

[会议论文]

www.whxb.pku.edu.cn

非化学计量比的 $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$ 正极材料的性能

江卫军¹ 赛喜雅勒图¹ 乌云毕力格¹ 其鲁^{1,2,*} 商士波¹¹ 中信国安盟固利新能源科技有限公司, 北京 102200;² 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)

摘要: 以不同的 $n_{\text{Li}}/n_{\text{Co}}$ 比例合成 LiCoO_2 和非化学计量比的 $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$ ($x=0.02, 0.05$) 正极材料. 采用扫描电子显微镜(SEM)、X射线粉末衍射(XRD)、电感耦合等离子体-原子发射光谱(ICP-AES)、激光粒度分布、BET法和电化学等方法对生成物质进行了晶体结构、元素组成、物理性能和电化学性能等分析. 结果表明, 过量的碳酸锂能改变生成物质的表面形貌、增大粒径、降低比表面积和提高密度. 同时, 过量的Li元素能抑制不利的相转变, 提高物质的结构稳定性, 50次循环的平均衰减率从1.9%降低到1.3%.

关键词: 锂离子二次电池; 正极材料; LiCoO_2 ; 非化学计量比

中图分类号: O646

Performance of Nonstoichiometric $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$ Cathode Materials

JIANG Wei-Jun¹ Sai-Xi-Ya-Le-Tu¹ Wu-Yun-Bi-Li-Ge¹ QI Lu^{1,2,*} SHANG Shi-Bo¹¹CITIC Guoan Mengguli New Engery Technology Co. Ltd., Beijing 102200, P. R. China; ²New Energy Materials and Technology Laboratory, Department of Applied Chemistry, College of Chemical and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China)

Abstract: LiCoO_2 and nonstoichiometric $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$ ($x=0.02, 0.05$) cathode materials were synthesized under various $n_{\text{Li}}/n_{\text{Co}}$ ratio. X-ray Diffraction (XRD), scanning electronic microscope (SEM), inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES), laser particle size distribution, BET and electrochemical analysis were used to characterize the materials. The results showed that excess Li_2CO_3 added could smooth particles' surface, enlarge particles' size, reduce particles' specific surface area and increase materials' density. The results of electrochemical analysis also indicated that excess Li in LiCoO_2 could suppress the disadvantageous crystal phase change, stabilize materials' structure and decrease the average loss ratio to 1.3% from 1.9% during 50 cycles.

Key Words: Lithium-ion secondary batteries; Cathode materials; LiCoO_2 ; Nonstoichiometry

LiCoO_2 虽然存在资源匮乏、价格高、安全隐患较大等缺点, 但鉴于其电化学性能稳定、工艺可靠性高, 依然是目前小型锂离子二次电池中使用的主要正极材料^[1]. LiCoO_2 有着 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型结构的层状化合物, Li 和 Co 交替形成六面体的有序结构. 锂层的 Li^+ 可以局部性地嵌入和脱出. 一般认为, LiCoO_2 本身就有强烈的形成有序结构的倾向, 所以无论合成条件如何, 总能够得到化学计量比的理想结构. 所以

LiCoO_2 因性能稳定而得到广泛的应用. 然而关于 LiCoO_2 的非化学计量及缺陷结构等的研究迄今依然在不断开展, 实际上 LiCoO_2 中仍然不同程度地存在着这种缺陷^[2,3]. 本文以不同的 $n_{\text{Li}}/n_{\text{Co}}$ 比例合成 LiCoO_2 和非化学计量比的 $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$ ($x=0.02, 0.05$) 正极材料, 并从晶体结构、元素组成、物理性能和电化学对不同计量比的物质的物理化学性能和电化学进行比较分析.

*Corresponding author. Email: qilu@pku.edu.cn; Tel: +8610-62751000.

信息产业部电子发展基金(信部运[2006]634号)资助项目

1 实验

1.1 $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$ 的合成

先按一定的化学计量比称取化学纯的 Li_2CO_3 和 Co_3O_4 并均匀混合. 再将混合物放在 $900\text{--}950\text{ }^\circ\text{C}$ 下高温反应 12 h, 然后缓慢冷却到室温, 经过研磨和过 300 目的筛即可得到所需样品.

