

新合成方法制备的 LiCoO_2 正极材料的结构和电化学性能研究

王 剑 其 鲁* 柯 克 晨 辉

(北京大学化学与分子工程学院应用化学系新能源材料与技术实验室, 北京 100871)

采用新合成方法制备了锂离子二次电池正极材料 LiCoO_2 。通过 ICP-AES、XRD、SEM、电化学方法等测试分析了所合成材料的物理性质和电化学性能, 并与商品 LiCoO_2 材料作了对比研究。同时分别以国产 MCMB 和石墨作负极活性物质、合成的 LiCoO_2 作正极活性物质做成锂离子电池, 对其电化学性能进行了测试。实验结果表明, 所合成的 LiCoO_2 材料的电化学性能优于其它两种商品 LiCoO_2 材料, 其初始放电容量为 $155.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 50 次循环后的容量保持率达 95.3%, 而且以此为正极的锂离子电池也表现出优良的电化学性能。计时电位分析结果还表明, 合成的材料在充放电循环过程中发生了三次相转变过程, 但相变过程具有良好的可逆性。

关键词: 锂离子电池 正极材料 LiCoO_2 电化学性能
分类号: O614.111 O614.81*2

0 引 言

由于具有工作电压高、能量密度大、自放电率小、电化学循环特性好等优点, 锂离子二次电池目前已经在移动电话、笔记本电脑、便携式电器及各种电子玩具等得到广泛应用。从锂离子二次电池商品化开始, LiCoO_2 材料一直是其正极材料。虽然由于钴资源匮乏, LiCoO_2 价格高, 以及 LiCoO_2 正极的电池有着使用方面的安全隐患, 人们已经在合成价格较低廉的过渡金属元素 (如 Ni、Mn 等) 与锂的复合物[1,2]方面作了大量的工作, 期待取代 LiCoO_2 材料, 但是 LiCoO_2 因其优良的化学稳定性和工艺可靠性, 仍是目前商品锂离子电池唯一的正极活性材料, 并且为了进一步改善电池的性能, 人们对 LiCoO_2 新合成方法的探索 and 材料电化学性能改进方面的研究始终是这一领域中重要的工作内容之一。

LiCoO_2 的合成方法主要有固相反应法、溶胶凝胶法、水热法等[3-5]。不同的方法合成的 LiCoO_2 材料在结构和电化学性能上存在显著差异。目前商品 LiCoO_2 材料主要是通过高温固相反应法合成的。由于固相反应法难于使反应初始物质混合均匀, 该方法的缺点是反应时间较长, 反应生成物的物理性质

和电化学稳定性不好。

本工作采用一种简单独特的化学方法, 合成了化学性质与物理性质特殊的 LiCoO_2 材料。通过与美国和比利时某公司的商品 LiCoO_2 材料进行分析比较, 详细地探讨了新方法与传统方法所合成的几种材料的结构及电化学性能的关系。为了进一步确认材料的电池化学特性, 同时还还将所合成的材料做成 063048 型锂离子电池进行了倍率放电性能和高低温电化学性能评价。

1 实验部分

1.1 材料的合成

首先将分析纯的碳酸锂 (Li_2CO_3) 和四氧化三钴 (Co_3O_4) 在室温下按等物质的量之比加入有机溶剂乙醇中并均匀混合, 然后将混合物干燥。随后把干燥后的混合物在 $700\sim 950^\circ\text{C}$ 下煅烧 $30\sim 50 \text{ min}$, 然后缓慢冷却到室温即可得到所需样品。

1.2 材料的物理性质测试

对实验室合成的 LiCoO_2 材料 (以下称为 ZCL 样品) 和美国 FMC 公司、比利时 UM 公司的商品 LiCoO_2 样品 (以下分别称为 A 和 B 样品) 进行结构的表征和电化学性能测试。

样品的化学元素分析方法如下: 称取 0.1000 g

收稿日期: 2003-12-22。收修改稿日期: 2004-03-18。

* 通讯联系人。E-mail: qilu@pku.edu.cn

第一作者: 王 剑, 男, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 锂离子电池及材料。

样品,用 1:1 的 HCl 溶液加热溶解,然后稀释到 100 mL,最后将稀释后的溶液在美国 PE 公司的 Optima 4300DV 型 ICP-AES 仪器上用标准工作曲线法进行分析。

