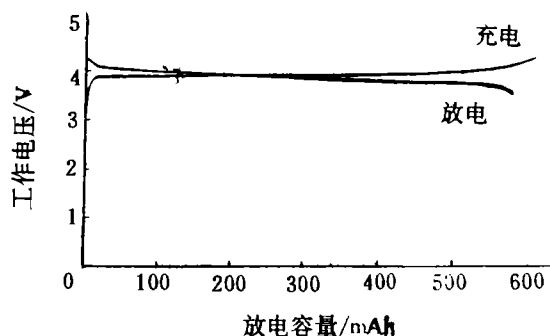


图5 AA型 Li/LiCoO_2 电池首次充放电曲线

Fig. 5 First charge-discharge curves of the AA size Li/LiCoO_2 cell

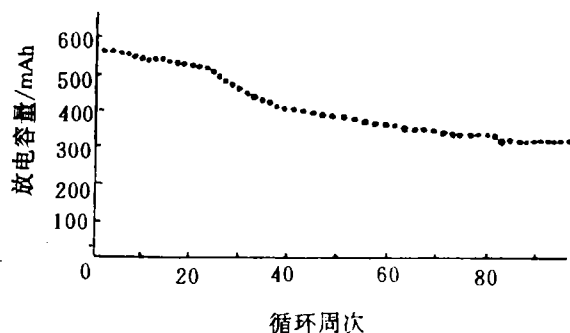


图6 AA型 Li/LiCoO_2 电池放电容量对循环周次的关系

Fig. 6 Relationship between discharge capacity and cycle number of the AA size Li/LiCoO_2 cell

3 结 论

- 1) Li_xCoO_2 在充电过程中, 其晶胞参数 C_0 值逐渐增大. 当充电到 $x < 0.4$ 时, 有大量 Co_3O_4 形成.
- 2) Li_xCoO_2 在放电过程中, C_0 值逐渐减小, 到某一限度时又开始增大.
- 3) LiCoO_2 电极在长期循环过程中, Li_xCoO_2 晶格的变化类似于 Li_xCoO_2 电极充电过程, 即 C_0 值逐渐增大. 增大到某一限度时, 除了其他因素外, Co_3O_4 的生成可能导致 LiCoO_2 电极的失效.
- 4) LiCoO_2 合成时, 设法增强 I_{006}/I_{003} 的比值, 可以大幅度提高其循环寿命.
- 5) AA型 LiCoO_2 锂蓄电池的容量大于500 mAh.

本工作得到副总工程师汪继强教授和室主任杜友良高级工程师的亲自指导和支持, 得到廖振江教授、张洪友、姜义娟等高级工程师的大力帮助, 在此一并致谢!

Synthesis of Li_xCoO_2 and Its Behaviour in Rechargeable Lithium Battery

Guo Mingfeng Yang Ruimin Zhang Zebo Ye Jincao

(Tianjin Institute of Power Sources, Tianjin 300381)

Abstract The Variations of crystal lattice parameters of Li_xCoO_2 during charge and discharge have been studied by XRD and AAR spectroscopy. It was found that the Li_xCoO_2 crystal volume expanded during charge and contracted during discharge. The crystal lattice structure was broken because of the formation of Co_3O_4 when deeply charge. The variation of lattice parameter C_0 value in cycling process was similar to that in charge process. The variation of 006 peak was the most sensitive in every case. In case of preheating for 20 hours at 700 °C before operating high temperature, the 006 peak obtained an enhancement obviously. It has had the good rechargeability in measurement of the cyclic voltammograms, the CV curve at 1 000th was same as that of first one. This material could have cycled more than 270 times at 100% DOD. The AA size cells of rechargeable lithium battery and Li-Ion battery both are being tested now.

Key words Lithium-ion battery, Li_xCoO_2 , Lattice parameter

References

- 1 JBC 电池快讯, 1993, (1): 17
- 2 郭鸣凤, 杨瑞敏, 冯熙康. Li_xCoO_2 的合成及其锂离子电池的研究. 电源技术, 1993, (2): 9
- 3 Guyomard D, Tarascon J M. High voltage stable lithium electrolytes for rocking-chair lithium batteries. 7th IMLB, 1994, 5: 92