

[文章编号] 1004-0609(2002)05-0915-05

锂离子电池正极材料的组合化学设计及相变机理^①

熊 奇, 刘素琴, 王红霞, 李志光, 黄可龙

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

[摘 要] 将组合化学应用于功能电极材料开发, 设计出锂离子电池正极材料三角形分子库。采用空间标码、高温固相平行合成法, 以锂、钴、锰、镍 4 种元素的化合物为原料, 合成了锂离子二次电池的正极材料。以所测材料的充放电性能为筛选指标, 成功地确定了电化学性能优良、组成构型一定的正极材料。实验中发现正极材料中因钴、镍、锰的配比不同而产生的相变现象, 最后还讨论了材料的相变机理。

[关键词] 分子库; 锂离子二次电池; 平行合成

[中图分类号] TM 912.9

[文献标识码] A

锂离子电池由于高容量、高能量密度备受人们重视^[1~4], 开发新的正极材料是锂离子电池的研究中关键部分。目前锂离子电池正极材料一般多采用传统合成方法合成, 即“炒菜式”法。由于锂钴氧化物价格昂贵, 锂镍氧化物容易分解、稳定性差, 所以开发具有层状结构的锂锰氧化物成为当前科研人员的研究热点^[5~7], 但材料很难采用高温固相法合成, 通常采用离子交换法制得。本文作者应用组合化学方法^[8, 9]和材料高温固相平行合成的方法, 建立了一个由 66 种化合物组成的锂离子电池正极材料的三角形分子库(如图 1 所示), 并且对分子库中所有材料的电化学特性进行了实验研究。此外, 作者还发现锂锰氧化物复合物掺杂钴时, 合成的正极材料 $\text{Li}_t\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$), 当 $0 \leq x \leq 0.1$ 时, 所得正极材料具有尖晶石型的隧道结构; 当 $0.2 \leq x \leq 1$ 时, 所得正极材料具有正方晶系的层状结构。这种由于掺杂量所引起的相变行为, 迄今未见类似报道。

1 分子库设计原理以及实验

如图 1 所示, 该图为锂离子电池正极材料三角形分子库, 三角形的 3 个顶点分别代表 3 种纯的正极材料, 即 Li_tCoO_2 、 Li_tMnO_2 和 Li_tNiO_2 。该材料库的化学通式为: $\text{Li}_t\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ ($0.5 \leq t \leq 1.2$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, $x + y + z = 1$)。以 Li_tCoO_2 为例, Li_tCoO_2 所对底边上的化合物中不含有钴元素, 即 x 值为零, 每次向顶点靠近一步, x 值就增加

0.1。以图中所指化合物 $\text{Li}_t\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ 为例, 化学式中 x 、 y 、 z 数值确定方法如下: 以 Li_tCoO_2 所对底边为起点, 其数值为零, 沿着指向 Li_tCoO_2 所在顶点的方向, 数到该化合物所在直线, 即第 4 条直线, $x = 0.3$ 。依次类推, $y = 0.3$, $z = 0.4$ 。

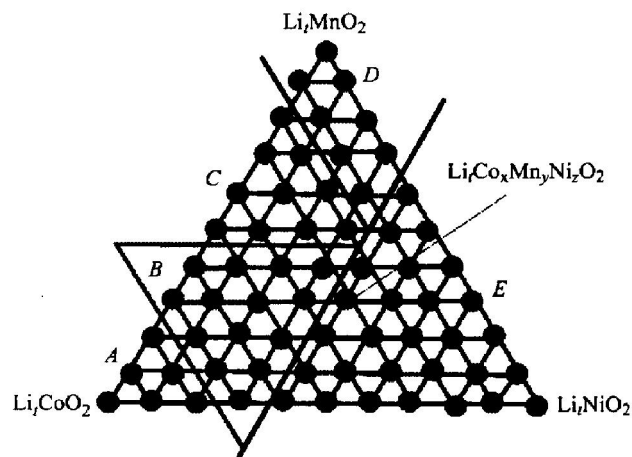


图 1 锂离子电池正极材料分子库比容量分区图

Fig. 1 Partition of 66-member cathode materials library

按照图 1 中三角形分子库所设计的化学计量式进行配比称量, 然后加入一定量的溶剂混合均匀, 于 120~950 °C 的空气中进行热处理, 制得了一系列锂离子电池正极材料。对合成后的材料进行了密度测定和 XRD 分析; 用原子吸收光谱(AAS)测定了锂元素的含量, 用容量法和电位滴定法测定了钴、锰、镍 3 种元素的含量; 用程控测试仪测试了材料的电化学性能。将正极粉末、乙炔黑、聚四氟