样品的表面分析采用日本 JEOL 公司的 JSM-5600LV 型扫描电镜,结构分析在日本 Rigaku 公司的 MultiFlex 型 X 射线衍射仪上完成,采用铜靶,扫描速度为 $4^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$,扫描范围在 10° 到 90° 。

1.3 材料的电化学性能测试

采用扣式模拟电池测试评价了材料的电化学性能。将 LiCoO_2 材料与导电石墨、乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF)按 0.9:0.025:0.025:0.05 的质量比在 N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液中混合均匀,然后涂在铝箔上制成正极片,经干燥、辊压、烘干后,采用金属锂为负极,UP3025 为隔膜, $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 LiPF_6 溶于 EC/DEC(1:1 体积比)的溶液为电解液,在氩气氛围的手套箱中组装成模拟电池。采用日本的 Bts-2004 检测仪进行了恒流充放电的电化学性能测试与差分计时电位分析。测试的电压范围在 3.0 V 到 4.3 V,电流密度为 $1.00\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

1.4 063048 型锂离子电池制备及性能测试

063048 型电池的正负极片均在自动涂布机上成型。正极成分为合成的 ZCL LiCoO_2 材料(90%),导电剂(3%),粘结剂(7%),集流体为铝箔;负极极片分别采用 MCMB 和人造石墨作为活性物质,加入一定比例的导电剂和粘结剂,集流体为铜箔。然后把正负极极片及 PP/PE/PP 隔膜(日本宇部)按锂离子电池制造工艺卷绕制成 LP063048 方形电池,电解液为 $1\text{ mol LiPF}_6/\text{DMC}+\text{EMC}+\text{EC}(1:1:1)$ 。

电池的电化学性能测试在深圳路华科技有限公司电池测试系统中进行。新电池以 0.2C 倍率的恒定电流充电至 4.2 V,再 4.2 V 恒压充电至电流衰减到 30 mA,然后以 0.2C 倍率的恒定电流放电至 2.75 V。如此循环共 3 次后,改用 1C 倍率的电流在 2.75~4.2 V 进行充放电循环。

2 结果与讨论

2.1 化合物组成

各样品的化学元素组成如表 1 所示。结果表明,三种样品的主要化学元素组成相近,其中新合成方法制备的样品的化学式为化学计量的 LiCoO_2 ,而 A 和 B 样品为非化学计量的 LiCoO_2 ,Li 元素过量。

表 1 LiCoO_2 正极材料的元素分析结果

Table 1 ICP Results of LiCoO_2 Cathode Materials

LiCoO_2 sample	composition / wt%				Li/Co
	Li	Co	Ni	Na	
ZCL	7.15	60.58	0.034 1	0.023 2	1.00
A	7.28	60.31	0.027 1	0.027 1	1.02
B	7.23	60.03	0.023 5	0.015 5	1.02

2.2 材料的 XRD 分析

图 1 为三种 LiCoO_2 材料的 XRD 谱图,表 2 为 LiCoO_2 的晶胞参数及特征峰(003)与(104)的强度比。根据 XRD 谱图衍射峰位置分析,新方法合成的 ZCL LiCoO_2 样品属于 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状岩结构,其(108)与(110)峰及(006)与(102)峰明显分裂,并且未观察到杂质相。对比 A 和 B 样品的谱图以及表 2 可以发现,ZCL 样品的(003)与(104)峰的强度比为 1.49,远小于 A、B 样品的特征峰强度比。这说明新方法合成的 LiCoO_2 在结构上与 A、B 材料有显著的区别。

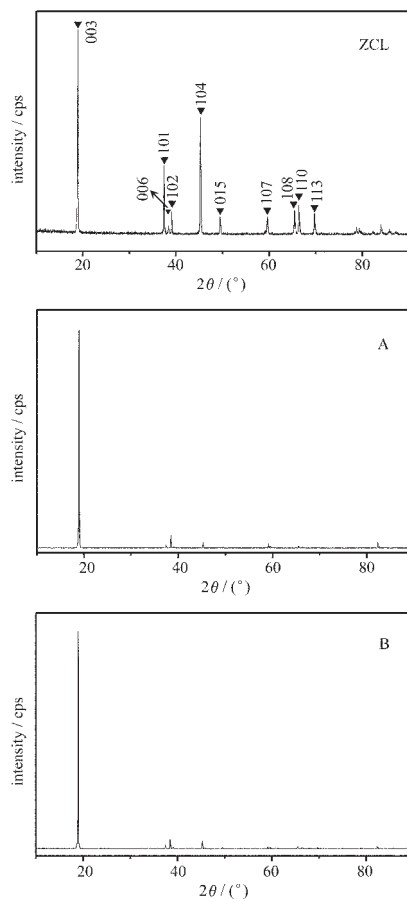


图 1 各 LiCoO_2 正极材料的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of LiCoO_2 cathode materials

