

LiCoO₂ 的形貌与结构对其电化学性能的影响

彭文杰, 李新海, 王云燕, 王志兴, 郭华军

(中南大学 冶金科学与工程学院, 湖南长沙, 410083)

摘要: 研究了对电极界面状态有重要影响的 LiCoO₂ 物理参数如粒径分布、比表面积及表面形貌等对 LiCoO₂ 电化学性能的影响。研究表明: 粒径及比表面对 LiCoO₂ 电极的容量循环稳定性及电压循环稳定性有较大的影响; 适宜的粒径分布有助于提高 LiCoO₂ 电极的循环稳定性, 过大的比表面积会使电极循环稳定性急剧下降; 随着晶块尺寸的减小, LiCoO₂ 材料在大电流下的放电性能得到改善; 在优化条件下合成的 LiCoO₂ 样品具有最佳的高倍率性能、较高的容量及电压循环稳定性。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; LiCoO₂; 形貌结构; 电化学性能

中图分类号: O912.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-7207(2004)02-0222-06

Influence of morphology and structure of LiCoO₂ on its electrochemical performance

PENG Wen-jie, LI Xin-hai, WANG Yun-yan, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The influence of physical parameters, such as particle distribution, specific surface area and morphology, which play an important role on the electrochemical behavior of LiCoO₂ was investigated. The results show that the particle size and specific surface area have a great effect on the stability of capacity and voltage cycling performance of LiCoO₂. A narrow particle size distribution is favorable for the improvement of cycling performance of LiCoO₂, while too large specific surface area can sharply deteriorate its performance. With the decrease of the crystal size, the charge/discharge performance in heavy drain is improved. Under the optimum conditions, the synthesized LiCoO₂ shows excellent high rate performance, high capacity and stable voltage performance.

Key words: lithium ion battery; cathode material; LiCoO₂; morphology and structure; electrochemical performance

LiCoO₂ 作为广泛使用的锂离子电池正极活性材料, 具有容量高、循环寿命长等优点, 但同所有的活性材料一样, 其表现性能实际上是由其微观及宏观结构即其物理性质所决定的^[1,2]。由合成条件对 LiCoO₂ 形貌结构的影响研究可知^[3,4], 在一定的实验设备下通过严格控制合成条件可以制备具有一定物

理表征的 LiCoO₂, 对应于这一物理表征的 LiCoO₂, 研究者们通常认为 LiCoO₂ 的电化学性能仅仅与其晶体结构有密切的联系^[5-8]。由于在充、放电过程中锂离子要从晶格中脱出、嵌入, 所以晶体结构必然对其电化学性能产生影响。但在任何电化学体系内, 电极反应总是发生在电极与溶液界面之间,

收稿日期: 2003-05-28

基金项目: 湖南省科技攻关计划项目([2002]87)

作者简介: 彭文杰(1975-), 男, 湖南邵东人, 中南大学讲师, 博士, 从事能源材料及电化学领域的研究

论文联系人: 彭文杰, 男, 博士; 电话: 0731-8836633(O); E-mail: pwj.csu@163.com

显然,界面状态对电极反应及参与反应的粒子的传质过程都有极其重要的影响。因此,与电极界面状态有关的 LiCoO₂ 物理参数,如粒径分布、比表面积及表面形貌等对 LiCoO₂ 电化学性能有着不可忽略的影响。但目前对 LiCoO₂ 的表面形貌等物理性质与其电化学性能之间的关系研究较少^[9-12]。为此,作者对粒径分布、比表面积及表面形貌等对 LiCoO₂ 电化学性能的影响进行了系统的研究。

1 实验

由于实验过程中涉及吸水性极强的有机电解液体系及对水具有高活性的金属锂片,因此大部分操作均在手套箱中完成。采用二电极实验电池(CR2025型钮扣电池)进行充、放电实验曲线及循环性能的测试。

充、放电制度为:以 0.1C 倍率充电(1C = 140 mA·h/g),充电终止电压为 4.25 V;以 0.1C 倍率放电,放电终止电压为 3.0 V。

以上述充、放电制度对二电极实验电池进行测试,记录充、放电时间 t ,由 $C = It/m$ 可求得充、放电比容量(其中, I 为充、放电电流, mA; m 为 LiCoO₂ 质量, g)。第 2 个周期测得的放电比容量记为 C_0 。