① [基金项目] 国家教育部自然科学基金资助项目(99091)

[收稿日期] 2002-01-29; [修订日期] 2002-05-10

[作者简介] 熊 奇(1970-), 男, 硕士研究生。

乙烯按一定质量比混合后,在真空条件下干燥,然后在适当的压力下,将正极材料压在镍网上,制成厚度为0.5 mm的正极片。以金属锂片为负极,在充有氩气的手套箱中装成电池。将1 mol/L的 LiPF_6 溶解在1:1的EC和DMC的混合液中制得电解液。在充放电试验中,充放电电压在3.0~4.3 V (Li^+/Li)之间,充放电电流密度为0.5 mA/cm²。

2 结果与讨论

2.1 分子库的筛选和电化学性能

检测筛选出性能优良的先导化合物是组合化学重要部分,实验中通常以材料的比容量和循环寿命作研究对象。我们采用计算机程序控制的恒电流测试仪测试自制电池的充放电性能,以15次循环寿命测试为基准,对电池首次充放电比容量和第15次充放电比容量进行检测筛选。

根据所测材料充放电比容量的高低、充放电曲线的形状,将锂离子电池正极材料分子库分为A、B、C、D和E等5个区间(分区见图1),每个区间材料的充放电比容量如表1所示。

从表1中可看出:A区所有材料的比容量都大于125 mAh/g,循环性能最好,充放电15次后比容量损失不到10%;B区所有材料的比容量在120~100 mAh/g之间,C区所有材料的比容量在100~80 mAh/g之间,D区所有材料的比容量在90~70 mAh/g之间。虽然B、C、D区材料的比容量与A区相似,但是放电曲线的形状不同(见图2),B、C、D区材料的循环性能相当,充放电15次后比容量损失为10%左右。E区所有材料的比容量在60 mAh/g以下,是5个区中最小的,循环性能也是最差的。从图1中可见,E区所有材料的比容量之所以低的原因可能是含镍量较高。用通式 $\text{Li}_t\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ 中 z 值表示的话, $z \geq 0.4$ 。从所测数据来看, z 值越大,材料的比容量就越小,当 $z \geq 0.9$ 时,其比容量小于10 mAh/g。这种情况与我们所看到的文献报道基本吻合^[10~12]。通常合成锂镍氧化物或锂镍氧化物掺杂材料都必须在氧气气氛中进行,而且工艺很复杂,如果在空气气氛中进行,很难得到电化学活性高的材料。制备工艺简单时,很难制得符合 $n(\text{Li})/n(\text{Ni})$ 比要求的材料,而在空气中煅烧时很难将 Ni^{2+} 氧化成 Ni^{3+} ,这可能是E区所有材料比容量小的根本原因。

表1 不同区间内正极材料充放电比容量表

Table 1 Charge or discharge specific capacity of sample in different partition

Partition	Charge or discharge specific capacity/(mAh·g ⁻¹)			
	1st charge	1st discharge	15th charge	15th discharge
A	150	≥ 135	150~140	135~125
B	150	≥ 120	140~130	120~100
C	150	≥ 100	120~100	100~80
D	135	~100	~110	90~70
E	100	≤ 60	-	-

除了上述现象外,我们还发现材料比容量的高低与钴含量有密切关系,钴量越高,比容量越高。当通式中 $x \geq 0.8$ 时,不论是掺锰还是掺镍,其首次放电比容量都在130 mAh/g以上,且循环性能较好。随着锰镍元素的增加,材料的放电比容量不断下降,其中 x 每减小0.1,材料的放电比容量就下降10 mAh/g,当 x 下降到0.4后,材料的放电比容量在90~80 mAh/g。由此可以得出一个材料的放电比容量与钴含量之间关系的半经验公式:

