

文章编号: 1000-324X(2003)02-0500-05

软溶胶 - 凝胶法制备 LiCoO_2 薄膜电极

陶 颖, 陈振华, 祝宝军, 黄尉庄

(中南大学材料科学与工程系, 长沙 410083)

摘 要: 采用软溶胶 - 凝胶技术在金属 Ni 基体上一步合成 LiCoO_2 薄膜电极. 其合成条件是: 含钴离子和锂离子的溶液、反应温度 100°C 、反应压力 0.1MPa 、电流密度 $0\sim 10\text{mA}/\text{cm}^2$ 、反应时间 20h. XRD、XPS、SEM、循环伏安和恒电流充、放电等测试表明: 薄膜电极 LiCoO_2 晶体为 $R\bar{3}m$ 型结构; 薄膜具有 (101) 方向的择优取向, 其大小均匀、直径约为 $0.3\mu\text{m}$ 的晶粒层状生长, 层与层之间结合较紧密且有较多微孔; 薄膜电极表现为多孔电极, 具有良好的电性能. 软溶胶 - 凝胶法制备薄膜电极, 工艺流程短、能耗低, 具有很大的发展潜力.

关 键 词: 软溶胶 - 凝胶法; LiCoO_2 薄膜; 薄膜电极; 电性能

中图分类号: O 484 **文献标识码:** A

1 引言

提高锂离子电池容量的主要途径是提高正、负极材料的容量. 正负极材料容量之比为 1:2, 两者组装成电池, 所需正极材料的质量约为负极材料的一倍, 因而锂离子正极材料的研究具有重要的意义. 传统的锂离子电池正极是由固态法制备出氧化物粉末, 再把质量比为 85%~90% 的活性材料 (粉末)、6%~10% 的导电剂 (炭黑或乙炔黑)、3%~5% 粘结剂, 溶于磷酸二甲酯 (DMP) 等有机溶剂中形成稀浆, 然后在铝箔等集流体上涂布, 最后于 180°C 左右干燥 20h 制成电极^[1]. 锂离子电池的成本高很大程度上是由于现有电池正极材料的成本高和制造电极过程中能耗高所引起的^[2]. 要解决锂离子电池成本高的问题, 可考虑降低原材料成本, 如采用价廉的锰、铁、钒等系列锂氧化物代替高价的钴、镍系列氧化物^[3~5]; 亦可通过改进电极制备工艺过程来实现. 一些学者曾研究采用真空沉积、溅射、等离子喷涂、CVD、MOCVD、浸渍、喷涂、溶胶 - 凝胶 (S-G)、电沉积等方法制备薄膜电极^[6~9], 工艺比较复杂, 而且需要后继热处理, 能耗仍然比较高.

本文从简化工艺、节能降耗、减少污染等方面来考虑, 采用软溶胶 - 凝胶法 (SSP)^[10~12] 直接在金属 Ni 基片上制备出性能良好的薄膜电极. 该方法整个反应过程都在溶液中完成, 而且制备的薄膜电极无需后续的热处理, 几乎无有害气体放出、能量消耗低, 电极成本降低.

2 实验过程

实验原料: Ni 片 (99.5%, 长沙金属材料厂)、Pt 片 (99%, 上海试剂二厂)、含钴离子和

收稿日期: 2002-02-19, **收到修改稿日期:** 2002-05-08

作者简介: 陶颖 (1972-), 女, 博士研究生, 讲师. E-mail: zyty123@yahoo.com.cn

锂离子的溶液(自配). 实验过程如下: Ni、Pt 片按 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 0.2\text{mm}$ 取材后进行机械抛光, 在丙酮中用超声波清洗后, 铬酸处理 16h, 再用二次蒸馏水超声波清洗、吹干备用.

图 1 为 SSP 制备薄膜电极反应装置示意图.

将含钴离子和锂离子的溶液置于密闭反应器中, Ni 和 Pt 片浸入溶液中并分别与电源的正负极相连, 电流密度为 $0 \sim 10\text{mA}/\text{cm}^2$ 、反应温度为 100°C 、反应时间为 20h. 制出的薄膜用二次蒸馏水漂洗数次以减少其残留溶液, 吹干即得薄膜电极. 用 XRD 分析薄膜的相组成和晶体结构, XPS 分析其价键结合情况, SEM 分析其表面及断面结构, 循环伏安法和恒电流充、放电分析电极的电性能.