速率放电特性以二电极方式进行测试。以上述充电制度进行充电,以电流密度 j 进行放电,所测得的放电比容量记为 C_j ,以 C_0 作为基准比容量,则定义 LiCoO₂ 电极的速率放电特性 $Q_j = C_j/C_0$ 。

2 LiCoO₂ 的物理性质对其电化学性能的影响

2.1 LiCoO₂ 的粒径及比表面积对其电化学性能的影响

2.1.1 LiCoO₂ 粒径及比表面积对其电极初始容量的影响

通过采用不同的合成条件并分选粒径,选择了具有代表性的 7 个样品进行电化学性能分析。这些样品的 XRD 物相分析及 ICP 元素分析结果表明它们是不含杂相的具有 α -NaFeO₂ 型层状结构的 LiCoO₂,其平均粒径、粒径分布及比表面积如表 1 所示,用激光衍射法进行粒度分析的测定结果如图 1 所示(其中, Q 为低于某粒径的粒子数与总粒子数之比)。由图 1 可以看出,样品 1~4 以及样品 7 的分布相对比较集中,粒径分布窄,而样品 5 和 6 的分布则较分

散,其中样品 5 在小粒径范围内存在一个明显的分布区,表明其有较多的小颗粒,而样品 6 在大粒径范围内有较多的颗粒。

分别对样品 1~7 进行充、放电测试,其中样品 3 的首次充、放电曲线如图 2 所示,其他样品的首次充、放电曲线与样品 3 的基本相同,因此, LiCoO₂ 的粒径分布及比表面积对其初始放电状态并没有明显的影响。将首次充、放电容量对平均粒径作图(如图 3 所示),可以发现,不论是粒径或粒径分布范围对初始容量影响都不大。

表 1 LiCoO₂ 样品的粒径 D 分布及比表面积 S

Table 1 Particle distribution and specific surface area of various LiCoO₂ samples

