

文章编号:1673-9981(2007)03-0165-04

## 锂离子电池纳米阴极材料的研究进展\*

李 军<sup>1,2</sup>, 黄慧民<sup>1</sup>, 李大光<sup>1</sup>, 赖桂棠<sup>1</sup>, 夏信德<sup>3</sup>

(1. 广东工业大学轻工化工学院, 广东 广州 510006;

2. 广东工业大学机电工程学院博士后流动站, 广东 广州 510006;

3. 广州市鹏辉电池有限公司博士后工作站, 广东 广州 511483)

**摘 要:** 阐述了锂离子电池纳米级阴极材料的特点, 综述了纳米  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  及  $\text{LiFePO}_4$  等阴极材料的制备方法及其性能的研究进展, 分析了纳米技术应用于锂离子电池的优势及存在的问题. 锂离子电池纳米阴极材料的制备方法主要有溶胶-凝胶法、共沉淀法、模板法、喷雾干燥法及水热法等, 展望了其应用前景.

**关键词:** 锂离子电池; 纳米级; 阴极材料; 进展

**中图分类号:** TM912.9

**文献标识码:** A

锂离子电池具有单体电池电压高, 能量密度高, 使用安全、可靠等特点, 被认为是最具有发展潜力的电池之一. 最近 10 年, 在高能电池领域中锂离子电池虽然已取得了巨大的成功, 但消费者仍然期望性能更高的电池. 锂离子电池的性能在很大程度上取决于电池材料的可逆脱/嵌锂容量, 其中阴极材料是阻碍高容量锂离子电池发展的瓶颈, 也是决定电池安全性能的重要因素. 纳米材料具有比表面积大、表面活性高、离子扩散路径短、蠕动性强和塑性高等特点, 将其应用于锂离子电池阴极材料可显著提高脱/嵌锂容量和延长电极的循环使用寿命及改善电极材料与电解质溶液的浸润性. 有关这方面的研究, 各国学者都在积极开展<sup>[1]</sup>.

本文综述了近年来国内外关于  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  及  $\text{LiFePO}_4$  等锂离子电池纳米阴极材料的合成方法及对这些材料的性能的研究进展.

### 1 纳米钴酸锂

目前, 钴酸锂是锂离子电池中最常用的阴极材

料, 其理论比容量为  $274 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ , 但在实际应用中只达到其理论比容量的 50% 左右. 将  $\text{LiCoO}_2$  制备成纳米级的物质是提高其实际比容量的一种行之有效的方法, 并能改善其循环使用性能和高倍率充放电性能. 制备纳米  $\text{LiCoO}_2$  的方法主要有溶胶-凝胶法、共沉淀法、熔盐分散法、喷雾干燥法及低温固相反应法等.

溶胶-凝胶法是制备纳米材料的一种常用方法. 夏熙等人<sup>[2]</sup>以醋酸锂和醋酸钴为原料, 采用溶胶-凝胶法制备出粒径约 30 nm 的球形  $\text{LiCoO}_2$ , 其首次放电比容量为  $133 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ , 且循环性能优异. Sun Y. K. 等人<sup>[3]</sup>用溶胶-凝胶法合成了粒径 30~50 nm 的  $\text{LiCoO}_2$ , 并分析优化了制备工艺参数.

共沉淀法也是制备纳米材料的常用方法之一. Chen 等人<sup>[4]</sup>以  $\text{LiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的乙醇溶液为原料, 以 KOH 的乙醇溶液为沉淀剂, 通过控制反应器的流体力学条件, 可得到黑色沉淀物. 将此沉淀物经离心分离、干燥、研磨后得到前驱体. 前驱体再经低温煅烧和洗涤后, 即可得到粒径 20~100 nm 的  $\text{LiCoO}_2$ . 该材料具有良好的电化学

收稿日期: 2007-03-08

\* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20672023); 番禺区科技计划项目(2006-Z-10-1)

作者简介: 李军(1975-), 男, 湖南邵阳人, 讲师, 博士.

性能,特别是高倍率充放电性能优越,在 50C 的放电倍率下,放电比容量可达到  $100 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。

另外,制备纳米  $\text{LiCoO}_2$  的方法还有模板法、喷雾干燥法及低温固相反应法等。Zhou Y. K. 等人<sup>[5]</sup>在含有醋酸锂和醋酸钴的溶胶-凝胶溶液中用氧化铝模板制备了纳米  $\text{LiCoO}_2$  线。LI Y. X. 等人<sup>[6]</sup>按比例将乙酸锂和乙酸钴及一定量的聚乙二醇配成  $0.05 \sim 0.1 \text{ mol/L}$  的溶液,用气流式喷雾干燥器干燥,得到的粉末在  $800^\circ\text{C}$  煅烧 4 h,可制得粒径几百纳米的  $\text{LiCoO}_2$  粉末。该方法工艺简单,易于工业化生产。

