

锂离子电池阴极材料 LiCoO_2 制备方法的研究进展

王 英, 唐仁衡, 肖方明, 卢其云, 彭 能, 李海涛

(广州有色金属研究院, 国家钛及稀有金属粉末冶金工程技术研究中心, 广东 广州 510651)

摘 要: 详述了固相合成法和液相合成法制备 LiCoO_2 的工艺, 并指出了这两类方法各自存在的问题; 在分析影响材料电化学性能因素的基础上, 提出今后的研究方向。

关键词: 锂离子电池; 阴极材料; 钴酸锂; 制备

中图分类号: TM912.9 **文献标识码:** A

锂离子电池具有输出电压高、能量密度大、循环寿命长、无记忆效应等优点, 在移动通讯、移动计算机、移动电器、电动汽车、航空航天、生物医药工程等领域得到广泛应用。在锂离子电池商品化的进程中, 电池阴极材料的发展起着关键性作用。人们一直在不断寻求一种高能活性材料, 旨在大幅度提高电池的能量密度, 但是在相当长的时间里都没有突破性的进展。 LiCoO_2 在电压稳定性、可逆性、放电容量、充放电效率等方面具有优良性能, 并且其生产工艺简单、易于工业化生产, 是目前锂离子电池广泛使用的阴极材料。因为原料资源和价格的因素对其应用起着制约作用, 故对 LiNiO_2 ^[1], LiMn_2O_4 ^[2], LiFeO_2 ^[3] 等新型替代材料的开发成为锂离子电池阴极材料的研究热点。但是这些材料的制备技术还不成熟, 热稳定性和电化学性能有待改善和提高, 要形成规模化生产完全替代 LiCoO_2 , 尚需一定的时间。从国内外来看, LiCoO_2 的制备技术一直在不断改进, 我国生产厂家也采取各种措施, 努力提高产品的质量, 并降低成本, 以扩大在市场上的占有份额。因此, 开发出具有良好电化学活性的高结晶层状结构的 LiCoO_2 仍然具有重要的意义。

1 LiCoO_2 的制备方法

1.1 固相合成法

固相法即反应物进行固相反应, 是合成粉体材料的一种常用方法。在足够高的温度下, 反应物扩散、吸附到反应界面, 在界面上原子或离子进行反应, 形成新物相的核, 然后晶核不断长大。决定固相反应的内在因素是微结构和能量, 如固体物质的组成、化学性质、晶格、缺陷等, 外

收稿日期: 2003-06-24

作者简介: 王英 (1971-), 女, 山西太原人, 工程师, 硕士。

部因素是合成温度和预处理等。

钴酸锂的固相合成是最简单的两种固态反应物相互作用而生成一种固相的反应。合成的工艺流程为:原料→混料→焙烧→研磨→筛分→产品。固相合成法是生产钴酸锂的传统方法,根据合成温度可以分为高温固相合成和低温固相合成两种方法。

1.1.1 高温固相合成法

常见的高温固相合成法见表1。选用不同的锂源和钴源在较高的温度下合成。用该法合成的 LiCoO_2 粉末晶型完整、结晶度高,生成的高温 LiCoO_2 具有典型的层状结构,氧原子按照立方密堆积排列,锂和钴层交替平行分布在氧层两侧,占据八面体空隙。由于固相混合性差,原料的粒度及粒度分布对混合效果有很大的影响^[7],因此要求选用物理性能良好、纯度较高的原料。使用该法得到的产物颗粒比较粗,比表面积小,粒度分布宽,故需要多次研磨和焙烧。但这样会使颗粒形貌不规整,易吸附杂质,易形成团聚,对材料的充放电性能有很大影响。另外,产物的化学组成不易控制,容易使材料微观结构发生变化,直接影响材料的电性能。

表1 典型的高温固相合成 LiCoO_2 的方法^[4~6]

Table 1 Some sorts of typical methods of LiCoO_2 by high temperature solid reaction

序号	钴源	锂源	$n(\text{Li}) : n(\text{Co})$	反应温度 $t/^\circ\text{C}$	反应时间 t/h	焙烧 方式
1	$2\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoO}, \text{Co}_2\text{O}_3, \text{Co}_3\text{O}_4$	Li_2CO_3	1 : 1	900	5	连续热合成
2	$\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	1 : 1	800	8	二次焙烧
3	Co_3O_4	Li_2CO_3	(0.98~1.05) : 1	600~850	2~10	连续