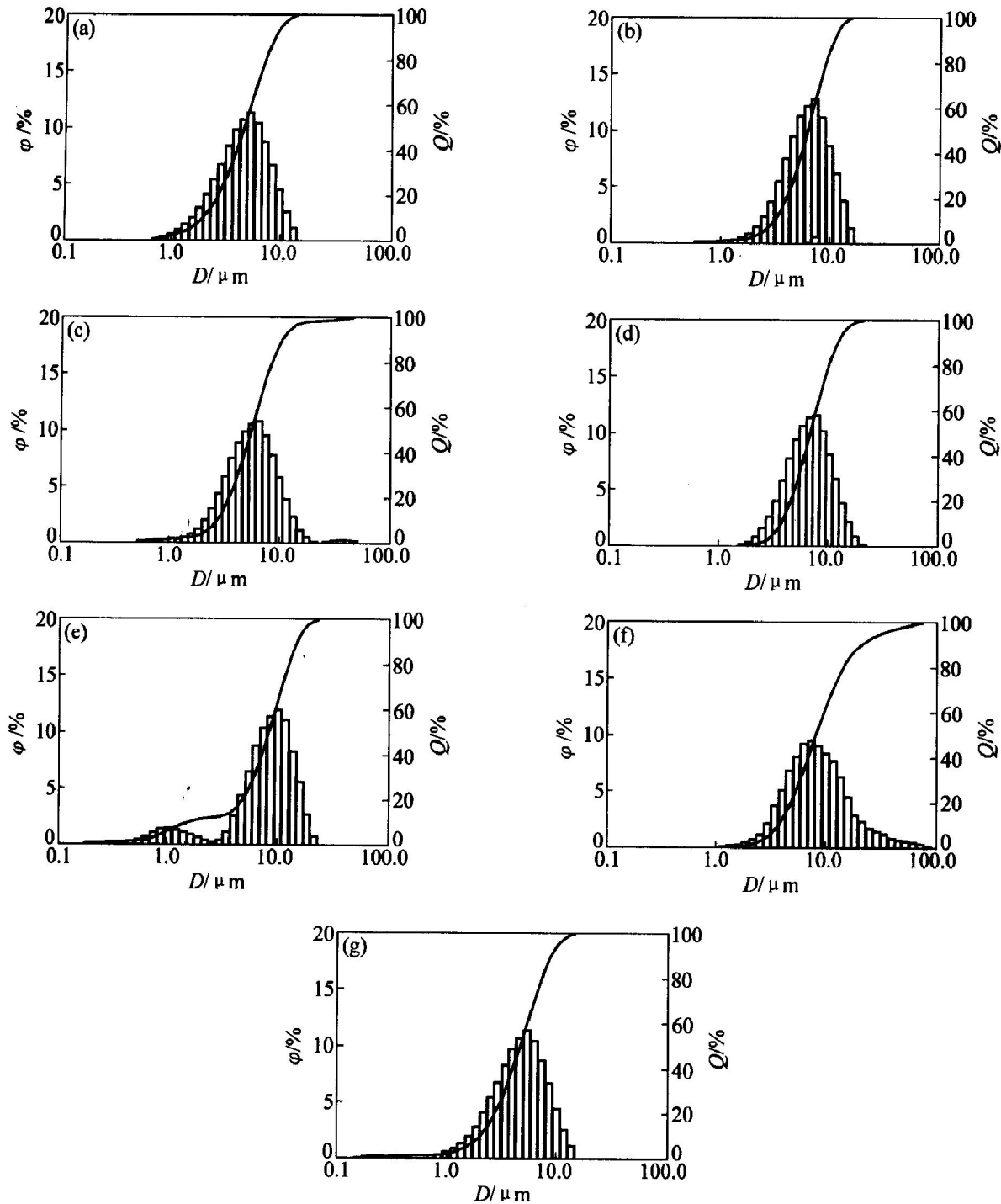
样品编号	D_{10} /μm	D_{50} /μm	D_{90} /μm	S / (m ² ·g ⁻¹)
1	1.98	4.65	8.75	0.48
2	3.06	6.15	10.79	0.35
3	3.69	8.18	16.21	0.34
4	6.52	13.17	24.7	0.12
5	1.55	8.22	13.83	0.41
6	3.55	7.85	20.68	0.35
7	1.99	4.58	8.58	1.15

2.1.2 LiCoO₂ 粒径及比表面积对其循环特性的影响

循环性能是衡量电极活性物质稳定性的一个重要指标,各 LiCoO₂ 样品的容量循环性能如图 4 所示。

由图 4 可以看出:在相同的充、放电条件下,尽管它们的初始容量相差不大,但它们的循环寿命有较大差别。LiCoO₂ 样品 3 的循环寿命最长,其次为样品 1, 2 和 4 号。尽管样品 1~4 的平均粒径从 4.65 μm 变化到 13.17 μm,但由于它们的粒径分布范围比较窄,故它们的循环性能非常接近,在 8 μm 左右取得最佳值,粒径过大或过小都将导致循环性能下降。样品 3, 5 和 6 具有几乎相同的平均粒径,但它们的粒径分布却存在较大的区别,从其粒径分布图上可看出,样品 5 和 6 的粒径分布范围较广,且它们的分布不符合正态分布,其中样品 5 中小颗粒较多,样品 6 中大颗粒较多。样品 1 与样品 7 的平均粒径及粒径分布都极其相似。但样品 7 的循环特性在 7 个样品中是最差的。在样品 1~3 中,样品的比表面变化不大,均在 0.3~0.5 m²/g 之间,而样品 7 的比表面积较大,这是导致其容量衰减快的主要原因。

在电极的循环过程中,除了容量的衰减外,电压的衰减也是一个重要方面。作为电极材料,都应该有一个稳定的电压输出区间,即通常所谓的电压平台。7 种 LiCoO₂ 样品制成电池后,在进行第 1 次循环时,其放电曲线在电压平台区几乎完全相同,只有在曲线的末端,由于材料在容量上的细微区别才



