## Journal of Electrochemistry

Volume 8 | Issue 4

2002-11-28

# Nano-sized Cobalt-based Oxides as Negative Electrode for Lithium-ion Batteries

Feng HUANG

Zheng-yong YUAN

Yun-hong ZHOU

Ju-tang SUN

#### **Recommended Citation**

Feng HUANG, Zheng-yong YUAN, Yun-hong ZHOU, Ju-tang SUN. Nano-sized Cobalt-based Oxides as Negative Electrode for Lithium-ion Batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2002, 8(4): 397-403. DOI: 10.61558/2993-074X.1469

Available at: https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol8/iss4/3

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

第8卷 第4期 2002年11月

文章编号:1006-3471(2002)04-0397-09

# 纳米钴基氧化物锂离子电池负极材料的研究

#### 黄 峰, 袁正勇, 周运鸿<sup>\*</sup>, 孙聚堂

(武汉大学化学与分子科学学院,湖北 武汉 430072)

**摘要**: 采用流变相法合成 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CoB<sub>1.36</sub>O<sub>2.8</sub>, CoB<sub>0.5</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>1.5</sub>样品,并研究其作为锂离子电池 负极材料的电化学性能.当电池在 0.01 ~ 3.00 V 的电压范围之间循环时,Li/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 电池表现出最 好的充放电性能:循环 30 周后,可逆比容量仍能保持为初始比容量 (931 mAh/g) 的 95 %.掺杂了 B,Al 材料,其可逆比容量与未掺杂的相比明显降低,而且第 1 周可逆容量随掺杂的 B,Al 量的增加 而减少.通过异位 XRD 方法研究了不同充放电态 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 电极材料结构的变化.结果表明,Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 电 极在充放电过程中与 Li 的反应机理不同于传统的过渡金属与 Li 的反应机理,即非 Li<sup>+</sup>的嵌入/脱 出或合金的形成,而是 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的可逆还原氧化以及 Li<sub>2</sub>O 的可逆形成与分解机理. **关键词**: 纳米钴基氧化物:锂离子电池:负极材料:XRD 方法

**中图分类号:** TM 911 **文献标识码:** A

锂离子电池因具有高电压、大容量、长循环寿命和安全性能好等特点,使之从便携式电子 设备乃至电动汽车等多方面展示了潜在的应用前景.开发锂离子电池的关键之一是寻找合适 的电极材料,使电池具有足够高的锂嵌入量和很好的锂脱嵌可逆性,以保证电池的高电压、大 容量和长循环寿命的要求<sup>[1]</sup>.碳材料因具有较高的比容量已在商业锂离子电池中得到应用, 并展示出良好的电化学行为,但仍然存在某些缺陷,如:当嵌锂量达到Li/C=16时,碳材料因 晶饱参数迅速增大而引起碳负极材料膨胀,最终导致失效.再者,由于溶剂共插引起第1周不 可逆容量损失,需要增加大量正极材料来平衡电池.为此,在研究开发碳电极的同时,寻找与 Li<sup>+</sup>/Li电对电位相近的其它负极材料也受到人们重视,诸如:过渡金属钛氧化物Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, SnO, SnO<sub>2</sub>及锡基复合氧化物<sup>[2~9]</sup>和过渡金属氮化物Li<sub>2.6</sub>Co<sub>0.4</sub>N<sup>[10]</sup>等等.最近,Poizot 等<sup>[11]</sup> 报道了以其它过渡金属氧化物如 FeO,CoO,MoO,Cu<sub>2</sub>O 等作为锂离子二次电池负极材料的电 化学性能.根据 Poizot 等的报道,这些材料表现出较高的质量比容量(>600 mAh/g),此值大 约是碳材料理论容量的两倍.

本文作者合成纳米尺度 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 及其复合氧化物并研究了它们作为锂二次电池的电化学性能.采用 XRD 方法对不同充放电态 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 材料的晶体结构变化进行了研究.根据实验结果,

收稿日期:2001-05-15

<sup>\*</sup> 通讯联系人, Tel:(86-27)87686931; Fax:(86-27)87647617, E-mail: y. h. zhou @263. net 基金项目:国家自然科学基金(29833090)资助

详细讨论了 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 电极材料在充放电过程中与锂的反应机理.