$$c = 145 - 10(1 - x) \quad (0.4 \leq x \leq 1)$$

式中 c 代表材料的放电比容量, x 代表通式中的钴含量。

2.2 正极材料的结构和相变现象

图2所示为分子库不同区间内材料 $\text{Li}_t\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ ($0.5 \leq t \leq 1.2$, $x + y + z = 1$, $0 \leq x, y, z \leq 1$)的放电特性曲线。图2(a)所示为区间A、B、C、E内某种材料的放电特性曲线;图2(b)所示为区间D内不同 y 值材料的放电特性曲线。两图共同的特点是放电电压平台都很高,半容量工作电压在3.50 V以上;不同之处是图2(a)中4条放电曲线只有一个放电平台,说明这些材料具有层状结构,因为它们的放电曲线与纯 LiCoO_2 、 LiNiO_2 放电曲线类似,图3所示的XRD衍射谱图也可证实;图2(b)中放电曲线有2个放电平台,一个在4.05 V,另一个在3.95 V,这种类型的放电曲线与尖晶石型 $\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_2$ 放电曲线完全一致,说明区间D内的材料具有尖晶石型结构^[13,14]。由此我们发现当材料中Mn的 y 值大于0.8时,区间D与C、E内和材料之间存在相变问题,其根本原因是材料所含钴、镍、锰这3种金属元素的配比不同,目前在国内外还从未见到有关这种现象的研究报道。

3 相变机理的探讨

3.1 X射线物相分析

由于区间E内材料的电化学性能较差,所以

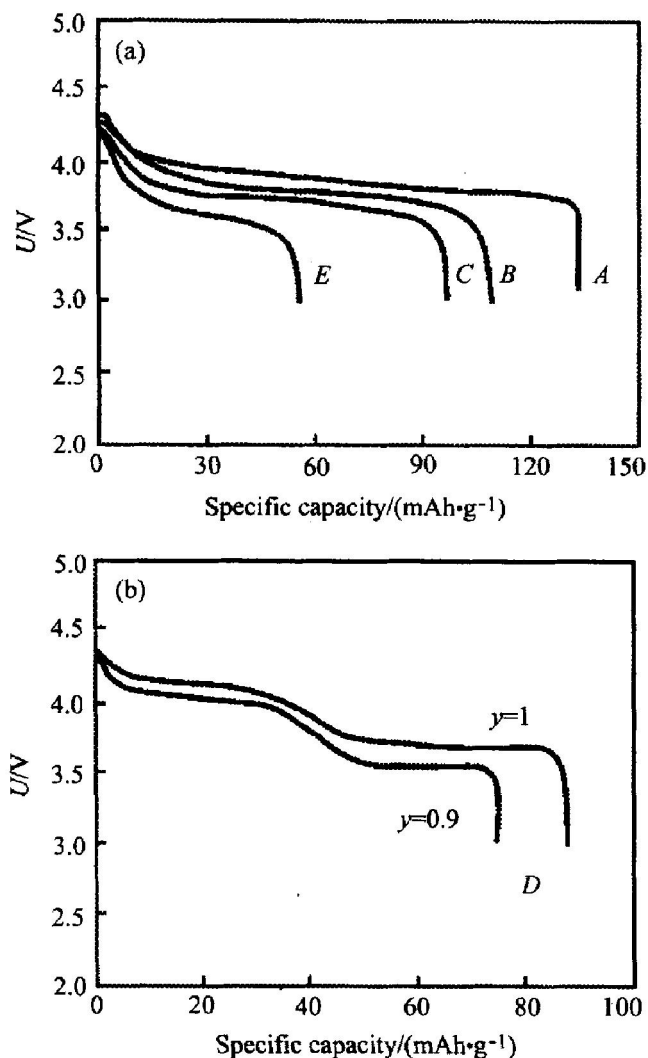


图 2 分子库不同区间内材料的放电特性曲线

Fig. 2 Discharge curves of different materials in library

我们只对区间 A、B、C、D 内的材料进行研究和表征。为了证实相变的存在,我们以 LiCoO_2 、 $\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_2$ 所在边为研究对象,对 $x = 0, 0.1, 0.2, 0.5, 0.9$ 和 1.0 等 6 种材料进行了 XRD 分析。下面的测试都是以此为基础进行的。