(a) 一样品 1; (b) 一样品 2; (c) 一样品 3; (d) 一样品 4; (e) 一样品 5; (f) 一样品 6; (g) 一样品 7
 Q —低于某粒径的粒子数与总粒子数之比; D —粒径; φ —体积分

图 1 不同 LiCoO₂ 样品粒径分布图

Fig. 1 Particle distributions of LiCoO₂ samples

有所不同。当循环至第 20 个周期时,各样品的放电曲线不再重叠在一起。这种电压平台的下降主要是电极活性物质的结构,即其可逆性劣化所引起的。样品 3 的放电电压要高于其他样品的放电电压,样品 7 的放电平台电压最低,同容量衰减的规律基本一致。经过 100 次循环后(见图 5(a)),这种趋势更加明显;经过 200 次循环后(见图 5(b)),样品 3 的电压平台只有轻微下降,而样品 7 的电压平台下降十分明显。

综上所述,在研究范围内,粒径及比表面积虽然对 LiCoO₂ 电极的初始容量并无明显影响,但其对 LiCoO₂ 电极的循环稳定性影响较大,这种影响包括容量循环稳定性与电压循环稳定性。研究表明,粒径及比表面积对这两方面的影响规律是一致的。就平均粒径而言,过大或过小都对 LiCoO₂ 电极的循环稳定性不利,在 8 μm 左右可取得最佳值,但这种影响并不明显;就粒径分布而言,适宜的粒径分布有助于提高 LiCoO₂ 电极的循环稳定性,而偏离平均粒径存在着大量的小颗粒或大颗粒都会对电极循

环稳定性带来极大的负面影响; 就比表面积而言, 过大的比表面积会使电极循环稳定性急剧下降。

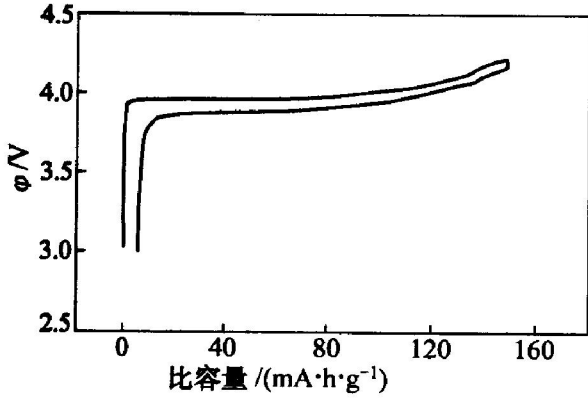
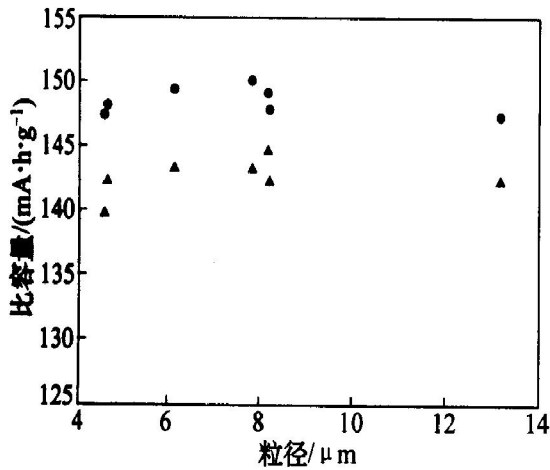


图 2 样品 3 的首次充放电曲线

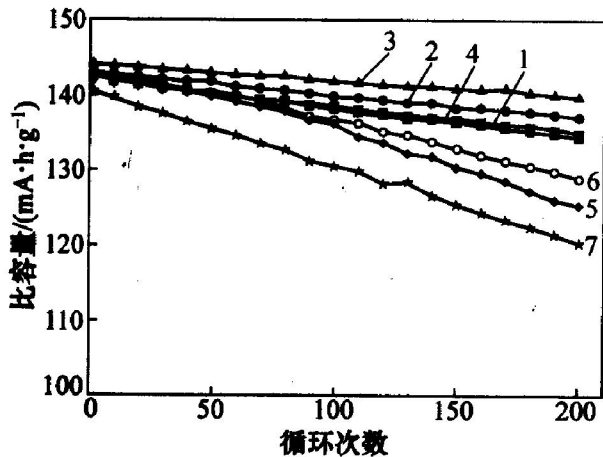
Fig. 2 First charge-discharge curves of sample No. 3