1.2 XRD 结构

生成物的物相结构分析使用的是日本 Rigaku 公司的 MultiFlex 型 X 射线衍射仪(XRD, 铜靶, 扫描速度 $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, 扫描范围 $10\text{--}90^\circ$).

1.3 化学元素

称取 0.1000 g 样品, 用 1:1 的 HCl 溶液加热溶解, 然后将溶液转移到 100 mL 容量瓶中稀释到刻度. 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.

1.4 物理性能测试

采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-5600LV 型, 日本 JEOL 公司)来观察表面形貌. 粒度分布用英国 MALVERN 公司的 MASTERSIZER 2000 型粒度分布仪进行检测. 参照 GB/T 19077.1 进行测量, 使用水(折射率为 1.330)作为分散剂, 超声波分散后进行粒度检测. 比表面积使用德国 Gemini 2360 V5.00 型比表面测试仪进行检测, 以 BET 方法用液氮吸附进行测试. 粉末的振实密度测试参照 GB/T5162 进行.

1.5 电化学性能

将生成物与导电石墨、乙炔黑、PVDF 按 0.9:0.025:0.025:0.05 的质量比在 NMP 溶液中混合均匀, 涂在铝箔制成正极片后, 在氩气氛手套箱中组装成 CR2032 纽扣电池(负极为金属锂, 隔膜为 UP3025, 电解液为体积比 1:1 的 EC/DEC 和 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 LiPF_6). 采用日本 Bts-2004W 检测仪进行电化学性

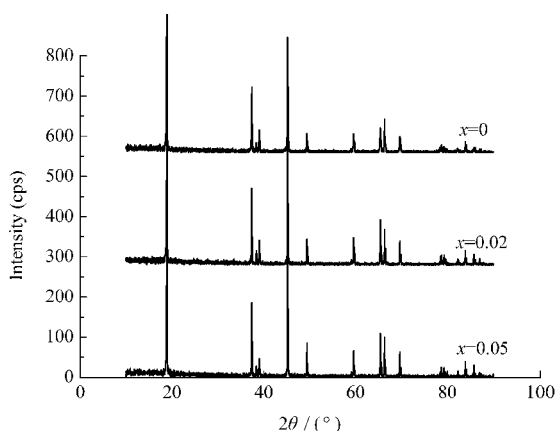


图 1 $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$ 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$

表 1 $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$ 的元素分析结果

Synthesized composition (x)	w(%)		$n_{\text{Li}}/n_{\text{Co}}$
	Li	Co	
0	7.08	60.1	1
0.02	7.15	59.4	1.02
0.05	7.24	59.1	1.04

能分析. 电压范围在 $3.0\text{--}4.3\text{ V}$, 充放电电流密度为 $80.0\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 化学元素分析

化学元素分析结果见表 1. 由表 1 可见, 实际合成的产物中锂的含量与设定的目标基本相符合.

2.2 XRD 结构分析

XRD 分析结果如图 1 所示. 从图中可以看出, 非化学计量比的生成物 $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$ 的 XRD 衍射图谱基本上是一致的, 均属于 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型的层状结构. 图谱中没有因为加入过量的锂而出现氧化锂、碳酸锂等锂化合物的杂质相衍射峰. 据此可以判断, 过量的锂或者进入了晶体结构中, 或者在高温下挥发了.

表 2 是用 PowderX 软件对生成物的多晶衍射数据进行计算得到的晶胞参数. 根据表中的数据, 晶胞参数 c 、 a 均随着锂加入量的增加而增加. 从而晶胞体积也随着锂元素的掺入量而增加. 晶胞参数的变化说明结构出现了细微的变化. 而这些变化主要是加入的过量锂进入晶体结构中导致的. 由此可以判断在过量的锂中至少有一部分已经进入晶体结构中, 形成非整比的缺陷化合物. 晶胞参数 c 、 a 和晶胞体积的增加将有利于锂离子在晶体中迁移和锂离子从晶体脱嵌出来.