从图 3 中可看出,当 x 为 0 和 0.1 时,即纯锂锰氧化物和掺杂钴量为 0.1 的锂锰氧化物,其 XRD 衍射图谱与 $x \geq 0.2$ 的图谱不同,主要区别是特征峰的个数和特征峰位置、强度不同。尖晶石型锂锰氧化物的特征峰通常有 9 个,分别为 (111), (311), (222), (400), (331), (511), (440), (530), (444); 而层状结构锂钴氧化物的特征峰有 11 个,其中有 6 个特征峰的位置与锂锰氧的相近,其它 5 个是锂锰氧所不具有的。这在一定程度上表明,这些材料在结构上有着某种程度的联系。掺杂钴量为 0.1 的锂锰氧化物仍具有尖晶石型结构,得到的是无杂相的均一产物。而 x 为 0.2 时,产物的图谱发

生了质的变化,虽然有几个特征峰与尖晶石的相近,但是该谱图中已明显出现层状结构的 (101)、(006)、(107)、(108)、(0, 1, 11) 等 5 个特征峰,说明这种材料是层状结构,不是尖晶石型结构。图中的实心点是杂相峰,其具体成分有待进一步分析确定。随着 x 的增加,层状结构越来越清晰,杂相峰越来越少。当 x 为 0.9 时, (012) 峰已非常明显,

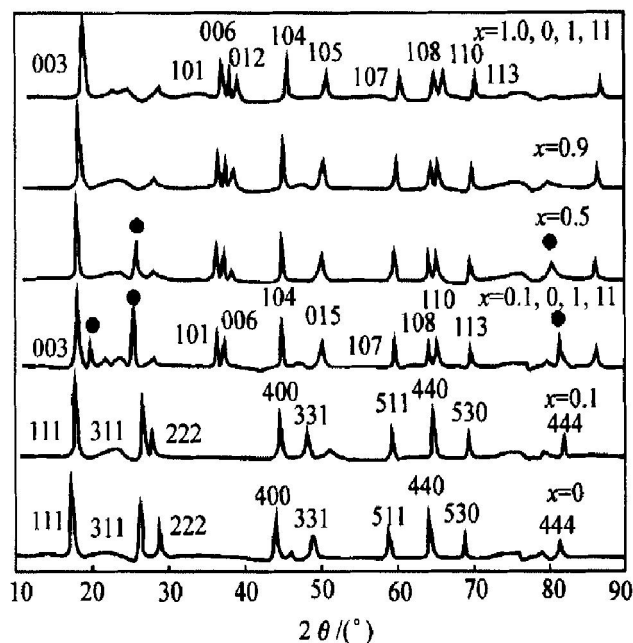


图 3 不同钴含量材料的 XRD 谱

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of different cobalt contents

而且谱图与纯锂钴氧化物的谱图基本一致,无多余杂相衍射峰出现。将图中晶面 (003) 与 (111) 与标准谱图对照,不难发现, (003) 与 (111) 指的是同一晶面,只是在不同晶胞中命名不同而已。从上述情况来看, x 处于 0.1~0.2 之间时,必定存在明显相变问题,随着钴量 x 增加晶体由尖晶石型向层状结构转变。按照钴量依次减少,锰量依次增加顺序,我们认为,该过程发生了如下的相变转换:

六方晶系(层状结构) $\rightarrow$ 单斜晶系(层状结构) $\rightarrow$ 正交晶系(层状结构) $\rightarrow$ 四方晶系(变形尖晶石型隧道结构) $\rightarrow$ 简单立方晶系(正尖晶石型隧道结构)

我们知道,纯 LiMnO_2 是具有岩盐结构的正方晶系,空间群为 Pmnm 。锂离子和锰离子交替呈之字形无序排列在氧负离子立方密堆积中,而且 LiMnO_2 中的分层并不与密堆积氧平面平行。其结构与 $\gamma\text{-MnOOH}$ 类似, Mn^{3+} 离子的 Jahn-Teller 效应妨碍了其形成理想立方密堆积的结构。因此,利用常规高温固相法合成很难合成具有层状结构的纯 LiMnO_2 ,即使合成后其可逆容量低,循环性能极