●—首次充电比容量; ▲—首次放电比容量

图 3 LiCoO₂ 首次充、放电比容量与平均粒径的关系

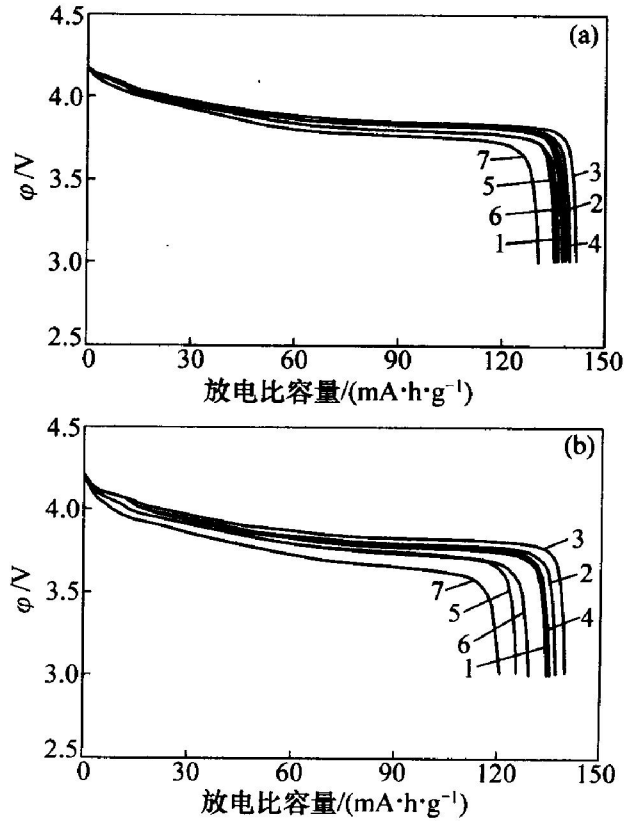
Fig. 3 Relationship between first specific capacity and average particle diameter of LiCoO₂



