

鋰離子二次電池陰極材料鋰錳氧化物之結構安定性與乳膠法次微米粉體製備及特性分析(II)

Enhanced Cyclability of Cobalt Doped Lithium Manganese Oxide Prepared via the Reverse Micelle Route

計畫名稱：NSC 89-2214-E002-015, NSC 89-2214-E002-039

執行期間：88/8/1-90/7/31

計畫主持人：呂宗昕 台大化工系教授

一、中文摘要 (關鍵字：鋰離子二次電池，粉體，乳膠，陰極材料)

本研究經由逆乳膠法成功製備鋰離子二次電池正極材料鋰錳鈷氧化物粉體。含較多油相之乳膠系統所得先驅粉體具有微小粒徑。將其空氣下煨燒後可獲得單相之 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 粉體，其結構為 Fd3m。減少油相比例之乳膠系統所得之先驅粉體經煨燒後會得到含 Li_2MnO_3 相之 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 粉體。與傳統使用之合成方法如固相法及溶膠凝膠法相比，乳膠法合成之鋰錳鈷氧化物粉體具有小粒徑、分散性佳及粒徑分布窄小等優點。先驅粉體經 800°C 煨燒兩小時可得到純相之 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 粉體，粒徑大小為 120 nm。此外，因結構中摻入鈷離子，其安定性增加，因此，此粉體作為正極材料其循環性大幅改善，在 25°C 下進行循環初始放電電容量為 100mAh/g，並且於三十圈後無電容衰退情形發生。 55°C 之高溫環境下循環三十圈仍可保有高於初始電容量 95% 的放電電容量。

Abstract (key words : Lithium ion Battery, Powder, Emulsion, Cathode Material)

Cobalt-doped lithium manganese oxide powders are utilized as the cathode material in Li-ion batteries has been successfully prepared via a newly developed reverse micelle process. Finely precursor powders are synthesized while the water/oil volume ratio is small. After calcining the

precursor powders in air, monophasic $\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ powders with an Fd3m structure is obtained. The crystallinity of the heated specimens developed apparently with the heating temperature increases. When the water/oil volume ratio of the precursor powders is large, $\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ is formed along with an impurity phase Li_2MnO_3 after heating at elevated temperature. It is found that cobalt-doped lithium manganese oxide powders fabricated by the reverse micelle process exhibit smaller particle size, less agglomeration state, and a narrower size distribution than those prepared by traditional methods such as solid-state route or sol-gel process. In addition, the cycle performance of the emulsion-derived $\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ is significantly improved. Although the discharge capacity of lithium manganese oxide is reduced owing to a slight portion of Mn substituted by Co, the retention of discharge capacity is found to be more than 95% after 30 cycles at room temperature and 55°C , respectively.

二、計畫緣由與目的

在可攜式能源的發展方面，鋰離子電池因具有高工作電壓、低自放電率、高能量密度及儲存時間長而受到各界廣泛研究[1-4]。而在商用鋰電池的研究方面，鋰-過渡金屬氧化物 (LiM_xO_y)，如層狀結構之 LiCoO_2 及 LiNiO_2 或尖晶石結構之 LiMn_2O_4 已被高度應用在正極材料上。上述三種正極材料中，鋰錳氧化物相對其他兩種材料，具有錳低成本、環境相容性高、

低毒性及高安全性等優點[5,6]。然而 LiMn_2O_4 因有著循環性的問題而一直無法達到商用化要求，造成此現象的原因可能為：(1)Jahn-Teller 效應造成的結構扭曲[2,5](2)極片的溶解[6,7](3)高電壓下電解液分解等等[8,9]。因此，研究如何提昇 LiMn_2O_4 之循環性及放電電容量成為一重要課題。

近年來已有許多文獻以摻入其他過渡金屬離子的方法來改善 LiMn_2O_4 之循環性[10-15]。摻入價數為三價之金屬離子，如此可將 Jahn-Teller 效應降低來達到穩定尖晶石結構的目的。在先前之研究中[12-15]，摻入鈷離子已被確定為一可有效穩定 LiMn_2O_4 之方法，而以固相法或是其他溶液法所得到的鋰錳鈷氧化物粉體欲有著粒徑粗大及大小分散不均等缺點[16-18]。