1.1.2 低温固相合成法

这种方法是在反应混合物中加入溶剂,充分研磨,并调成流变态,将其干燥后在较低的温度下煅烧。目前,使用该法得到的产物颗粒大小较均匀,形貌完整,吸附杂质少,但其可逆容量很低,这与它的晶体结构有关。低温 LiCoO_2 与尖晶石结构相近,具有 $\text{Fd}3\text{m}$ 对称,锂层中含钴原子数的6%,这样在充放电过程中,钴离子会阻碍锂离子的可逆脱嵌,大大影响材料的循环性能,故对低温合成的 LiCoO_2 再进行高温短时间处理是非常必要的。

1.1.3 改进的固相合成法

为了解决高、低温固相反应存在的问题,人们采取多种方法改善和促进反应过程。唐志远等^[8]在分散剂乙醇或丙酮中研磨混合锂盐和钴盐,低温处理后,在一定的压力下将混合物压成块,进行高温煅烧。用分散剂提高原料之间混合的均匀性,煅烧前压块可使混合物接触良好。庄吉宗^[9]先将锂钴盐预处理(将锂钴盐分别溶于乙醇溶液,混合搅拌后烘干),再放入密封反应容器中,或直接将锂钴盐放入密封反应容器,通氧 8~10 min,升温至 700~1050 $^\circ\text{C}$,煅烧 25~35 min,再往反应容器内通氧 8~10 min,再煅烧。通氧→升温煅烧,如此重复 4~10 次,时间持续 2~6 h。在整个煅烧过程中转动反应器,使反应器内的反应物翻滚均匀。这些措施改善了固相合成法固有的缺陷,使反应物充分接触,大大缩短了反应时间,对提高产物的均匀性起到一定的促进作用,使产物的电化学活性得到改善。但仍没有解决固体反应物混合均匀性差、界面扩散速度慢、能耗大、颗粒粗等问题,所制备的阴极材料的充放电循环性能也没有从根本上得到

提高。

1.2 液相合成法

与固相相比,液相合成法可以利用生成前驱物,使反应物在液态下进行分子水平上的混合,这样热处理温度低、时间短、产物粒度细,材料的充放电容量可以大幅度提高,但是粉末结晶度不好,特别是液相反应过程中前驱物颗粒形貌很难控制,且易团聚,易吸附杂质,直接影响产物的颗粒形貌及物理性能,最终导致 LiCoO_2 材料的充放电循环性能较差。

1.2.1 溶胶-凝胶法

在液相合成法中,溶胶-凝胶法具有突出的优越性,得到的产物化学成分均匀,铝钴比可以精确控制。近年来,使用溶胶-凝胶法合成 LiCoO_2 的方法很多,各有特色,表 2 列出了一些具体的合成方法。

表 2 几种溶胶-凝胶法合成 LiCoO_2 的具体方法^[16~13]
Table 2 Some sorts of preparative methods of LiCoO_2 by Sol-Gel

序号	原料	溶剂/分散剂	添加剂	反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	干燥温度/ $^{\circ}\text{C}$	分解温度/ $^{\circ}\text{C}$	煅烧温度/ $^{\circ}\text{C}$	首次充电比容量/($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)
1	乙酸盐	水/无	助剂	90~180		400~500	700	160
2	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	水/乙醇	H_2O_2		105	—	800	157.1
3	可溶性盐	水/聚乙烯醇	—	100~200	—	440~460	500~700	140
4	硝酸盐	水/无	聚丙烯酸	70~80	—	300	400~650	—

传统的溶胶-凝胶法需要消耗大量的有机酸,成本较高,不适合大规模工业化生产;即使在表 2 列出的制备方法中,采用的是水溶液体系,成本相对低一些,但仍然需要一定的有机酸(醇),合成过程很难控制,产物性能的重复性比较差,尚需要进一步详细系统的研究,不断改进和完善。