1—样品 1; 2—样品 2; 3—样品 3; 4—样品 4;
5—样品 5; 6—样品 6; 7—样品 7

图 4 LiCoO₂ 循环特性

Fig. 4 Cycling performances of LiCoO₂



1—样品 1; 2—样品 2; 3—样品 3; 4—样品 4;
5—样品 5; 6—样品 6; 7—样品 7

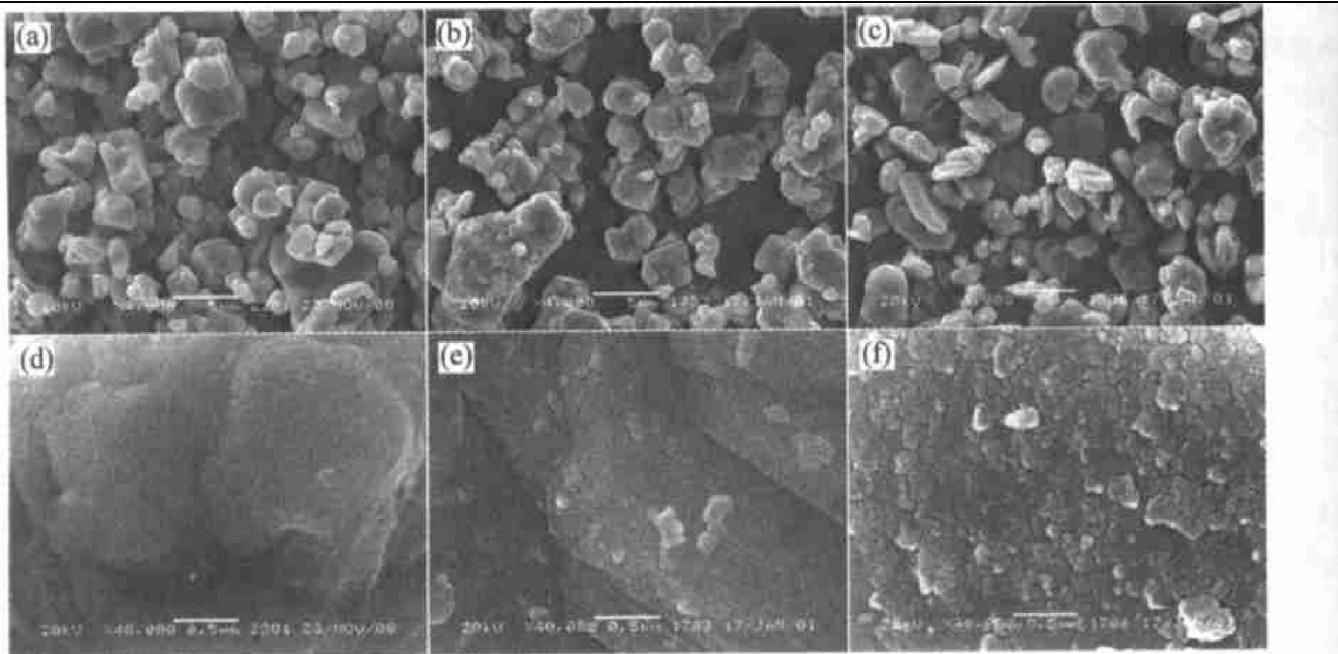
(a)—100 次循环; (b)—200 次循环

图 5 LiCoO₂ 电极在循环过程中的放电曲线

Fig. 5 Discharge curves of LiCoO₂ electrode during cycling

2.2 表面形貌对 LiCoO₂ 电化学性能的影响

样品 1 与样品 7 具有相似的粒径分布, 但二者的电化学性能有很大的差别。这是样品 7 的比表面积过大所致。而比表面积的大小同样品的表面形貌有很大的关系。为此, 对样品 1~ 7 的表面形貌进行了考察。图 6 所示为部分样品的 SEM 图。由图 6 可以看到样品 1 与样品 7 在表面形貌上存在较大区别。导致电化学性能恶化的原因是样品 7 存在着大量的微裂纹, 而这些微裂纹的存在使得电极材料在循环过程中出现微观结构的破坏。在 LiCoO₂ 循环过程中, 随着锂离子的脱出、嵌入, 晶格会相应的收缩或膨胀而产生晶格应力, 由于表面微裂纹大量存在, 样品 7 很容易受到这种晶格应力的影响而导致颗粒在局部区域内发生破损, 正是这种结构上的不稳定导致了循环容量的急剧衰减, 并且随着循环次数的增加, 这种效应愈趋明显。样品 3 的表面结晶明显要致密得多, 这也从表面形貌上保证了其具有良好的循环性能。



(a), (d) 一样品 1; (b), (e) 一样品 3; (c), (f) 一样品 7

图 6 部分样品的 SEM 图

Fig. 6 SEM images of LiCoO₂ samples

2.3 LiCoO₂ 晶块粒径对其电化学性能的影响

晶块作为反映 LiCoO₂ 微观内在结构的一个参数,采用 X 射线衍射方法测定了其粒径,其结果见表 2。由表 2 并结合前面的分析可知,单纯就 LiCoO₂ 的晶块而言,对其循环性能并无明显影响。样品 3, 5 和 6 的晶块粒径相差不大,但它们的循环性能却有着一定的差别,而样品 4 的晶块粒径虽然较大,但其循环性能要比样品 5 和 6 好,与样品 3 相近。可见,晶块与循环性能之间并无特定的规律。