本研究製程為逆乳膠法，其具有控制合成粉體粒子型態及化學組成等優點，可製備超微細且粒徑均一的鋰鈷錳氧化物粉體[19-21]。合成之粉體比表面積增加可縮短鋰離子在嵌出入結構時之擴散路徑，因而提昇其循環特性。本研究亦探討具備不同水油相體積比之乳膠系統其合成粉體電化學特性之差異。

三、研究方法

製備三種不同的乳膠系統，其水/油相比例分別為 1/5、1/1 及 2/1，簡稱為系統 1、系統 2 及系統 3。油相包含體積比為 5% 的乳化劑，陽離子來源皆為醋酸鹽類，並控制其計量比使鋰離子：錳離子：鈷離子之比例為 1：1.8：0.2，之後將水溶液加入油相中在 6000 rpm 轉速下攪拌一小時。混合良好的水相液滴在油相中形成單分散狀態。將此系統在空氣下 300°C 進行熱處理後可得先驅粉體。

先驅粉體在 800°C 之熱處理後即

可獲得單一組成之尖晶石相。粉體的晶相以 X 光繞射來測定，而粉體晶粒的大小是由 Scherrer's formula 來計算，其公式如下：

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

其中 L 為晶粒大小， λ 為 X-ray 波長，k 通常為 0.9， β 為繞射峰之半幅寬， θ 為繞射之角度。粉體的大小及形態以穿透式電子顯微鏡來探討。

研究粉體之電化學特性時，正極是由 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$ 、碳黑以及 PVDF 所組成，並在氬氣環境下進行組裝。測試電壓範圍為 3.0~4.2 V，電流密度為 0.23 mA/cm²，在室溫及高溫(55°C) 下進行定電流充放電測試。

四、結果與討論

圖一是系統 1 所得先驅粉體在 500~800°C 下煅燒 2h 所得粉體之 XRD 圖譜，其晶相皆為純尖晶石相，且結晶性隨著煅燒溫度上昇而增加。系統 2 及系統 3 所得先驅粉體亦在高溫煅燒兩小時，其 XRD 圖譜如圖二，可見到其晶相除了含有 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$ 之外亦出現 Li_2MnO_3 雜相，且此雜相之繞射峰強度隨著水油比的上昇而增加。圖三是將三種系統之晶相含量結果彙整成立體圖，可發現尖晶石結構的含量隨著乳膠系統水油比的下降而增加，而不純相 Li_2MnO_3 的含量隨著乳膠系統中水相含量及煅燒溫度的上昇而增加。尖晶石相的含量在低水油比時並不隨溫度上昇而增加，但高水油比時則隨溫度上昇。

圖四是系統 1 之晶格常數及結晶性對溫度之作圖，隨著溫度上昇，結晶性由 500°C 時之 32% 上昇至 800°C 之 68%。晶格常數亦由 8.715Å 增加至 8.197Å，但略小於未摻入鈷系統之鋰錳尖晶石(8.247Å)。此現象乃因鈷離子

有較小的離子半徑所致。根據配位場穩定能(Ligand Field Stabilization Energy)的觀念， Co^{3+} 離子因其電子組態為 $t_{2g}^6 e_g^0$ 而有著較高的 LFSE，使整個尖晶石結構較為穩定，另一方面，由於 Co^{3+} 離子取代了部分的 Mn^{3+} 離子，因而使由 Mn^{3+} 離子所引起之 Jahn-Teller 效應減小。

圖五表示系統 1 之 XRD 以 Scherer 公式算出之晶粒大小對溫度之作圖。在 600°C 以前晶粒大小隨溫度上昇的增加緩慢而在 600°C 之後晶粒大小增加快速。圖六為系統 1 煅燒後獲得粉體之 TEM 照片，其粒徑大小由 30 nm 上昇至 120 nm，與傳統固相法相比，乳膠法合成之粉體其微細程度已達到奈米級大小。此外，合成粉體的型態及大小亦受到乳膠系統之水油比影響，系統 2 所得粉體煅燒其形態不規則，而粒徑約為 200 nm，如圖七所示。增加水油比如圖八(系統 3)所得粉體之 TEM 照片顯示嚴重的凝團現象。