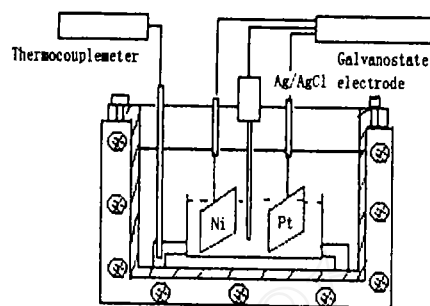


图 1 软溶胶 - 凝胶法工作示意图

Fig. 1. Schematic illustration of SSP preparing LiCoO_2 thin films

3 结果和讨论

3.1 薄膜的形成

Ni 片在含锂离子和钴离子的溶液中经 SSP 处理得褐色薄膜. 图 2 为薄膜的表面和侧面 SEM 照片. 由图可见薄膜晶粒大小均匀、直径约为 $0.3\mu\text{m}$, 薄膜呈层状生长, 层与层之间结合较紧密. 颗粒之间存在着大量的微孔, 使薄膜电极具有了多孔电极的特征. 薄膜优先垂直于基体表面的方向生长, 然后再向四周扩散, 最后形成层状的薄膜. 薄膜的 XRD 衍射图谱(图 3)表明, 薄膜在 Ni 片上的择优取向为 (101) 方向, 证实了以上观点.

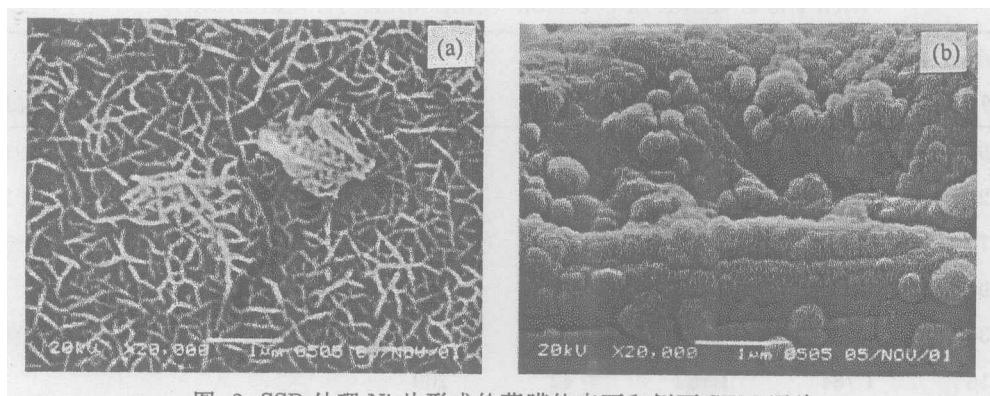


图 2 SSP 处理 Ni 片形成的薄膜的表面和侧面 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of the film prepared via SSP of a nickel plate

(a) The surface; (b) The cross section

软溶胶 - 凝胶法制备薄膜电极的机理可综合金属阳极钝化和吸附理论得出. 首先, 在一定的电压下, 在含有钴离子和锂离子的溶液中, 阳极 Ni 片表面上形成厚约 30\AA 的钝化层, 然后带负电荷的锂、钴络离子 (LiCoO_2^-) 在电场的作用下向 Ni 片方向移动并且吸附于 Ni 片上, 接着 LiCoO_2^- 失去电子氧化生成 LiCoO_2 . 阳极吸附、氧化反应连续发生, 因而薄膜宏观生长情况是层状的. Pt 极为阴极, 在阴极上只会发生有氧气与水参与的氧化还原反应. 阴极和阳极上的具体反应如下所示:

Pt 极: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$

Ni 极: $\text{LiCoO}_2^- - \text{e}^- \rightarrow \text{LiCoO}_2$

3.2 薄膜的相组成和结构

薄膜的 XRD 分析结果如表 1、图 3 所示. 表 1、图 3 表明, 薄膜的 X 衍射峰不仅包含基体 Ni 的峰, 而且表现出结晶完好的 LiCoO_2 晶体的衍射峰. 薄膜布拉格峰很好的与 $\alpha\text{-NaFeO}_2$

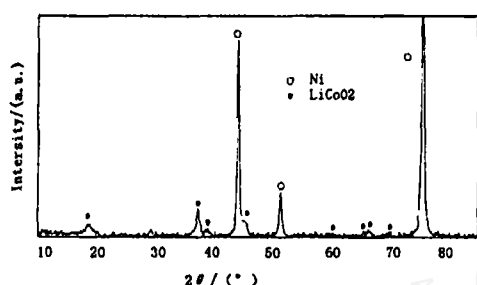


图 3 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern for the film prepared via home-made solution treating of a nickel plate at 100°C