差,只能作为一次电池材料使用。

3.2 密度分析

为了进一步确认晶体结构,我们采用了密度测定分析的方法,对锂离子电池正极材料三角形分子库中 LiCoO_2 、 $\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_2$ 所在边的材料(共有 11 种化合物)进行了密度测定。测试结果表明, x 值在 0.1~0.2 之间时,密度发生了明显的突变。当 $x = 0.1$ 时,其密度为 4.486 g/cm^3 ;而当 $x = 0.2$ 时,该材料的密度只有 4.245 g/cm^3 。这一现象与观察到的放电曲线结果一致,它们对应的结构分别是尖晶石型的隧道结构和正方晶系的层状结构,从而进一步确认了相变的存在。

3.3 材料相变机理

从晶体所属空间群来看,随着钴含量的减少,锰含量的增加,其空间对称性在不断下降,其根本原因是 Mn^{3+} 取代了 Co^{3+} 。不管是 Li^+ 还是 Mn^{3+} 、 Co^{3+} ,它们都是填充在氧离子密堆积的空隙中,而晶体结构主要由 Mn^{3+} 、 Co^{3+} 离子来决定,且与 Mn^{3+} 、 Co^{3+} 离子多少有关。根据 Bruce 等^[13~15] 的最新报道,如果要生成 R3m 型层状结构的 LiMO_2 , M^{3+} 和 Li^+ 的离子半径比一定要小于 0.9, $r_{\text{Mn}^{3+}}/r_{\text{Li}^+} = 0.85$, $r_{\text{Co}^{3+}}/r_{\text{Li}^+} = 0.72$,所以层状 LiCoO_2 易制得,而层状 LiMnO_2 难制,这是用量子化学计算得到的结论。

另外, Mn^{3+} 、 Co^{3+} 离子都填充在八面体空隙里,其最外层特征电子为: $\text{Mn}^{3+}(\text{d}^4)$, $\text{Co}^{3+}(\text{d}^6)$ 。 $\text{Mn}^{3+}(\text{d}^4)$ 处于高自旋状态,易发生 Jahn-Teller 效应。d 轨道易发生能级分裂而成为 T_{2g} 和 e_g 轨道, T_{2g} 轨道上有 3 个电子, e_g 轨道上只有 1 个电子,易在外场的作用下产生 Jahn-Teller 效应,使得原来 6 根等长 Mn—O 变得参差不齐,从而导致正八面体场发生畸变,以致晶体对称性下降,最终晶型发生转变。而 $\text{Co}^{3+}(\text{d}^6)$ 具有抗磁性,难受外场影响,一般不发生 Jahn-Teller 效应。当掺锰量少时,钴量相对较多,Co—O 的键长比 Mn—O 要短,键能也比 Mn—O 要大,从而抑制了 Mn^{3+} 离子产生 Jahn-Teller 效应,使得晶体对称性未受到破坏,仍然维持理想层状结构,这就是分子库中 A 区情况。当相邻 Co、Mn 间达到一定距离时, Mn^{3+} 离子的单电子 e_g 轨道与 Co^{3+} 离子的 e_g 空轨道发生重叠,该电子受到激发时,可以跃迁到 Co^{3+} 离子 e_g 空轨道上,从而增加了材料的导电性能,循环性能也得到提

高。随着钴量减少,锰量的增加, Mn^{3+} 离子的 Jahn-Teller 效应逐渐明显。在 Mn^{3+} 离子集中区域,这种效应使得氧原子层平面发生错位,晶体对称性下降,晶胞参数 a 变大。这时晶体由六方晶体(R3m)向单斜晶体(C2/m)转变。随着锰量进一步增加, Mn^{3+} 离子的 Jahn-Teller 效应不仅使得氧原子层平面发生错位,而且 6 根不等长 Mn—O 会使得氧原子层平面隆起,就像水波一样,这时晶体对称性也随之下落,于是晶体结构由单斜晶体(C2/m)向正方晶体(Pmnm)转变。这 3 种晶型虽然空间群和对称性不同,但是他们都具有层状结构,这可以说明在高温固相合成时, Co^{3+} 离子能够很好地维持层状结构的稳定性,如果没有掺杂 Co^{3+} 离子,就不能生成循环性能良好层状结构的 LiMnO_2 。

当锰量继续增加时, Co^{3+} 离子已不能维持层状结构,于是原来的层状结构就转变为隧道结构,即层状结构的正方晶体(Pmnm) $\rightarrow$ 隧道结构的四方尖晶石(I4/m) $\rightarrow$ 隧道结构的正尖晶石(Fd3m)。整个相变过程的理论分析与实验现象基本吻合。