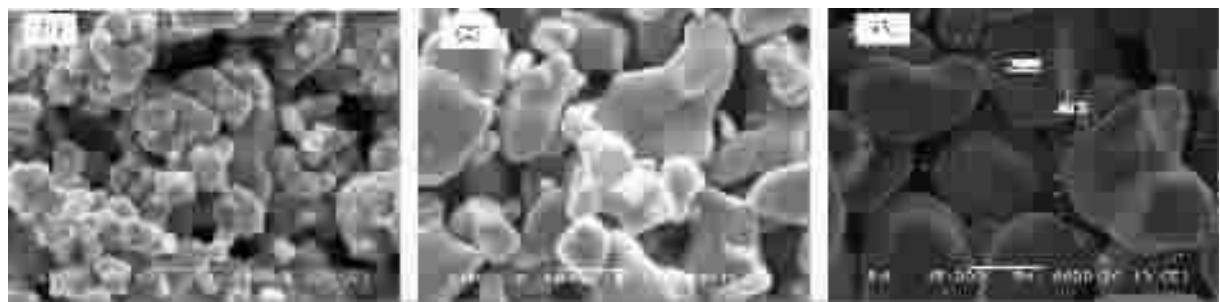


图 2 各 LiCoO₂ 正极材料的 SEM 照片

Fig.2 SEM photographs of LiCoO₂ cathode materials
(1) ZCL sample; (2) A sample; (3) B sample

表 2 LiCoO₂ 的晶胞参数及特征峰强度比
Table 2 Lattice Parameter and Intensity Ratio of
Characteristic Peaks of LiCoO₂

LiCoO ₂ sample	lattice parameters			(003)/(104)
	a / nm	c / nm	c / a	intensity ratio
ZCL	0.281 3	1.404 9	4.993	1.49
A	0.281 6	1.404 9	4.989	22.2
B	0.281 6	1.404 8	4.989	32.3

2.3 SEM 观察

图 2 为不同 LiCoO₂ 样品的 SEM 图。可以看出,ZCL 样品颗粒表面均匀光洁,成簇状团聚;B 样品颗粒外形较规则,且平均粒径大;A 样品的表面形貌类似 ZCL 样品,粒径明显大一些。

2.4 材料的电化学性能

作为锂离子二次电池的正极活性材料,最受关注的是 LiCoO₂ 的电化学循环性能。表 3 列出了各 LiCoO₂ 样品首次充放电及容量衰减的相关数据。结果表明 ZCL 样品具有高的放电容量,为 155.0 mAh·g⁻¹,首次循环效率高达 96.9%;B 样品虽然具有最高的首次充电容量,为 160.0 mAh·g⁻¹,但是放电容量为 154.5 mAh·g⁻¹,首次循环效率为 93.6%;而 A 样品不论充电容量还是放电容量都低于上述两种样品。从容量循环稳定性来看,ZCL 和 B 样品在 50 次循环后能保持初始容量的 95%左右,远远高于 A 样

品的容量保持率 77.2%。

图 3 为三种 LiCoO₂ 正极材料在不同循环的放电曲线。虽然 ZCL 样品和 B 样品的放电容量及衰减均无太大差别,但两者的放电电压平台存在显著差异。特别是随循环次数的增加,ZCL 样品的放电电压平台显著高于 B 样品,如图所示,ZCL 样品在 100 次循环后 3.6 V 以上的容量仍占总容量的 94.8%,而 B 样品 3.6 V 以上的容量只占总容量的 86.0%。这说明在 100 次循环后 ZCL 样品仍保持了很高的放电平台,表明材料具有优良的电化学可逆性。同时也意味着作为储能材料,ZCL 样品的重量比能量高于 B 样品。而 A 样品随着循环次数的增加,无论放电容量还是放电平台都显著降低。

为进一步观察材料的结构与电化学性能之间的相互关系,如图 4 所示以 ZCL 样品和 B 样品为例,采用差分计时电位法分析了它们的充放电曲线。在给定条件下,锂离子嵌入晶粒(放电过程)或从晶粒中脱嵌(充电过程)的速率取决于需要克服的势垒,即取决于晶粒的相结构及其缺陷。对于均相过程,锂离子嵌入或脱嵌速率随电压变化显然是渐变的过程;而发生异相过程时,则表现为突变过程。因此计时电位曲线中的峰表征 LiCoO₂ 在充放电过程中的相变过程。该法在研究类似结构的 LiNiO₂ 循环性能时有较多的报道^[6]。从图 4a 可见,ZCL 样品在