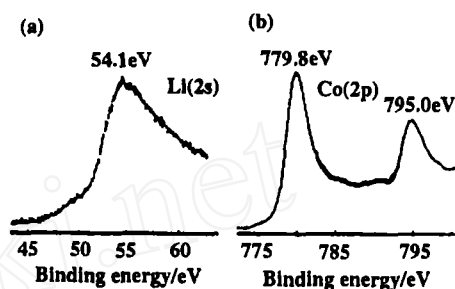


图 4 SSP 制备的 LiCoO_2 薄膜 Li 1s(a) 和 Co 2p 的 X 射线光电子能谱

Fig. 4 Li 1s (a) and Co 2p (b) X-ray photoelectron spectra for the LiCoO_2 film fabricated by soft solution processing

表 1 观察到的镍、钴锂 XRD 参数的比较

Table 1 Observed X-ray diffraction peaks (2θ) corresponding crystal parameters (d), along with those values of probable compounds, Ni and LiCoO_2

Observed peaks		Ni			LiCoO ₂		
2θ	d	d	I/I_1	hkl	d	I/I_1	hkl
18.94	4.681				4.68	100	003
37.20	2.415				2.401	16	101
38.70	2.389				2.346	4	006
43.94	2.059	2.034	100	111			
45.34	1.998				2.001	35	104
51.16	1.784	1.762	42	200			
65.32	1.427				1.424	10	018
66.16	1.411				1.407	8	110
76.22	1.248	1.246	21	220			

型结构 LiCoO_2 (16-427) 对应, 并且衍射峰 (110) 与 (108) 在 2θ 为 66° 左右发生分裂. 说明基体 Ni 上确实通过 SSP 形成了 $R\bar{3}m$ 晶体结构的 LiCoO_2 薄膜. 薄膜的布拉格角小于标准粉末材料 (16-427), 根据布拉格公式 $2d\sin\theta=\lambda$ 可知, 这种情况表示薄膜的原子间距 d 小于标准粉末材料的 d_0 , 从而可断定薄膜内存在压应力^[13]. 衍射谱线的峰比较弥散, 说明膜内有微小的晶粒或是晶粒应变不均匀. 图 4 是薄膜中 Li 1s 与 Co 2p XPS 结合能图. 图中 Co 2p 只有

双峰 (779.8, 795eV), 而无其他卫星峰, 说明仅有三价的 Co 离子存在; Li 1s 峰在 54.1eV, 而不是 55eV, 表明 Li 处于氧原子的八面体而不是四面体位置, 即 LiCoO_2 中 Li 所处的位置. 因而可断定薄膜中存在 LiCoO_2 价键结构.

3.3 薄膜的电性能

图 5 为薄膜电极的循环伏安图, 由图可见, 在以 LiClO_4 作溶质的 EC+DEC 电解质组成 Li/LiCoO₂ 的电池中, 首次正向扫描时, 在 4.2V 左右出现强氧化峰 (脱锂), 负向扫描时, 在 3.7V 左右出现还原峰 (嵌锂). 随后的循环中, 氧化 (脱锂) 和还原 (插锂) 峰对应的电位略有不同, 但差别很小, 峰的强度略有降低. 图 6 是薄膜电极的恒电流充、放电曲线. 由图可见, 薄膜电极的放电容量为 143mAh/g. 此电极尽管没有导电剂存在, 但是仍然具有良好的充放电性能. 这是由于锂钴氧化物层具有空穴导电性, 是一种 P 型半导体. 电极表面有突峰、凹谷 (图 2), 形成内部存在大量毛细管的多孔电极. 此电极中具有无数很薄的弯月面, 即极限扩散电流方程式: $i = DnFC/\delta$ 中 δ 非常小 (约 10^{-5}cm), 因此具有相当高的电流密度. 弯月面中通过的电流的总和, 即整个多孔电极上通过的电流是相当大的, 可以比具有相同表观面积的平面电极高几个数量级, 同时过电位降低^[14], 因此尽管这电极中间没有导电剂存在, 仍表现较好的电性能.