表 2 LiCoO₂ 晶块粒径

Table 2 Crystallite size of LiCoO₂ samples

样品	晶块粒径/ nm
1	185.3
2	154.5
3	86.2
4	-
5	82.6
6	96.1
7	197.0

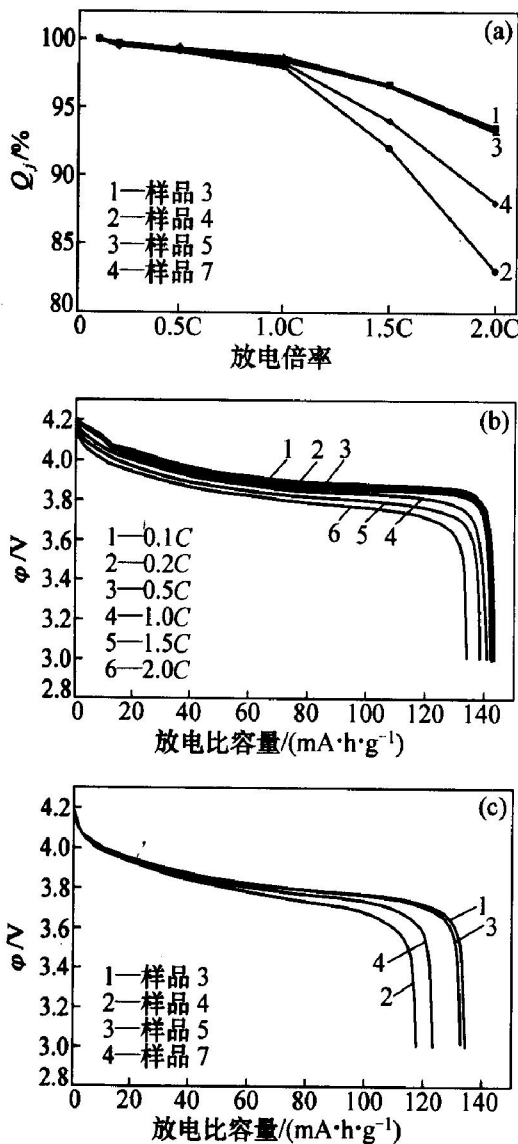
注: 样品 4 的晶块尺寸较大,在实验条件下无法测定。

各样品的速率放电特性如图 7 所示。由图 7(a) 可以看出,在放电倍率低于 1C 时,各样品之间的放电容量并无明显的区别。在用于放电倍率小于 1C 的小型便携式非动力型电源时,这种由于晶块粒径

而带来的速率放电特性的差别非常小。但当应用于动力型电源时,电池的工作条件比较复杂,可能要承受间歇性的大电流脉冲,电极材料在速率放电特性上的差异就会表露出来。由于 LiCoO₂ 样品 3 和样品 5 的晶块均为 85.0 nm 左右,它们的速率放电特性较接近,在放电倍率为 2C 时,其容量仍能保持放电倍率为 0.1C 时容量的 93% 以上; 7 号样品的晶块大小为 197.0 nm,相应地其放电倍率为 2C 时放电容量是放电倍率为 0.1C 时容量的 88%; 而 4 号样品由于其晶块较大,故其放电倍率为 2C 时放电容量只能保持 0.1C 时容量的 83%。由图 7(b) 可以发现,在较高的放电倍率下,电极极化增大,电极过电位有明显增加,导致放电曲线上电位平台斜率下降,并且随着放电倍率的增大,电位平台的斜率增加。由图 7(c) 可见,晶块粒径最大的 4 号样品其放大倍率为 2C 时的放电平台最低,斜率最大,而晶块粒径相近的 3 号和 5 号样品,其放电倍率为 2C 时放电平台最高,且斜率最小。因此,晶块粒径越大的样品,在大电流下其放电曲线的电位平台越低,平台斜率越大。

作为动力型锂离子电池需要的正极材料要求有良好的大电流性能,以满足动力设备的特殊需要。由研究结果可知,为适应这种需求,应制备具有小的微晶尺寸的 LiCoO₂ 产品,而 3 号样品刚好符合这种

要求,同时其具有良好的容量循环稳定性及电压循环稳定性,可以有效地降低单次循环使用成本,可应用于动力型锂离子电池。



(a) 不同晶块大小 LiCoO₂ 的放电倍率与容量的关系;

(b) 一样品 3 在不同倍率下的放电特性曲线;