不同水油比之 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$ 粉體其室溫下循環 30 圈之結果於圖九。放電電容量明顯地隨著水油比的提高而下降。然而一般 LiMn_2O_4 所具有的放電電容量快速衰退的現象則沒有出現在任何電池所獲得的充放電曲線中。並且其電性曲線隨著不同水油比而不同，亦相異於未摻入之 LiMn_2O_4 ，在電壓為 4.0V 及 4.1V 形成可辨識的兩個平台，顯示其為兩個不同的氧化還原反應。在 LiMn_2O_4 的充放電機制中，電壓較高的上部平台為鋰離子填入尖晶石結構中一半的 8a 空缺，對應為 $\lambda\text{-MnO}_2$ 和 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 的相轉變。下部平台則為鋰離子填入剩下的 8a 空缺。在摻入鈷之系統中，此兩平台由於微結構受到改變均出現縮減現象，並且平台逐漸變形而趨於陡峭。水油比的增加亦造成放電電容量的下降。摻入鈷離子系統之尖晶石系統幾乎沒有電

容量衰退，顯示 LiMn_2O_4 之循環特性因摻入鈷離子讓尖晶石中由 Mn^{3+} 所引起的 Jahn-Teller 效應下降而使結構更為穩定。

圖十為高溫環境(55°C)下所得到的放電電容量對循環次數作圖，且在三十圈循環之後沒有明顯的衰退，而可保留初始放電電容量 95% 以上的電容量，顯示乳膠法為製備高性能鋰離子電池陰極材料粉體之有效方法。

五、結論

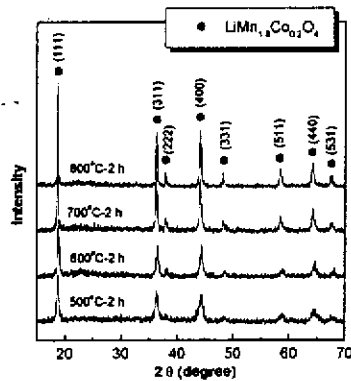
以油中水滴型乳膠法成功製得純相的鋰鈷錳微細粉體。降低乳膠系統中水相與油相之體積比例至 1:5 可提高乳膠系統之均勻性，並且增加其比表面積。此外，合成粉體之晶格常數及晶粒大小隨著煅燒溫度的增加而上昇，其結構安定性因鈷離子的摻入而提高。所合成的粉體作為正極材料，在室溫下具有良好的電化學特性，並且在高溫環境下其循環性亦佳，在三十圈後其電容量衰退僅為 5%，顯示此粉體循環特性良好。

六、參考文獻

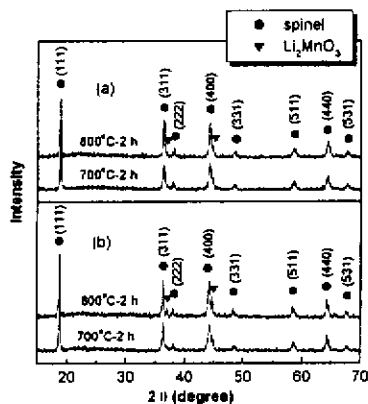
1. D. Guyomard and J. M. Tarascon, *Solid State Ionics*, 69, 222 (1994).
2. R. J. Gummow, A. de Kock and M. M. Thackeray, *Solid State Ionics*, 69, 59 (1994).
3. L. Ch, X. Hung, E. Kelder and J. Schoonman, *Solid State Ionics*, 78, 91 (1995).
4. D. Guyomard and J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 937 (1992).
5. M. M. Thackeray, Y. Shao-Horn, A. J. Kahaian, K. D. Kepler, E. Skinner, J. T. Vaughey and S. A. Hackney, *Electrochem. Solid State Lett.*, 1, 7 (1998).
6. Y. Xia, Y. Zhou and M. Yoshio, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 2593 (1997).
7. D. H. Jang and S. M. Oh, *Electrochim. Acta* 43, 1023 (1998).
8. A. Du Pasquier, A. Blyr, P. Courjal, D. Larcher, G. Amatucci, B. Gerand and J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 428 (1999).
9. P. Arora, R. E. White and M. Doyle, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 3647 (1998).