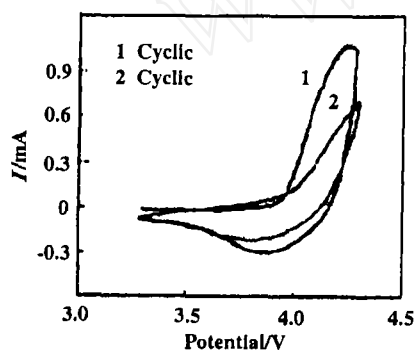


图 5 薄膜电极在 1M LiClO_4 +EC+DEC 溶液中的循环伏安特性图 (Li/LiCoO₂, 扫描速度为 1mV/s)

Fig. 5 Cyclic voltammograms at the sweep rate of 1mV/s for Li/LiCoO₂ cell with 1M Li/LiClO₄+EC+DEC electrolyte

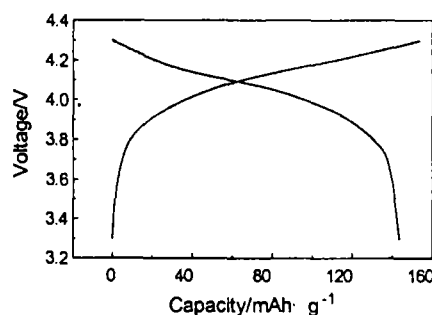


图 6 薄膜电极在 1M LiClO_4 +EC+DEC 溶液中的充放电图

Fig. 6 First charge-discharge profile for Li/LiCoO₂ cell

Charge and discharge current density was 0.2mA/cm²

4 结论

采用软溶胶 - 凝胶法, 在 Ni 片上一步合成具有 $R\bar{3}m$ 型结构的 LiCoO_2 薄膜成电极, 无需后续热处理.

薄膜优先垂直于基体表面的方向生长, 最后由大小均匀、直径约为 $0.3\mu\text{m}$ 的球状晶粒层状生长. 晶粒内部及晶粒之间存在大量孔隙. 薄膜在 Ni 片上的择优取向为 (101) 方向.

薄膜电极表现为多孔电极, 其首次充、放电容量为 143mA/g, 同时具有良好的循环特性.

SSP 方法制备薄膜电极, 工艺流程短、能耗低, 具有很大的发展潜力.

参考文献

- [1] Kang S G, Kang S Y. *Solid State Ionics*, 1999, **120**: 155-161.
- [2] Youg-Min Coi, Su Pyum. *J. Power Sources*, 1998, **72**: 83-87.
- [3] Bruno Scrosati. *Electrochimica Acta*, 2000, **45** (2): 461-465.
- [4] Robert A A, Bruce Peter G. *Nature*, 1996, **381**: 499-500.
- [5] 詹 晖, 周运鸿. 电源技术, 1999, **23** (增刊): 102-105.
- [6] Yamada K, Sato N, Fujino T, et al. *J. of Solid State electrochemistry*, 1999, **3** (3): 148-153.
- [7] Delmas C, Menetrier M, Croguenne L, et al. *Electrochimica Acta*, 1999, **45**: 45-48.
- [8] Julien C, Camacho-Lopez M A, Escobar-Alarcon L, et al. *Materials Chemistry and Physics*, 2001, **68**: 210-216.
- [9] Wang B, Bates J B, Hart F X, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143** (10): 3203-3213.
- [10] Mashiro Yoshimura, et al. *Solid State Ionics*, 1997, **98**: 197-208.
- [11] Mashiro Yoshimura. *J. Mater. Res.*, 1998, **13** (4): 796-802.
- [12] Kyoo-Seung Han, et al. *Chem. Mater.*, 1998, **10**: 2183-2188.
- [13] 曲喜新, 过壁君. 薄膜物理, 第一版. 北京: 电子工业出版社, 1994. 89-91.
- [14] 龚竹青. 理论电化学导论, 第一版. 长沙: 中南工业大学出版社, 1988. 413-414.

Fabrication of LiCoO₂ Thin-film Electrode by Soft Solution Processing

TAO Ying, CHEN Zhen-Hua, ZHU Bao-Jun, HUANG Wei-Zhuang

(Materials Science and Engineering Research Institute, Central South University of Technology, Changsha 410083, China)

Abstract: Thin films of lithium cobalt oxides were synthesized by the soft solution processing in a home-made solution. Films of LiCoO₂ were deposited onto nickel substrates at 100°C without any postsynthesis annealing. Their structure and chemical composition were checked by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectrometry, cyclic voltammograms, and galvanostatic charge-discharge pattern analysis. The prepared LiCoO₂ films show *R $\bar{3}$ m* crystallinity and preferred orientation of (101). the films grow layer by layer with homogenous grains, whose diameters are about 0.3 μ m. The thin-film electrode displays a good cyclic character and its first discharge capacity is 143mAh/g. LiCoO₂ films made by soft solution processing can be used as cathode materials in lithium microbatteries.

Key words lithium cobalt oxide; soft solution processing; thin-film electron