2.3 过量 Li 对物理性能的影响

图 2 是生成物的 SEM 照片(放大倍数均为 5000 倍). 由图可以看出, 以过量的 Li 合成 LiCoO_2 能改善生成物的形貌. 随着锂加入量的增加, 颗粒更加光滑平整且均匀, 且团聚现象减少. 同时颗粒粒径也在增大. 可能是在反应过程中稍微过量的碳酸锂熔融(碳酸锂大约在 $720\text{ }^\circ\text{C}$ 熔融^[3]) 在钴酸锂颗粒表面,

表 2 $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$ 的 XRD 分析结果

Synthesized composition (x)	Unit cell parameters (nm)		Unit cell volume $10^3\text{ V (nm}^3\text{)}$
	c	a	
0	1.4039	0.2813	96.21
0.02	1.4045	0.2815	96.39
0.05	1.4047	0.2816	96.46

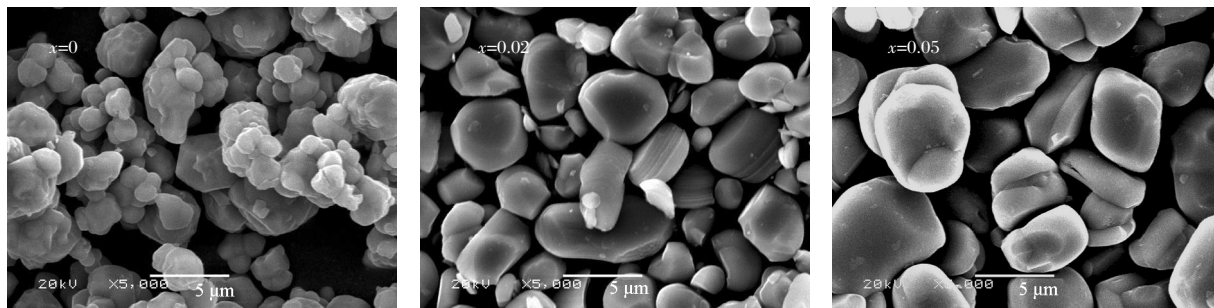


图2 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 的 SEM 照片
Fig.2 SEM images of $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$

从而有利于形成光滑的钴酸锂颗粒。

表 3 列出了生成物的粒度分布、密度、比表面积等主要物理性能数据。生成物的粒度在增大,从 $6 \mu\text{m}$ 增加到了 $9 \mu\text{m}$ 。这和扫描电子显微镜下观察的结果基本是一致的。而以化学计量比合成的物质尽管粒度分布测试结果有 $6 \mu\text{m}$,但从图 2 的 SEM 照片可以看出,该粒径大小是颗粒团聚的结果,而非单个颗粒的粒径大小。实际颗粒大小从图 2 估计大约为 $2\text{--}4 \mu\text{m}$ 。同时,粒径的增大也使得生成物的比表面积从 $0.45 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 降低到了 $0.22 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。加入过量碳酸锂后,生成物的振实密度有很大幅度的提高。化学计量比合成的物质的振实密度只有 $2.41 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,而采用过量碳酸锂合成的物质的振实密度达到了 $2.86 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 以上。该现象的合理解释可以认为过量的碳酸锂起到了助熔剂的作用,有利于多个小晶体熔融在一起,并长大成为一个大颗粒。而晶体颗粒的长大直接导致了振实密度的提高和比表面积的降低。

图 3 是以不同锂含量合成的物质的激光粒度分布比较图。锂含量最高的物质的平均粒径最大, D_{50} 达到了 $9 \mu\text{m}$ 以上。

2.4 过量 Li 对电化学性能的影响

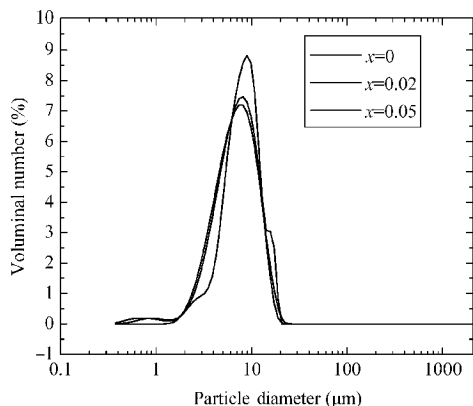


图3 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 的粒度分布图
Fig.3 Particle size distribution of $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$