1.2.2 其它液相合成法

根据设计不同的前驱物,出现了许多液相合成 LiCoO_2 的新方法。李阳兴等^[14]使用锂和钴的乙酸盐,加入分散剂聚乙二醇(PEG),经过气流式喷雾干燥,得到混合前驱体,将其在 800°C 下煅烧,得到亚微米级 LiCoO_2 ,其充电比容量为 $148 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,具有优良的电化学活性。S.-T. MYUNG 等^[15]利用乳液干燥法合成 LiCoO_2 ,方法是将硝酸锂和硝酸钴的水溶液混合得到混合水溶液,煤油和非离子活性剂混合得到油溶液,然后将混合水溶液滴加到油溶液中,使其在室温下形成乳液;将乳液滴加到热煤油中,然后在 300°C 下去除残余的油,并在 $600\sim 900^{\circ}\text{C}$ 煅烧,得到 LiCoO_2 ,其首次充电比容量可以达到 $156 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。

Yet-Ming Chiang 等^[16]在搅拌的硝酸钴溶液中加入氢氧化锂溶液,pH 控制在 11,形成前驱物氢氧化亚钴沉淀,将含有氢氧化亚钴的氢氧化锂溶液冷冻干燥,得到均一的氢氧化亚钴和氢氧化锂混合物,在 $400\sim 600^{\circ}\text{C}$ 下煅烧,得到电化学性能良好的粉体。万春荣等^[17]采用硫酸

钴、氨水、乙二胺和氢氧化钠,合成前驱物 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$,将该前驱物和氢氧化锂混合煅烧,在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下得到 LiCoO_2 ,其充电比容量达到 $148.5\text{ mA}\cdot\text{h/g}$. 为了降低原料成本,采用强酸溶解钴片或电解钴板合成钴前驱体化合物,在高温下煅烧前驱化合物与锂盐的混合物,均可以合成电化学性能优良的 LiCoO_2 粉. 何金华等^[18]用强氧化性酸溶解钴片,再加入纯碱合成前驱体碳酸钴,在水溶液中通过搅拌混合碳酸钴和碳酸锂,过滤干燥后焙烧混合物;高虹等^[19]用电解法溶解钴板来制备氯化钴溶液,在该溶液中加入纯碱得到前驱体碱式碳酸钴,洗涤烘干,与碳酸锂混合煅烧.

2 影响 LiCoO_2 材料电化学性能的因素

LiCoO_2 的化学组成、晶体结构、粒径大小、粒度分布、颗粒形貌等直接影响其电化学性能:过量的锂可能进入晶格,导致高压平台消失;晶体结构不完整,不具有层状结构,使锂的脱嵌受到阻碍,降低可逆电容量;颗粒粒径大,比表面积小,粉体的吸附性差,容易造成电池局部短路;粒度分布不均匀,使得电池在充放电过程中,锂离子对晶格尺寸产生的应力不均匀,破坏晶体的微结构,影响电池的循环性能;颗粒形貌不规整、表面不光滑、有杂质吸附、颗粒团聚,都会大大降低材料的充电比容量和充放电循环性能. LiCoO_2 材料的物理性能与原料、混合效果、合成时间、合成温度有着密切的关系,因此选用合理的工艺,严格控制关键环节,对制备出高活性 LiCoO_2 粉体材料是非常重要的.

3 今后的研究方向

固相合成法与液相合成法都存在不足. 在固相合成中,对炉子的设计、改型也可以对合成反应起到一定的促进作用,例如可以选用特制高温炉,在炉膛中增加一个可以旋转的炉管,粉料放入炉管,两端封闭,可通入气体;也可以利用流化床的原理,在盛放反应物的炉膛面上设计空气分布板,使进入床层的气体分布均匀,通过控制气流的喷出速度,使物料颗粒受到激发湍动起来,而且要有一定的阻力,不能使颗粒偏离炉床. 关于炉型设计仅仅是设想而已,有待于进一步考察和论证. 另外,人们对 LiCoO_2 进行掺杂,添加镍、钒或稀土元素,提高材料的比容量和循环性能. 或对 LiCoO_2 表面包覆二氧化硅、氧化铝等,改善材料和电解液之间的恶性相互作用,改善充放电稳定性,提高材料的高温性能,但是这些改进措施存在一定的局限性. 要想从根本上解决钴酸锂的性能,必须深入系统地研究钴酸锂的液相合成工艺,使液相法和高温热处理有机地结合起来,合成具有高结晶层状结构、颗粒大小均匀、颗粒形貌完整、无团聚、无吸附杂质的粉体材料,这样可以大大改善钴酸锂的电化学性能.