## 2 纳米锂锰氧化物

锂锰氧化物阴极材料主要包括尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  和层状  $\text{LiMnO}_2$ 。锂锰氧化物阴极材料具有原料来源丰富、价格便宜、无毒等优点,其缺点是容量较低、循环性能较差,特别是高温性能差。将锂锰氧化物阴极材料纳米化可以改善其循环性能,抑制材料在电化学过程中的不可逆相转变,减少材料在电化学过程中的容量衰减。纳米锂锰氧化物的制备方法主要有溶胶-凝胶法、共沉淀法、水热法及模板法等。

溶胶-凝胶法是制备纳米锂锰氧化物的常用方法,根据溶胶的制备和凝胶化过程的不同,有多种具体的实施方法。俞泽民等人<sup>[7]</sup>以硝酸锂和硝酸锰为原料,以柠檬酸为络合剂,通过调节溶液的 pH 得到前驱体,在一定温度下将前驱体焙烧得到平均粒径约 30 nm 的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,测试结果表明,该材料具有良好的电化学性能。Hwang B. J. 等人<sup>[8]</sup>采用溶胶-凝胶法制备了纳米尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 。以柠檬酸为络合剂,用氨水调节 pH,在  $100^\circ\text{C}$  干燥 10 h,得到前驱体,将前驱体在  $300^\circ\text{C}$  下加热 6 h 预分解,然后将预分解的产物研磨,再在一定温度下焙烧便得到晶型完整的纳米  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 。Hon Y. M. 等人<sup>[9]</sup>以乙酸锂和乙酸锰的乙醇溶液为原料,与酒石酸混合得到凝胶。将凝胶加热、干燥得到前驱体,在一定温度下将前驱体热分解便可得到粒径约 21 nm 的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粉末,该材料具有较高的充放电比容量和良好的循环性能。

卫敏等人<sup>[10]</sup>以硝酸锂和醋酸锰为原料,按一定比例将其配制成混合溶液置于反应器中,在此溶液中加入聚乙二醇,以碳酸铵为沉淀剂,将沉淀产物加

热、干燥,在一定温度下煅烧,即可得到纳米级的尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  颗粒,但其电化学性能不是很理想。

模板法也是合成纳米材料的一种有效方法,用该方法制备的纳米  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  结构规整,易于锂离子的脱嵌。Nishizawa 等人<sup>[11]</sup>以附着在铂基底上的纳米级多孔铝箔为模板,以  $\text{LiNO}_3$  和  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  为原料,在  $500^\circ\text{C}$  下加热将铝箔熔掉,再在  $800^\circ\text{C}$  下焙烧 24 h,便可在铂基上得到直径约 200 nm,壁厚 50 nm 的尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  纳米管。该材料的首次放电比容量为  $133.8 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ,循环 10 次后放电比容量在  $125 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$  以上,电化学性能良好。

## 3 纳米磷酸铁锂

磷酸铁锂是一种非常有前途的锂离子电池阴极材料,是近年来的研究热点。它的主要缺点是导电率低和离子扩散性能差,但添加导电剂可解决导电率低的问题,而制备小粒径的  $\text{LiFePO}_4$  是改善其离子扩散性能的有效方法。

Deptula 等人<sup>[12]</sup>以硝酸铁、磷酸和氢氧化锂为原料,以抗坏血酸为螯合剂,采用溶胶-凝胶法制备了掺杂金属阳离子的纳米  $\text{LiFePO}_4$ ,测试结果表明,该材料具有良好的电化学性能。Prosini 等人<sup>[13]</sup>以  $\text{NH}_4\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  为原料,以  $\text{H}_2\text{O}_2$  为氧化剂,用共沉淀法得到磷酸铁沉淀,将此沉淀物用 LiI 还原,得到无定型的  $\text{LiFePO}_4$ ,再对其进行热处理便可得到密度高的球形  $\text{LiFePO}_4$ 。该材料在以  $17 \text{ mA/g}$  电流密度放电的条件下,比容量达到  $155 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ;以 0.1C 放电,循环 700 次后比容量仍有  $124 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ;以 1C 放电,循环 700 次后比容量仍保持在  $114 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。杨书廷等人<sup>[14]</sup>采用 PAM 模板法制备了粒径 30~50 nm 的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  复合阴极材料。该材料以  $0.1 \text{ mA/cm}^2$  电流密度放电时比容量为  $120 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ,且循环稳定性好。庄大高等人<sup>[15]</sup>以  $\text{FeSO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$  和  $\text{LiOH}$  为原料,采用水热法合成了纯度高的纳米  $\text{LiFePO}_4$ ,经聚丙烯裂解碳包覆处理后,以 0.05C 充放电时其可逆比容量达到  $163 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ,以 0.5C 充放电时可逆比容量仍有  $144 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。杨威等人<sup>[16]</sup>以共沉淀法制备了单一的棒状橄榄石型  $\text{LiFePO}_4$  阴极材料,在以  $0.2 \text{ mA/cm}^2$  的电流密度放电时,首次放电比容量达到  $142.3 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ,循环充放电 20 次后,其放电

比容量为  $129.7 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。Jaewon Lee 等人<sup>[17]</sup>采用超临界和亚临界的方法,通过控制温度和 pH,制备了粒径约 100 nm 的  $\text{LiFePO}_4$  粉末,经 XRD 和 TGA 等测试,发现该材料的结晶形态良好,0.1C 放电比容量约  $140 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ,1C 放电比容量约  $105 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。