[REFERENCES]

- [1] Terada N, Yanagi T, Arai S, et al. Development of lithium batteries for energy storage and EV applications [J]. J Power Sources, 2001, 100: 80–90.
- [2] Kim J, Fulmer P, Manthiram A. Synthesis of LiCoO_2 cathodes by an oxidation reaction in solution and their electrochemical properties [J]. Mater Res Bull, 1999, 34 (4): 571–574.
- [3] Li Y X, Wan C R, Jiang C Y, et al. Synthesis and characterization of ultrafine LiCoO_2 power by a spray-drying method [J]. J Power Sources, 2000, 85: 294–300.
- [4] 刘素琴, 黄可龙, 雷磊, 等. 低温合成锂离子二次电池 $\text{Li}_{1-x}\text{V}_3\text{O}_8$ 及其性能 [J]. 应用化学, 2000, 17 (4): 383–387.
LIU Suqin, HUANG Kelong, LEI Lei, et al. [J]. Applied Chemistry, 2000, 17(4): 383–387.
- [5] Fan Z, Katana N, Stanley W M. Synthesis and electrochemistry of a vanadium-pillared manganese oxide [J]. Electrochemistry Communications. 2000, 2(1): 445–451.
- [6] Chen C H, Kelder E M, Schoonman J. Electrode and solid electrolyte thin film for secondary lithium-ion batteries [J]. J Power Sources. 1997, 68(2): 377–385.
- [7] Naoak K, Shinichi K, Hiroiki S, et al. Preparation of todorokite-type manganese-based oxide and its application as lithium and magnesium rechargeable battery cathode

- [J]. J Power Sources. 2001, 97– 98: 515– 520.
- [8] Maier W F. Combinatorial chemistry—challenge and chance for the development of new catalysts and materials[J]. Angew Chem Int Ed, 1999, 38(9): 1216– 1221.
- [9] Xiang X D, Sun X, Wang K A, et al. A combinatorial approach to materials discovery[J]. Science, 1995, 268: 1738– 1740.
- [10] 解晶莹, 史鹏飞. 锂镍氧的合成和电化学行为的研究. 电源技术, 1997, 5(10): 185– 186.
JIE Jing-ying, SHI Peng-fei. Study on preparation of LiNiO_2 and electrochemical performance[J]. Chinese Journal of Power Sources, 1997, 5(10): 185– 187.
- [11] Park D G, Kim S J, Kweon H. Modification of LiNiCoO_2 by Applying a Surface Coating of MgO [J]. J Power Sources, 2000, 88: 255– 260.
- [12] Aurbach D, Levi E. Electrochemical and in situ XRD characterization of LiNiO_2 and LiCoNiO_2 electrodes for rechargeable lithium cell[J]. Solid State Ionics, 1999, 126: 97– 104.
- [13] Bruce P G, Armstrong A R. The Layered Intercalation Compounds LiMnCoO_2 : Positive Electrode Materials for Li-ion Batteries[J]. Solid State Chemistry, 1999, 145: 549– 555.
- [14] Chiang Y M, Jang Y. Stability of the monoclinic and orthorhombic phase of LiMnO_2 with temperature, oxygen partial pressure, and Al doping[J]. Solid State Ionics, 2000, 130: 53– 60.
- [15] Hideyuki N. Preparation and properties of LiCoMnNiO_2 as a cathode for Li-ion batteries[J]. J Power Sources, 2000, 90: 176– 181.

Combinatorial design of Li-ion battery cathode materials and mechanism of their phase transitions

XIONG Qi, LIU Si-qin, WANG Hong-xia, LI Zhi-guang, HUANG Ke-long

(School of Chemistry and Chemical Engineering,
Central South University, Changsha 410083, China)

[Abstract] The triangle molecular library of the cathode materials of Li-ion batteries was designed. The Li-ion battery cathode materials were prepared by the use of the parallel high-temperature solid-state synthesis and spatially addressable library of the cathode materials. The raw materials of combinatorial library were synthesized by the compounds including lithium, cobalt, manganese and nickel. Excellent and stable cathode materials were identified by current-voltage method and the phase transition mechanism of some cathode materials of the triangle molecular library was studied.

[Key words] molecular library; lithium-ion secondary battery; parallel synthesis method

(编辑 何学锋)