图 4 是三种生成物的首次充放电曲线。以化学计量比合成的物质的首次充电容量 $161.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,放电容量 $158.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,首次充放电的库仑效率为 97.8% 。以锂过量 $2\%(x=0.02)$ 合成的物质的首次充电容量为 $162 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,放电容量 $159.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,首次充放电的库仑效率 98.1% 。以锂过量 $5\%(x=0.05)$ 合成的物质的首次充电容量为 $163.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,放电容量 $159.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,首次充放电的库仑效率为 97.7% 。从测试结果来看,随着锂含量的增加,生成物的单位质量的放电容量略有增加,但增加幅度不大。根据前面 XRD 的分析,本文认为是以锂过量合成的物质的晶胞参数 c 、 a 和晶胞体积都略有增加,从而有利于锂离子在晶体中迁移和锂离子从晶体脱嵌出来。所以生成物的单位质量的放电容量略有增加。首次充放电的库仑效率差别基本可以忽略。因

表 3 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 的物理性能

Table 3 Physical properties of $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$			
Synthesized composition (x)	$D_{50} / \mu\text{m}$	Specific surface area ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	$\rho_{\text{Tap}} / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
0	6.3	0.45	2.41
0.02	7.2	0.31	2.75
0.05	9.1	0.22	2.86

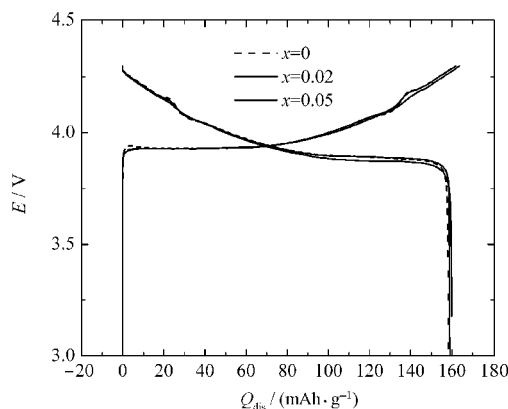
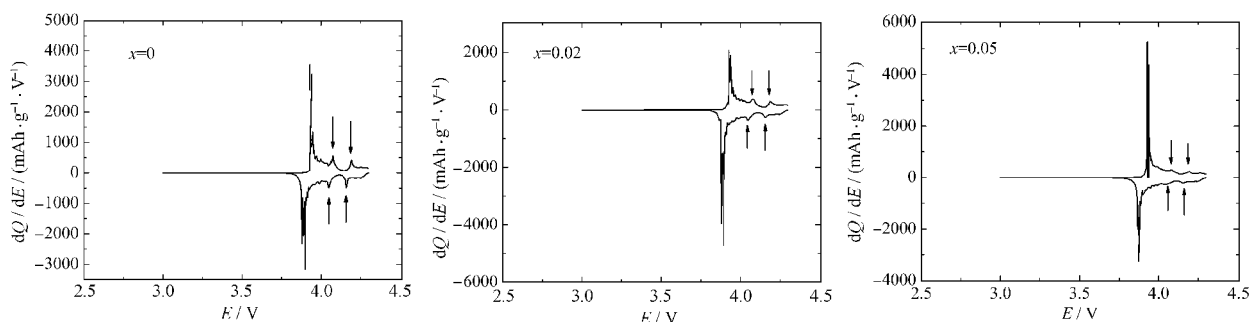


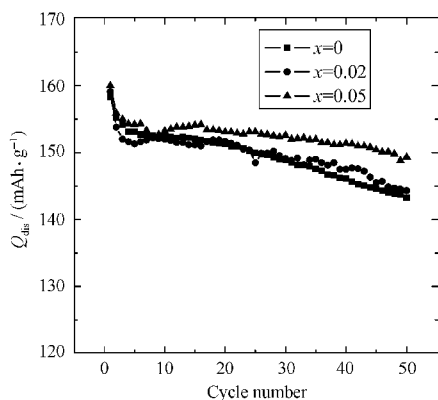
图4 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 的首次充放电曲线
Fig.4 Initial charge and discharge curves of $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$