(c) 不同晶块大小 LiCoO₂ 的 2C 放电特性曲线

图 7 不同晶块大小 LiCoO₂ 的速率放电特性

Fig. 7 Rate performance curves of LiCoO₂ with different crystallite size

3 结论

a. 在所研究范围内, 粒径及比表面积对 LiCoO₂ 电极的初始容量并无明显影响, 但其对 LiCoO₂ 电极的循环稳定性影响较大, 这种影响包括容量循环稳定性与电压循环稳定性。平均粒径过大或过小均对 LiCoO₂ 电极的循环稳定性不利, 在 8 μm 左右可取得最佳值, 但这种影响并不明显; 适宜的粒径分布有助于提高 LiCoO₂ 电极的循环稳定性, 而偏离平均粒径

存在大量的小颗粒或大颗粒都会对电极循环稳定性带来很大的负面影响; 过大的比表面积会使电极循环稳定性急剧下降, 因为微裂纹的存在使得电极材料比表面积增大, 并且在循环过程中容易出现微观结构的破坏, 这种结构上的不稳定导致了循环性能急剧衰减。

b. 随着晶块粒径的减小, LiCoO₂ 材料在大电流下的放电性能得到改善, 放电电位平台提高, 平台斜率变小。3 号样品不仅具有最佳的高倍率性能, 同时又具有良好的容量及电压循环稳定性, 可以有效地降低单次循环使用成本, 可应用于动力型锂离子电池。

参考文献:

- [1] Peng Z S, Wan C R, Jiang C Y. Synthesis by sol-gel process and characterization of LiCoO₂ cathode materials [J]. Journal of Power Sources, 1998, 72(2): 215 - 220.
- [2] Jeong E D, Won M S, Shim Y B. Cathodic properties of a lithium ion secondary battery using LiCoO₂ prepared by a complex formation reaction [J]. Journal of Power Sources, 1998, 70(1): 70 - 77.
- [3] 彭文杰, 李新海, 王云燕, 等. 合成条件对 LiCoO₂ 形貌结构的影响 [J]. 中南大学学报 (自然科学版), 2004, 35(1): 59 - 64.
PENG Wenjie, LI Xinhai, WANG Yunyan, et al. Influence of synthesis conditions on structure and morphology of LiCoO₂ [J]. J Cent South Univ (Natural Science), 2004, 35(1): 59 - 64.
- [4] Garcia B, Farcy J, Pereira-Ramos J P. Electrochemical properties of low temperature crystallized LiCoO₂ [J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(4): 1179 - 1184.
- [5] Junji A, Yoshito G, Yoshino O. Synthesis and structure refinement of LiCoO₂ single crystals [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1998, 141(1): 298 - 302.
- [6] Koichi N, Chie S, Shoji Y. Synthesis and characterization of layer structured solid solutions in the system of LiCoO₂-Li₂MnO₃ [J]. Solid State Ionics, 1999, 117(2): 257 - 263.
- [7] Lundblad A, Bergman B. Synthesis of LiCoO₂ starting from carbonate precursors: I. The reaction mechanisms [J]. Solid State Ionics, 1997, 96(1): 173 - 181.
- [8] Hazama T, Miyabayashi M. Lithium secondary batteries in Japan [J]. Journal of Power Sources, 1995, 54(3): 306 - 309.
- [9] Kang S G, Kang S Y, Ryu K S, et al. Electrochemical and structural properties of HT- LiCoO₂ and LT- LiCoO₂ prepared by the citrate sol-gel method [J]. Solid State Ionics, 1999, 120(1): 155 - 161.
- [10] Shaohorn Y, Hackney S A, Johnson C S, et al. Structural feature of low-temperature LiCoO₂ and acid delithiated products [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1998, 140(1): 116 - 127.
- [11] Wolverton C, Alex Z. Prediction of Li intercalation and battery voltages in layered vs. cubic Li_xCoO₂ [J]. J Electrochem Soc, 1998, 145(7): 2424 - 2431.
- [12] Garcia B, Farcy J, Pereira-Ramos J P, et al. Low-temperature cobalt oxide as rechargeable cathodic material for lithium batteries [J]. Journal of Power Sources, 1995, 54(2): 373 - 377.