表 3 各 LiCoO₂ 正极材料的电化学性能
Table 3 Electrochemical Performances of LiCoO₂ Cathode Materials

cathode materials	first charge capacity / (mAh·g ⁻¹)	first discharge capacity / (mAh·g ⁻¹)	reversible efficiency in the first cycle / %	capacity retention ratio at the 50th cycle / %
ZCL sample	160.0	155.0	96.9	95.3
A sample	158.1	151.3	95.7	77.2
B sample	165.1	154.5	93.6	95.2

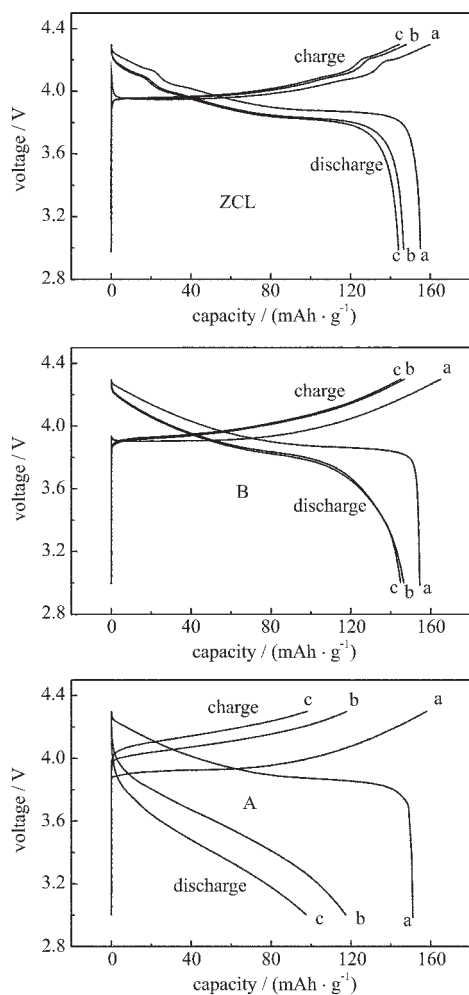


图 3 各 LiCoO_2 正极材料在不同循环次数时的充放电曲线

Fig.3 Charge and discharge curves of LiCoO_2 at various cycles

(a) first cycle; (b) 50th cycle; (c) 100th cycle

充、放电过程中均有 3 个明显的相变过程,第 2、50 及 100 次充放电时相变时所对应的峰基本重合,表明该正极材料在充放电过程中锂离子进出晶格引起的变化具有良好的可逆性。但 B 样品开始充放电时只出现了一个明显的相变过程(图 4b),所对应的峰相对没有 ZCL 尖锐,随着充放电循环次数的增加,峰变宽,所对应的电位发生偏移,充电时,峰向高电位方向偏移,表明充电过程随循环次数的增加,锂离子嵌入过程变得困难,需克服更大的势能垒;放电时,峰向低电位方向偏移,表明放电过程随循环次数的增加,锂离子脱嵌过程变得困难。同时,在第 100 次充电时,充电峰出现微小的分裂,可见此时材料出现新的相变过程,而在放电时未观察到与之对应的