#### 1 实验

#### 1.1 材料制备

实验用  $Co_3O_4$  及  $CoB_xO_z$ 、 $CoB_xAl_yO_Z$  复合氧化物都是采用流变相法制备的. 分析纯级的  $CoCO_3$   $3Co(OH)_2$  粉末通过滴加适量的  $H_2C_2O_4$  水溶液调成流变相 ,于 80 下反应 4 h ,干燥 后在氧气气氛中熔烧 4 h 即得  $Co_3O_4$  样品. 在制备掺 B 的  $CoB_xO_Z$  样品时 ,除上述原料外 ,还添 加  $H_3BO_3$ ;制备掺杂 B ,A1 的  $CoB_xAl_yO_Z$  样品时 ,则添加  $H_3BO_3$  与 Al (OH) 3. 上述 3 种样品的 最终产物均为黑色粉末 ,用 XRD 图谱确定产物的晶体结构 ,由等离子体方法确定复合氧化物 的化学计量式.

#### 1.2 电极的制备和电化学测试

工作电极采用典型的压膜电极<sup>[13]</sup>:将电极活性物质、乙炔黑、聚四氟乙烯(PTFE)以 85 10 5 的比例混合,然后再滴加适量的异丙醇搅拌均匀,压成薄膜在 120 下烘 24 h,再于 20 Mpa 压力下压在不锈钢集流网上即得实验用活性复合电极.实验电池采用 Swagelok 型两电极 电池,活性复合电极为正极,金属锂片为负极,电解液为1 mol/L LiClO<sub>4</sub>/ EC-DMC(摩尔比为 1 1).实验电池在充满氩气的手套箱中装配,并采用蓝电电池测试系统在 0.01 ~ 3.00 V 的电压 范围内进行充放电循环实验.

#### 1.3 异位 XRD 试验

为研究充放电过程中 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 与 Li 的反应机理,对电极材料进行了异位 XRD 试验. 当电池 被放电或充电至要求的状态时,停止充放电循环. 在手套箱中将电极膜从电池中取出,用有机 溶剂 DMC 冲洗两次清除电极膜表面的电解质,真空干燥后再进行 XRD 试验.

#### 2 结果和讨论

#### 2.1 产物样品的表征

图 1 为  $Co_3O_4$ ,  $CoB_xO_z$ ,  $CoB_xAl_yO_z$ 3 种样品的 X-射线衍射图谱. 对照 J CPDS No. 201455 标 准卡数据可知,  $Co_3O_4$ 具有标准的尖晶石结构, 而且, 其 XRD 图谱中并未出现 CoO,  $Co_2O_3$  相 的特征衍射峰,可见该样品并不含有 CoO,  $Co_2O_3$ 等杂质相. 对 B 或 B, Al 的样品, 从 XRD 图谱 也可看出,此二者仍然保持着尖晶石结构,图谱中并无 B, Al 元素的特征衍射峰, 表明 B, Al 已 进入  $Co_3O_4$  晶格内部,并与之形成均匀单一的尖晶石相. 另据  $Co_3O_4$  样品的 TEM 图片可确 定,该试样的平均粒径为 39.6 nm. 等离子体元素分析结果表明:掺 B 和掺 B, Al 样品的化学计 量式分别为  $CoB_{1.36}O_{2.8}$ ,  $CoB_{0.5}Al_{0.1}O_{1.5}$ .

#### 2.2 样品的充放电性能

图 3、图 4 分别示出 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CoB<sub>1.36</sub>O<sub>2.8</sub>和 CoB<sub>0.5</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>1.5</sub>样品的前 3 周放充电曲线及其第 2 周微分容量曲线. 从图 3 可看出,纯 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 样品与掺杂后的 CoB<sub>1.36</sub>O<sub>2.8</sub>和 CoB<sub>0.5</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>1.5</sub>样 品的电压-时间曲线存在一些差异. 即如图 3a 所示, Li/ Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 电池的充放电曲线出现一对放、





Fig. 1 XRD pattern of the prepared  $Co_3O_4$ ,  $CoB_{1.36}$  ·  $O_{2.8}$ ,  $CoB_{0.5}Al_{0.1}O_{1.5}$  powders samples