参考文献:

- [1] 高虹,翟玉春,翟秀静,等. 锂离子电池阴极材料 Li_xNiO_2 合成[J]. 功能材料,1998,29(5):555-557.
- [2] 刘兴泉,刘培松,陈召勇,等. 锂离子电池正极材料 LiMn_2O_4 的合成及其电化学性能研究[J]. 功能材料,2001,32(2):178-180.
- [3] Tadaaki M, Ryoji K, Yukishige I, *et al.* Synthesis, Structure, and Electrochemical Properties of a New Cathode Material, LiFeO_2 , with a Tunnel Structure[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2002,149(12):A1509-1523.

- [4] 吴国梁, 刘人敏, 杨新河, 等. LiCoO_2 正极材料的制备及其应用研究[J]. 电池, 2000, 30(3): 105—107.
- [5] 李晓干, 仇卫华, 郝广明, 等. 锂离子电池正极材料 LiCoO_2 抗过充性能[J]. 电池, 2002, 32(1): 19—21.
- [6] Nakamura. Process for producing lithium-cobalt oxide[P]. US: 6103213, 2000—08—15.
- [7] 卢寿慈. 粉体加工技术[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999. 302—303.
- [8] 唐志远, 杨冬平, 郭鹤桐, 等. 锂离子电池正极活性材料 LiCoO_2 的三步合成制备新方法[P]. 中国专利: 1241823A, 2000—01—19.
- [9] 庄青宗. 锂钴氧化物制造工艺方法[P]. 中国专利: 1218008A, 1999—06—02.
- [10] 沈十林, 周欣山, 倪瑞澄. 锂二次电池正极材料的液相合成[J]. 电池工业, 2000, 5(4): 156—158.
- [11] 刘兴泉, 李淑华, 何泽珍, 等. 氧化还原溶胶—凝胶法制备 LiCoO_2 [J]. 电池, 2002, 32(5): 258—260.
- [12] 沈十林, 倪瑞澄, 周欣山, 等. 锂离子二次电池材料(钴酸锂)的液相合成工艺[P]. 中国专利: 1280395A, 2001—01—17.
- [13] Sun Y-K, Daeduk R, Centre D. Synthesis of ultrafine LiCoO_2 powders by the sol-gel method[J]. Journal of materials science, 1996, 31: 3617—3621.
- [14] 李阳兴, 姜长印, 万春荣, 等. 喷雾干燥法制备 LiCoO_2 超细粉[J]. 无机材料学报, 1999, 14(4): 657—660.
- [15] Myung S-T, Kumagai N, Kumagai N, *et al.* Preparation and electrochemical characterization of LiCoO_2 by the emulsion drying method[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2000, 30: 1081—1085.
- [16] Chiang Y-M, Iang Y-H, *et al.* Synthesis of LiCoO_2 by Decomposition and Intercalation of Hydroxides[J]. J Electrochem Soc, 1998, 145: 887—891.
- [17] 万春荣, 李阳兴, 姜长印. 基于控制结晶法的高活性锂离子电池正极材料的制备方法[P]. 中国专利: 1085417C, 2002—05—22.
- [18] 何金华, 郑燕山, 钱志挺. 由钴片制备高结晶度钴酸锂的方法[P]. 中国专利: 1368765A, 2002—09—11.
- [19] 高虹, 翟玉春, 翟秀静. 锂离子电池阴极材料 LiCoO_2 的合成[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(增刊1): 185—187.

Development of preparation of cathode material LiCoO_2 used in lithium-ion battery

WANG Ying, TANG Ren-heng, XIAO Fang-ming, LU Qi-yun, PENG Neng, LI Hai-tao
(National Engineering Research Center for P/M of Titanium and Rare Metals, Guangzhou
Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: Technologies of preparation of LiCoO_2 by solid-state synthesis and solution synthesis are described in detail. The problems of these methods are also pointed out. On the basis of analyzing the influence factors of electrochemical performance, research direction in the future is put forward.

Key words: lithium-ion batteries; cathode materials; LiCoO_2 ; preparation