10. G. Pistoia, A. Antonini, R. Rosati, C. Bellitto and G. M. Ingo, *Chem. Mater.*, 9, 1443 (1997).
11. L. Guohua, H. Ikuta, T. Uchida and M. Wakihara, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 178 (1996).
12. N. Hayashi, H. Ikuta and M. Wakihara, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 1351 (1999).
13. P. Arora, B. N. Popov and R. E. White, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 807 (1998).
14. S. H. Chang, K. S. Ryu, K. M. Kim, M. S. Kim, I. K. Kim and S. G. Kang, *J. Power Sources*, 84, 134, (1999).
15. J. M. Amarilla, J. L. Martin de Vidales and R. M. Rojas, *Solid State Ionics*, 127, 73 (2000).
16. G. H. Maher, C. E. Hutchins and S. D. Ross, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 72, 72 (1993).
17. C. H. Lu and C. H. Yeh, *Mater. Lett.*, 33, 129 (1997).
18. C. H. Lu and W. C. Lee, *Mater. Lett.*, 40, 103 (1999).
19. H. P. Klug and L. E. Alexander: 'X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials'; pp. 491-538, (1954), Wiley, New York.
20. L. Hernan, J. Morales, L. Sanchez, and J. Santos, *Solid State Ionics*, 118, 179, (1999).
21. B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd ed., pp. 284, (1978), Addison-Wesley.