充电平台分别对应于放电曲线的 1.25 V 和充电 曲线的 2.1 V,这也可以从该样品微分容量曲线 (图 4a) 所显示的一对还原氧化峰得到证实. 虽然 电池 Li/ CoB<sub>1.36</sub>O<sub>2.8</sub>和 Li/ CoB<sub>0.5</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>1.5</sub>的充放 电曲线(图 3b.3c)都具有和图 3a 相似的特征,即 两者都存在一对倾斜平台分别约对应于放电曲线 的 1.25 V 和充电曲线的 2.1 V,但其相应的微分 容量曲线(图 4b,4c)却出现两个还原峰(峰电位 分别为 1.25 V、1.7 V) 和一个较宽的氧化峰(2.1 V 左右). 不管掺杂与否,3种样品在第1周放电 过程中,电压都首先快速下降至平台电压后,再继 续缓慢下降至 0.01 V. 所有样品的电压-时间曲 线,其平台或倾斜部分的宽度均与电极活性材料 的种类有关.上述 3 种样品的可逆容量在 700 mAh/g~900 mAh/g之间,约为现今商用石墨负 极材料可逆容量的 2 倍多. 另外,从每一种样品的 放充电曲线还可看出:第1周放电曲线和第2周 放电曲线明显不同,这表明电极在放电时,Li的 "嵌入"使材料的结构发生很大的变化.

图 5 示出上述 3 种材料的可逆循环比容量.







- 图 3 Li/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 电池 (a), Li/CoB<sub>1.36</sub>O<sub>2.8</sub>电池 (b) and Li/CoB<sub>0.5</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>1.5</sub>电池 (c) 前 3 周的放充电曲线
- Fig. 3 The first three cycle curves of Li/  $Co_3O_4$ cell (a) , Li/  $CoB_{1.36}O_{2.8}$  cell (b) and Li/  $CoB_{0.5}Al_{0.1}O_{1.5}$  cell (c)

其可逆容量的变化呈现两种类型. 对  $Co_3O_4$ ,其放充电循 环前 10 周的可逆比容量是逐渐增加的,之后保持不变 或略有下降. 这与 P. Poizot 等<sup>[11]</sup>的研究结果相一致,即 钴氧化物电极材料在 3.00 ~ 0.01 V 电压范围充放电的 循环性能最好. 对掺杂后的复合氧化物  $CoB_{1.36}O_{2.8}$ 和  $CoB_{0.5}Al_{0.1}O_{1.5}$ ,其可逆比容量仅在前 2 周有所增加,此 后衰减较快. 进一步研究还发现,纯的钴氧化物具有大 倍率充放电功能. 当  $Co_3O_4$  电极以 2 C 倍率充放时,循 环 30 周后仍能传递初始容量的 80 % (如图 5 右上附图 5 所示).

图 6 给出上述 3 种样品的充放电效率与循环次数 的变化曲线. 如图可见 :3 种样品的充放电效率都随着循 环次数的增加而升高 ,20 周后 ,效率达 100 %. 此表明 , 钴基氧化物电极材料在充放电循环中都要先经过一个 活化过程 ,直到电极材料的结构稳定后 ,锂离子才能可 逆地"嵌入 "、"脱出".

#### 2.3 XRD 研究

 $Co_3O_4$  作为锂离子电池负极材料,可逆比容量很高, 超过 900 mAh/g.为进一步了解放充电过程中  $Co_3O_4$  与 Li 的反应机理,用 XRD 方法研究了不同放充电状态  $Co_3O_4$  电极材料晶体结构的变化.图 7 给出  $Co_3O_4$  复合 电极于不同放充电态下的 XRD 图谱(各图谱的散射条 件及记录尺度均同).由图可见,对尖晶石结构的  $Co_3O_4$ , 其最强的衍射峰(311)出现在 2 = 36.84 °随着放电容 量的增加,谱线上各峰的强度逐渐减弱,放电容量达到 1 291.6 mAh/g 时,所有的衍射峰全部都消失,一直到 容量为 1 401 mAh/g,对应的电压为 0.01 V.放充电过 程中,各衍射峰所处的 2 角度并没有发生明显的变化,



- 图 4 Li/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>电池 (a),Li/CoB<sub>1.36</sub>O<sub>2.8</sub> 电池 (b) 和 Li/CoB<sub>0.5</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>1.5</sub>电池 (c) 的微分容量曲线
- Fig. 4 Differential capacity curves of the second cycle for  $\text{Li}/\text{Co}_3\text{O}_4$  cell(a), Li/CoB<sub>1.36</sub> O<sub>2.8</sub> cell(b) and Li/CoB<sub>0.5</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>1.5</sub> cell(c)