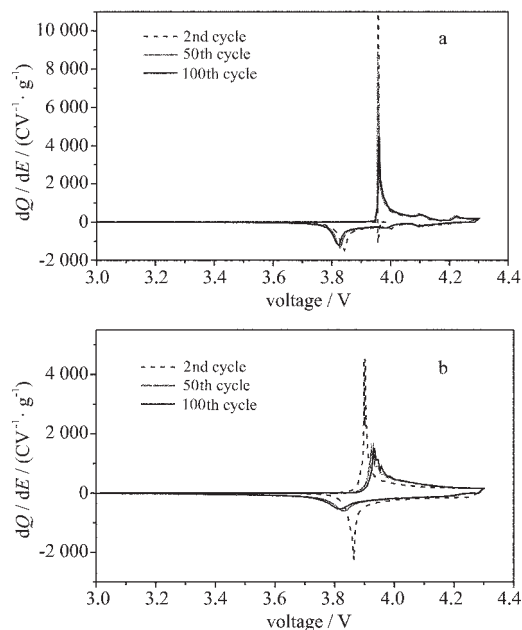


图 4 LiCoO_2 正极材料的差分计时电位图

Fig.4 Differential chronopotentiograms of LiCoO_2

(a) ZCL sample; (b) B sample

峰,即意味着随充放电循环的进行,晶相结构在向不可逆的方向发生某种变化,该变化使锂离子进出晶粒的阻力增大。

综上所述,锂离子二次电池 LiCoO_2 正极材料的电化学性能特别是循环性能与其结构有直接的关系。在循环过程中,优良的正极材料应该保持较高的比容量和电位平台,因此要求其结构具有良好的可逆性能。

另外一个值得关注的问题是,在诸多文献报道中,均提到以 LiCoO_2 或 LiNiO_2 的 XRD 谱中(003)峰与(104)峰的强度比作为材料电化学性能的判断的依据之一^[7,8],有人曾报道该比值越大则其电化学性能越好^[9]。但从表 2 可见,尽管 A 和 B 样品的比值显著大于 ZCL 样品,但其电化学性能都没有 ZCL 的好。可见单纯以此值作为判据并不可靠,还必须结合其它参数加以综合分析。

2.5 063048 型电池性能

2.5.1 循环寿命

图 5 是以新方法制备的 LiCoO_2 为正极,MCMB 和石墨分别为负极做成的两组电池的循环寿命图。可以看出,在常温下 1C 倍率的电流充放时,两组电池的 LiCoO_2 发挥比容量都较高,在 $138 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上。而 100 次循环后,衰减只有 4.0%。

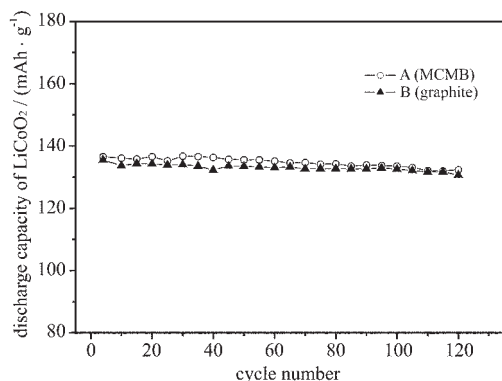


图5 电池的循环寿命

Fig.5 Cycle life of batteries at 1C at room temperature
(A) MCMB; (B) artificial graphite

2.5.2 放电平台和倍率特性

放电平台及倍率特性是锂离子电池性能的一个重要指标。图6为0.5C、1C、3C倍率下两组电池的放电平台对比,其中横坐标为两组电池在不同倍率下的实际放电容量与各自0.2C放电的初始容量的比值。可以看出,利用新方法合成的 LiCoO_2 做成的电池在低倍率(0.5C和1C)电流放电下,3.6V以上的容量都能占总容量80%以上,同时两组放电平台非常一致。而在高倍率(3C)电流放电下,放电容量也可达0.2C倍率放电容量的80%以上,不过MCMB为负极的电池放电平台略高于人造石墨为负极的电池。这可能是由于MCMB的球形结构使锂离子可以从各个方向嵌入和脱出,而人造石墨的层状结构在电极制备过程中容易发生择优取向,增加了锂离子

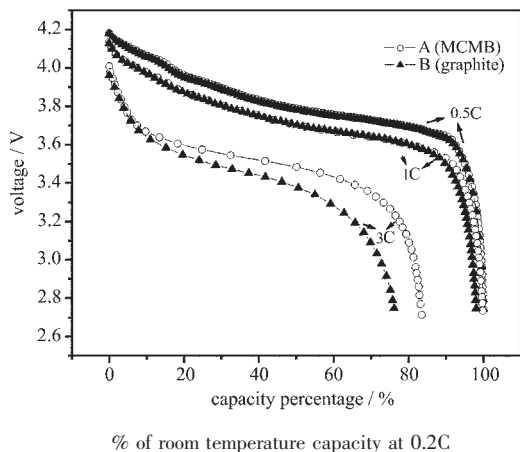


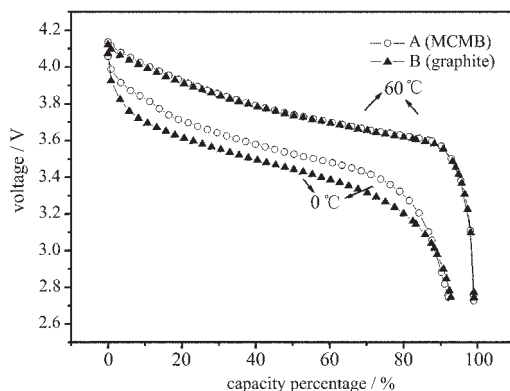
图6 电池在不同倍率下的放电性能

Fig.6 Discharge performance of batteries at various current rates at 20 °C
(A) MCMB; (B) artificial graphite