图 5 $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$ 的差分计时电位图Fig.5 Differential chronopotentiograms of $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$

此,在本研究工作中,过量锂元素的加入可以认为没有显著地影响到生成物的单位质量的放电容量和首次充放电的库仑效率。

图 5 是生成物的差分计时电位图. 化学计量比的 LiCoO_2 在 3.0–4.3 V 的电压范围内进行充放电主要发生三个相转变. 在化学计量比的 LiCoO_2 充放电曲线中, 3.94 V 有一充电主平台, 在 4.07 V 和 4.19 V 各有一小平台^[4]. 而非化学计量比的生成物 $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$ 中, 随着过量锂含量的提高, 在 4.07 V 和 4.19 V 的小平台逐渐消失(如图 5 中的箭头所示). 结合 XRD 的分析结果, 可以认为过量部分的锂元素进入晶体结构中, 形成非整比的缺陷化合物, 抑制了化学计量比的 LiCoO_2 在充放电过程中出现的两个相转变。

图 6 是生成物 $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$ 的放电容量循环曲线. 以化学计量比合成的物质的首次放电容量为 $158.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 50 次循环后容量为 $143.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均衰减率为 1.9‰. 以 $x=0.02$ 合成的物质的首次放电容量为 $159.0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 50 次循环后容量为 $144.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均衰减率为 1.9‰. 以 $x=0.05$ 合成的物质的首次放电容量为 $159.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 50 次循环后容量为 $149.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 平均衰减率为 1.3‰. 可以看

图 6 $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$ 的循环性能Fig.6 Cyclic performances of $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$

出, 以 $x=0.05$ 合成的物质的循环性能比化学计量比的物质有显著的提高. 根据前面的差分计时电位分析结果, 过量的锂进入了晶体结构中, 抑制了化学计量比的 LiCoO_2 在充放电过程中出现的两个相转变. 通常, 在相转变过程中会伴随着能量和体积的变化. 而这些变化会影响到物质的结构稳定性, 从而导致正极材料的循环性能有所下降. 本研究工作表明, 一定比例的过量锂元素能进入晶体结构中, 抑制一些不利的相转变, 提高物质在充放电过程中的结构稳定性, 从而提高物质的循环性能。

3 结论

(1) 加入过量的碳酸锂能使合成的物质的表面形貌更加光滑, 减少颗粒之间的团聚现象, 并且能够增大颗粒的粒径、降低物质的比表面积和提高物质的振实密度。

(2) 以过量的锂合成的 $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$ 的晶胞参数 c 、 a 和晶胞体积由于锂进入晶体结构中都有所增加. 从电化学性能来看, 晶胞参数的增加导致首次放电容量略有增加。

(3) 过量的锂进入了 $\text{Li}_{1+x}\text{CoO}_2$ 的晶体结构中, 抑制不利的相转变, 提高物质在充放电过程中的结构稳定性, 从而将物质 50 次循环的平均衰减率从 1.9‰降低到 1.3‰。

References

- 1 Bi, D. Z. *Lithium Battery Information*, 2007, 102: 8
- 2 Imanishi, N. M.; Fuji, A.; Hirano, Y.; Takeda, M. Inaba, O. *Solid State Ionics*, 2001, 140: 45
- 3 Dean, J. A. *Lange's handbook of chemistry*. Trans. Shang, J. F.; Cao, S. J.; Xin, W. M.; Zheng, F. Y.; Lu, X. M.; Lin, C. Q. Beijing: China Science Press, 1991: 4–65 [兰氏化学手册. 尚久方, 操时杰, 辛无名, 郑飞勇, 陆晓明, 林长青译. 北京: 科学出版社, 1991: 4–65]
- 4 Reimers J. N.; Dahn J. R. *J. Electrochem. Soc.*, 1992: 139(8): 2091