这可排除锂离子嵌入  $Co_3O_4$  尖晶石晶格中的可能性. 另外 ,电极充电至 931.8 mAh/g(3.00 V 电压) 状态时 ,相应的 XRD 图谱出现不很明显的宽衍射峰. 由此可推测  $Co_3O_4$  与  $Li^+$ 的反应是 以化学计量式  $Co_3O_4 + 8Li^+ + 8e^- = 3Co + 4Li_2O$  进行的 ,反应结果导致 Co 和  $Li_2O$  纳米微晶 生成 ,这些微晶或因颗粒尺寸小于 X-射线波长而未能发生衍射现象 ;或者是由于生成的纳米 金属钴分散在非晶态的  $Li_2O$  当中. 总之 ,经过一周的放充电 ,电极材料的活性物质的结构完全 被破坏了. **2**.4 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 与 Li<sup>+</sup> 反应机理的

#### 初步探讨

从上述不同放充电态 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 电极 材料的 XRD 图谱变化可知:Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 与 Li<sup>+</sup>的反应机理不同于传统的 Li<sup>+</sup>可 逆插入/脱出主体活性材料结构中或 合金的可逆形成反应.Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 与 Li<sup>+</sup>在 放充电过程中的反应可用下列过程表 示:

$$\frac{1}{2} Co_3 O_4 + 8Li^+ + 8e^{-\frac{1}{2}} \frac{1}{2} \frac{1$$

电极在放充电过程中的反应包含 歪 5 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>可逆分解(反应(1))和生成(反 应(2)),从热力学上分析,反应(1)是 一个热力学上可以并且很容易自发进行的 反应.反过来,反应(2)是热力学上不能自发 进行的反应,而且曾经报道LipO是非电化学 活性物质[11]. 然而,对于某些物质,当把它们。 处理成纳米尺寸的微粒时,它们的物理性质。 和化学性质就将发生根本性的变化<sup>[12]</sup>.据 此,可以认为放电时,在 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 还原过程中 同时生成纳米尺度的金属 Co 和非晶态的 Li<sub>2</sub>O;充电时,在电能的作用下,金属 Co 又 被氧化成 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. 这一反应机理也可通过掺 杂 B、AI 后,材料的放充电性能发生变化得 到证实. 通过简单的计算可得出这样的结 论:掺杂 B 和 B .Al 的样品第一周可逆容量 减少的百分数正好等于掺杂后 Co 百分含量 降低的数值. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CoB<sub>1.36</sub>O<sub>2.8</sub>和 CoB<sub>0.5</sub> ·  $Al_{0,1}O_{1,5}$ 样品中, Co的百分含量分别为 73.4%,50.4%和61.1%,而样品CoB<sub>1.36</sub>









图 6 CoO<sub>4</sub>, CoB<sub>0.5</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>1.5</sub>和 CoB<sub>1.36</sub>O<sub>2.8</sub>3 种样品 的充放电效率

Fig. 6 Discharging and charging efficiency of the  $CoO_4$ ,  $CoB_{0.5}Al_{0.1}O_{1.5}$  and  $CoB_{1.36}O_{2.8}$  three samples

O<sub>2.8</sub>和 CoB<sub>0.5</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>1.5</sub>相对于样品 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,可逆容量降低的百分数分别为 22.1 %和 11.9 %.可以设想,随着颗粒分散度的增加,整个体系表面吉布斯自由能也会急速增加,纳米粒子又会自

发团聚降低系统的表面吉布斯自由能以 维持体系的稳定.这可以解释在放充电 的循环过程中,比容量会衰减,材料的循 环性能变差等的现象.

另外,按上述机理计算 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 样品 的理论比容量应为 890 mAh/g,而在实 际放充电过程中,可逆容量达到 930 mAh/g,超过了理论比容量.多出的可逆 容量可能是在低电位时,电解液也参与 了电极的可逆反应所造成的<sup>[13]</sup>.