向石墨中扩散的阻力,所以其高倍率放电的能力略差。

2.5.3 高低温放电性能

图7是两组电池在高温和低温下的1C放电曲线。由图看出,两组电池表现出较好的高低温性能,高温放电平稳,低温的放电容量达常温下0.2C放电容量的92.3%。



% of room temperature capacity at 0.2C

图7 电池在不同温度下的放电性能

Fig.7 Discharge performance of batteries at various temperatures at 1C
(A) MCMB; (B) artificial graphite

3 结 论

(1) 本文采用新的合成方法制备了结晶完好、具有六方晶胞层状岩结构的化学计量的 LiCoO_2 正极材料。电化学性能测试结果表明,合成的 LiCoO_2 材料放电初始容量为 $155.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,经100次循环充放电后仍保持高比容量和较高的电压平台,其性能优于其它两种商品 LiCoO_2 材料。

(2) 对比测试结果说明,合成方法对结构和电化学性能有很大的影响。新方法合成的 LiCoO_2 材料在充放电过程中发生了3次相变过程,并具有良好的可逆性。同时在表征 LiCoO_2 材料的结构、电化学性能及它们间的相互关系时,XRD图谱中(003)/(104)峰强度比值为1.5左右时,电化学性能最好。

(3) 以合成的 LiCoO_2 作正极活性物质、国产MCMB和人造石墨分别作负极活性物质做成的两组电池,都表现出好的循环性能和高的正极比容量、优良的倍率放电性能及高低温性能。

参 考 文 献

- [1] Arai Hajime, Okada Shigeto et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**, 3117.
- [2] Lu Qi, Yoshida Gohei, Hirao K. et al. *EP* 081692A1, **1998**.
- [3] Nohma T., Kurokaw H., Uehara M. et al. *J. Power Sources*, **1995**, **54**, 522.
- [4] WANG Xing-Jie(王兴杰), YANG Wen-Sheng(杨文胜), WEI Min(卫 敏), Evans D. G., DUAN Xue(段 雪) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2003**, **19**(6), 603.
- [5] Burukhin A., Brylev O. et al. *Solid State Ionic*, **2002**, **151**, 259.
- [6] Ebner W., Fouchard D., Xie L. *Solid State Ionics*, **1994**, **69**, 238.
- [7] Castro-Garcia S., Castro-Couceiro A. et al. *Solid State Ionics*, **2003**, **156**, 15.
- [8] Jeong W. T., Lee K. S. *J. Power Sources*, **2002**, **104**, 195.
- [9] LI Xin-Hai(李新海), GUO Yong-Xing(郭永兴), WANG Zhi-Xing(王志兴), PENG Wen-Jie(彭文杰), GUO Hua-Jun(郭华军), WANG Hong-Qiang(王红强) *Zhongguo Youse Jinshu Xuebao(Chinese J. Nonferrous Metals)*, **2002**, **12**(4), 739.

Structure and Electrochemical Performance Studies of LiCoO₂ Cathode Material Prepared by New Method

WANG Jian QI Lu* KE Ke CHEN Hui

(New Energy Materials and Technology Laboratory, Department of Applied Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

LiCoO₂ cathode material for lithium-ion secondary batteries was prepared by new method. The material and other commercial LiCoO₂ were characterized and compared by ICP-AES, XRD, SEM and electrochemical testing. And the electrochemical performances of the lithium-ion batteries using the prepared LiCoO₂ as cathode active material and MCMB or artificial graphite as anode active material were studied. The results showed that the prepared material was superior to two commercially available LiCoO₂ samples in electrochemical performances, and had an initial charge capacity of about 155.0 mAh·g⁻¹ and the capacity retention ratio of 95.3% after 50 cycles. The lithium-ion batteries using this material as cathode had excellent electrochemical characterizations as well. The result of differential chronopotentiometry also indicated that three phase transformations occurred during the charge or discharge cycles, and the reversibility of these transformations was good.

Keywords: lithium-ion batteries cathode material LiCoO₂ electrochemical performance