## 4 结 语

阴极材料的电化学性能不佳是阻碍锂离子电池发展的瓶颈,将阴极材料纳微米化是提高锂离子电池阴极材料电化学性能的重要途径。纳微米化的阴极材料不仅可以减小极化、增大充放电电流密度、提高电池的充放电容量和延长电池的循环使用寿命,还可以提高产品的性价比,相关研究已取得了可喜的进展。如果能进一步简化制备工艺,解决颗粒的团聚问题及降低生产成本,将有助于加快纳米阴极材料的工业化应用进程。

### 参考文献:

- [1] 李泓,李晶泽,师丽红,等.锂离子电池纳米材料研究[J].电化学,2000,6(2):131-145.
- [2] 夏熙,努丽燕娜,郭开祥.溶胶-凝胶法制备纳米  $\text{LiCoO}_2$  [J].应用化学,1999,16(4):66-69.
- [3] SUN Y K, OH I H, HONG S A. Synthesis of ultrafine  $\text{LiCoO}_2$  powders by the sol-gel method[J]. Journal of Materials Science, 1996,31(3):3617-3621.
- [4] CHEN H L, QIU X P, ZHU W T, et al. Synthesis and high rate properties of nanoparticles lithium cobalt oxides as the cathode material for lithium-ion battery[J]. Electrochemical Communications, 2002(4):488-491.
- [5] ZHOU Y K, SHEN C M, LI H L. Synthesis of high ordered  $\text{LiCoO}_2$  nanowire arrays by AAO template[J]. Solid State Ionics, 2002,146:81-86.
- [6] LI Y X, WAN C R, WU Y P, et al. Synthesis and characterization of ultrafine  $\text{LiCoO}_2$  powders by a spray-drying method[J]. Journal of Power Sources, 2000,85:294-298.
- [7] 俞泽民,岳红彦,郭英奎,等.纳米  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的制备[J].矿冶工程,2004,25(4):72-74.
- [8] HWANG B J, SANTHANAM R, LIU D G. Characterization of nanoparticles of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  synthesized by citric acid sol-gel method[J]. Journal of Power Sources, 2001,97-98:433-446.
- [9] HON Y M, LIN S P, FUNG K Z, et al. Synthesis and characterization of nano- $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  powder by tartaric acid gel progress[J]. Journal of European Ceramic Society, 2002,22:653-660.
- [10] 卫敏,张杰,杨文胜,等.纳米尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的制备与电化学性能表征[J].无机材料学报,2002,18(7):713-717.
- [11] NISHIZAWA M, MUKAI K, KUWABATA S, et al. Template synthesis of polypyrrole-coated spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanotubes and their properties as cathode active materials for lithium batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997,144(6):1923-1927.
- [12] DEPTULA A, OLCZAK T, LADA W, et al. Preparation of calcium phosphate coatings by complex sol-gel process bioceramics[C]//Proceedings of 17th International Ceramics Congress. Japan:[s. n.],2002:119.
- [13] PROSINI P P, CAREWSKA M, SCACCIA S, et al. Long-term cyclability of nanostructured  $\text{LiFePO}_4$  [J]. Electrochimica Acta, 2003,48:4205-4211.
- [14] 杨书廷,赵娜红,尹艳红,等. PAM 软模板法合成  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  纳米共生物[J].电池,2005,35(4):363-365.
- [15] 庄大高,赵新兵,曹高劲,等.水热法合成  $\text{LiFePO}_4$  的形貌和反应机理[J].中国有色金属学报,2005,15(12):2034-2039.
- [16] 杨威,曹传堂,曹传宝.共沉淀法制备锂离子电池正极材料  $\text{LiFePO}_4$  及其性能研究[J].材料工程,2005(6):36-40.
- [17] LEE J, AMYN S T. Synthesis of  $\text{LiFePO}_4$  micro and nanoparticles in supercritical water[J]. Materials Letters, 2006,60:2105-2109.

## Research progress of nano-scale cathode materials in lithium ion battery

LI Jun<sup>1,2</sup>, HUANG Hui-min<sup>1</sup>, LI Da-guang<sup>1</sup>, LAI Gui-tang<sup>1</sup>, XIA Xin-de<sup>3</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. School of Mechanical and Electrical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006 China; 3. Post-doctor Work Station, Guangzhou Great Power Battery Co., Ltd., Guangzhou 511483, China)

**Abstract:** The characteristics of nano-scale cathode materials in lithium ion battery were elaborated. Pro-

gress of these materials applied in lithium ion battery were summarized during recent years, including nanometer  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{LiFePO}_4$ . Advantages and disadvantages of nanotechnology applied in lithium ion battery cathode materials were analyzed. The preparation methods of nanometer cathode material were the sol-gel method, the co-precipitation method, the template method, the water thermal process and so on. Prospects of nano-scale cathode materials were predicted.

**Key words:** lithium ion battery; nano-scale; cathode material; progress