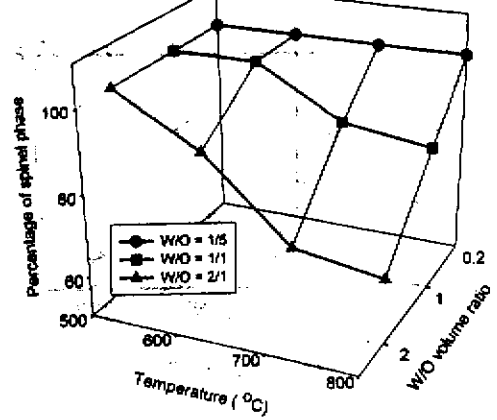
七、圖表說明



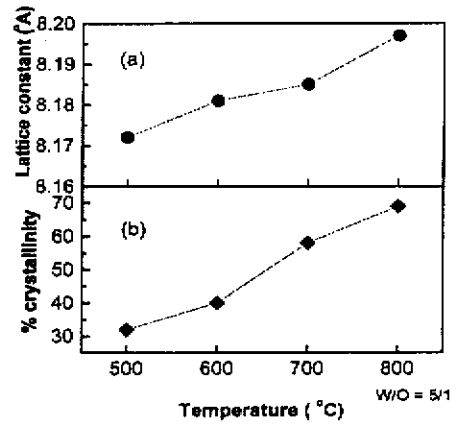
圖一 系統一所得粉末煅燒兩小時



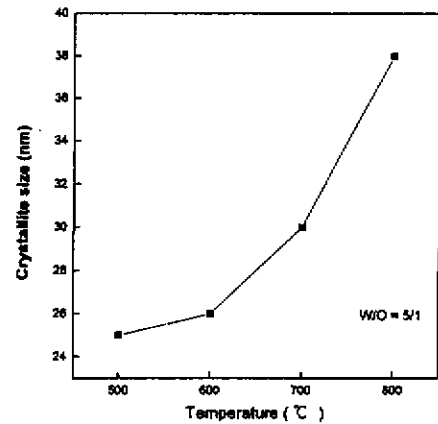
圖二 系統二及三粉末煅燒兩小時



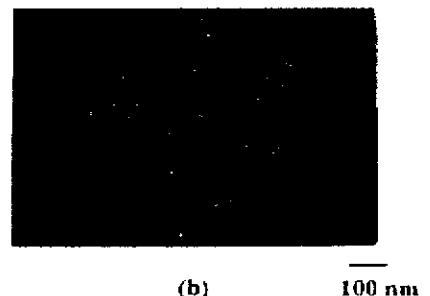
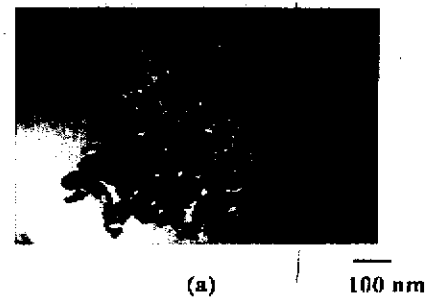
圖三 油水比、煅燒溫度及組成成份立體圖



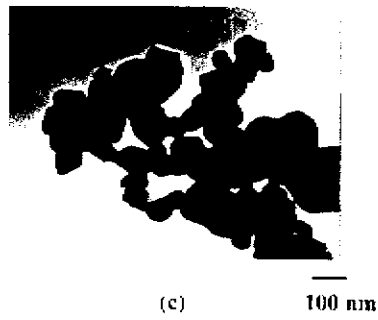
圖四 晶格常數及結晶度對溫度作圖



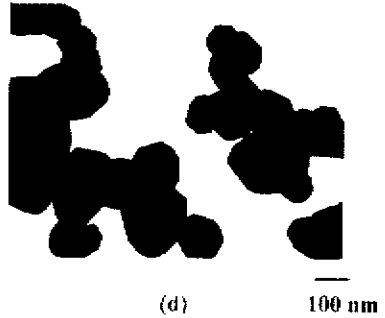
圖五 晶粒大小對溫度作圖



(b) 100 nm



(c) 100 nm



(d) 100 nm

圖六 系統一所得粉體煅燒後之 SEM 照片 (a)500°C (b)600°C (c)700°C (d)800°C



(a) 100 nm



(b) 100 nm

圖七 系統二所得粉體煅燒後之 SEM 照片 (a)500°C (b)800°C

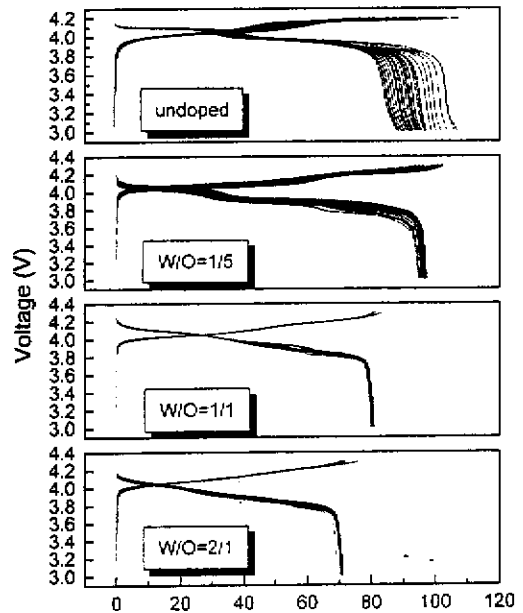


(a) 100 nm

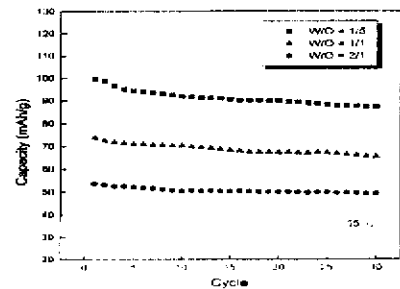


(b) 100 nm

圖八 系統三所得粉體煅燒後之 SEM 照片 (a)500°C (b)800°C



圖九 不同油水比合成粉體在室溫循環之充放電曲線



圖十 不同油水比合成粉體在高溫(55°C)循環之放電電容量