#### 3 结 论

流变相法是制备  $Co_3O_4$  及其复合氧 化物的方法. 应用此法合成的钴基氧化 物, $Co_3O_4$  样品表现出了优良的电化学 性能:可逆比容量高达 900 mAh/g,循环 性能也较好,具有一定的应用前景. 掺杂 B,Al 后的复合氧化物  $CoB_{1.36}O_{2.8}$ 和  $CoB_{0.5}Al_{0.1}O_{1.5}$ ,可逆比容量反而降低至 700~800 mAh/g.  $Co_3O_4$  与 Li 在放充电 过程中的反应机理是  $Co_3O_4$  的可逆还原 与氧化或 Li<sub>2</sub>O 的可逆形成与分解,即  $Co_3O_4 + 8Li = 3Co + 4Li_2O.$ 



in the different discharging and charging states

### Nano-sized Cobalt-based Oxides as Negative Electrode for Lithium-ion Batteries

HUANG Feng, YUAN Zheng-yong, ZHOU Yun-hong<sup>\*</sup>, SUN Ju-tang (College of Chemistry and Molecular Science, Wuhan University, Wuhan 430074, China)

Abstract: Nanosized cobalt-based oxide  $(Co_3O_4, CoB_{1.36}O_{2.8} \text{ and } CoB_{0.5}Al_{0.1}O_{1.5})$  samples were prepared by rheological phase method and were tested as anodes in secondary lithium batteries. The cells were cycled between 0.01V and 3.00 V. The best electrochemical performance was obtained from the Li/  $Co_3O_4$  cell, which retained 95 % of its initial capacity (931 mAh/g) after 30

cycles. The doping of B, Al reduced the reversible capacity during the first discharge/charge cycle, and the quantity of reversible capacity reduced with B, Al increasing. The modifying structures at difference charge and discharge states were investigated by ex situ XRD method. The results indicated which Li reacting from the classical Li insertion/deinsertion or Li-alloying processe, involves the formation/decomposition process of  $Li_2O$  and the reduction and oxidation of coblat oxides.

Key words: Cobalt-based oxides, Lithium ion batteries, Negative electrode materials, XRD method

#### References:

- Whitehead A H, Elliott J M, Owen J R. Nanostructured tin for use as a negative electrode material in Li-ion batteries[J]. J. Power Source, 1999, 81~82:33~38.
- [2] Stefan M, Takahisa S, Yoji S, et al. Electrochemical characterization of tin based composite oxides as negative electrodes for lithium batteries[J]. J. Power Source, 1998, 73:216~223.
- [3] Huang H, Kelder E M, Chen L, et al. Electrochemical characteristics of Sn<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>2</sub> as anode for lithium-ion batteries[J].J. Power Source, 1999, (81 ~ 82) :362 ~ 367.
- [4] Brousse T, Retoux R, Herterich U, et al. Thin-film crystalline SnO<sub>2</sub>-lithium electrodes. 1998, 145:1~4.
- Yoshio I, Tadahiko K, Akihiro M, et al. Tin-based amonphous oxide: A high-capacity lithium-ion-storage material[J]. Science, 1999, 276:1395~1397.
- [6] Ayouchi R, Martin F, Ramos Barrado J R, et al. Use of amophous tin-oxide films obtained by spray pyrolysis as electrodes in lithium batteries[J]. J. Power Source, 2000,87:106~111.
- [7] Mohamedi M, Seo J, Takahshi D, et al. Amophous tin oxide films: preparation and characterization as an anode active material for lithium ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2001,46:1161~1168.
- [8] Weifeng L, Xuejie L, Zhaoxiang W, et al. Studies of stannic oxide as an anode material for lithium-ion batter ies[J]. J. Electrochem. Soc., 1998, 145:59~62.
- [9] Belliard F, Connor PA, Irvine J TS. Novel tin oxide-based for Li-ion batteries[J]. Solid state Ionics, 2000, 135:163~167.
- [10] Jesse L C, Rowsell, Pralong V, et al. Layered lithium iron nitride: A promising anode material for Li-ion batterial[J]. J. Am. Chem. Soc. ,2001,123:8 598~8 599.
- [11] Poizot P, Laruelle S, Grugeon S, et al. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries[J]. Nature, 2000,407:496~450.
- [12] Buffat P, Botel J P. Size effect on the melting temperature of gold particles[J]. Phys. Rev., 1976, A13:2 287 ~ 2 292.
- [13] Dolle M, Poizot P, Tarascon J M, et al. Experimental evidence for electrolyte involvement in the reversible reactivity of CoO toward compounds at low potential [J]. Electrochemical and Solid state Letters, 2002, 5

   (1):A18 ~ A21.