

负极材料四氧化三钴的液相沉淀法制备及其性能

池汝安^{1,2}, 陈志伟^{1,2}, 路莎莎³

[1. 武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430074;

2. 绿色化工过程教育部重点实验室(武汉工程大学), 湖北 武汉 430074;

3. 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084]

摘要:为合成性能良好的负极材料四氧化三钴, 用硫酸钴作为钴源, 氢氧化钠做沉淀剂, 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为表面活性剂, 利用液相沉淀法合成了粒度均匀的四氧化三钴颗粒; 对钴盐浓度、PVP用量和煅烧温度等参数进行考查并对其电化学性能进行了表征. 结果表明: 当钴盐浓度为 0.5 mol/L, PVP 用为 50% (质量分数) 时, 可获得分散均匀, 形貌良好的氢氧化钴颗粒; 在煅烧温度为 700 °C 时, 可以获得纯净的粒径为 3 μm 左右的片状四氧化三钴晶体颗粒. 充放电实验表明, 该材料在 2V 附近有放电平台, 首次放电比容量可以达到 1 500 mAh/g, 且在循环 15 次后, 容量保持率在 90% 以上.

关键词:四氧化三钴; 负极材料; 液相沉淀; 电化学性能

中图分类号:TM 912.9

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2014.04.002

0 引言

锂离子电池已广泛地应用于手机、笔记本等 3C 产品中. 但随着储能市场和新能源汽车产业的兴起, 现有的锂离子负极电池材料不能满足人们对高容量、高安全性和高稳定性锂电池的需求. Co_3O_4 作为 3d 过渡金属氧化物负极材料, 因其良好的比容量 (理论比容量 $890 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$)^[1], 被认为是最具潜力的碳负极替代材料之一.

Co_3O_4 的制备方法主要有固相反应法^[2-3]、水热法^[4]、电沉积烧结法^[5]、喷雾热解法^[6]、溶剂热法^[7]、液相沉淀法^[8-11]等. 其中液相沉淀法具有工艺简单、操作简便、成本低廉、易于工业化等特点, 被认为是最具市场价值的合成方法之一^[12]. 利用液相沉淀法制备 Co_3O_4 前驱体很容易发生团聚, 颗粒的形貌和粒度不可控, 导致其电化学性能差异较大, 影响了 Co_3O_4 的进一步产业化应用. 本实验在解决这一现象为目的的前提下进行研究.

本实验以 CoSO_4 为钴源、 NaOH 做沉淀剂, PVP 为表面活性剂, 利用液相沉淀法合成了均匀的 Co_3O_4 颗粒, 并对其电化学性能进行了表征.

1 实验部分

1.1 样品材料的制备

用 pH 计测母液的 pH 值, 用滴管滴入 0.2 mol/L

氢氧化钠 (西陇化工股份有限公司, 分析纯), 调节体系的 pH 值使其全程控制 pH 值在 10.5~11.0 范围内.

用 2 个蠕动泵缓慢将硫酸钴溶液和碱性混合溶液并流同时加入到均匀搅拌地反应器中, 4 h 后停止加料. 持续反应 1 h 后停止加热和搅拌, 常温下静置, 待体系温度降低到常温, 将产物移至离心管中进行离心, 洗涤, 分别用去离子水洗涤 3 次和无水乙醇洗涤 2 次, 最后将样品在 75 °C 的烘箱中烘干, 研磨成细小颗粒后装入密封袋中称重, 编号, 获得前驱体颗粒.

称量 1.0 g 前驱体颗粒, 放入坩埚中, 将坩埚放入马弗炉中, 在一定的温度条件下, 持续反应 10~12 h 后, 获得样品颗粒.

1.2 测试与表征

采用日产的 Ru-200 型 X 射线粉末衍射仪测 (XRD, 40 kV 管电压, 100 mA 管电流, Cu 靶 $K\alpha$ 线, $\lambda = 0.154\ 056 \text{ nm}$) 试样品材料的结构, 扫描速度为 2 度/秒; 利用 SEM 测试材料的形貌特征.

将 Co_3O_4 、乙炔黑和质量分数 5.0% 聚偏氟乙烯溶液按质量百分比为 80% : 10% : 10% 的比例混合进行压制使其成为圆形薄片, 并且在 120 °C 条件下真空干燥 20 h. 以 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 LiPF_6 的

收稿日期: 2014-03-13

基金项目: 国家重点实验室基金 (SKL-SPM-201211)

作者简介: 池汝安 (1959-), 男, 福建三明人, 教授, 博士, 博士研究生导师. 研究方向: 矿物加工、分离工程.

EC、DMC 混合溶液作为电解液,聚丙烯微孔膜 (Celgard 2 400) 作为隔膜,在含满氩气的手套箱中将材料压制成 CR2032 型电池,将温度保持在 25 °C 的室温下、控制测试电压的范围为 0.1~3 V 采用 Land-CT2001A 电池测试系统进行恒流充放电测试。

2 结果与讨论

2.1 钴盐浓度对前驱体的影响

在不加表面活性剂,而其他条件一样的条件下,在钴盐浓度分别为 0.02,0.05,0.1,0.2 mol/L 和 0.5 mol/L 的条件进行反应并获得了前驱体 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 颗粒,其形貌如图 1 所示。

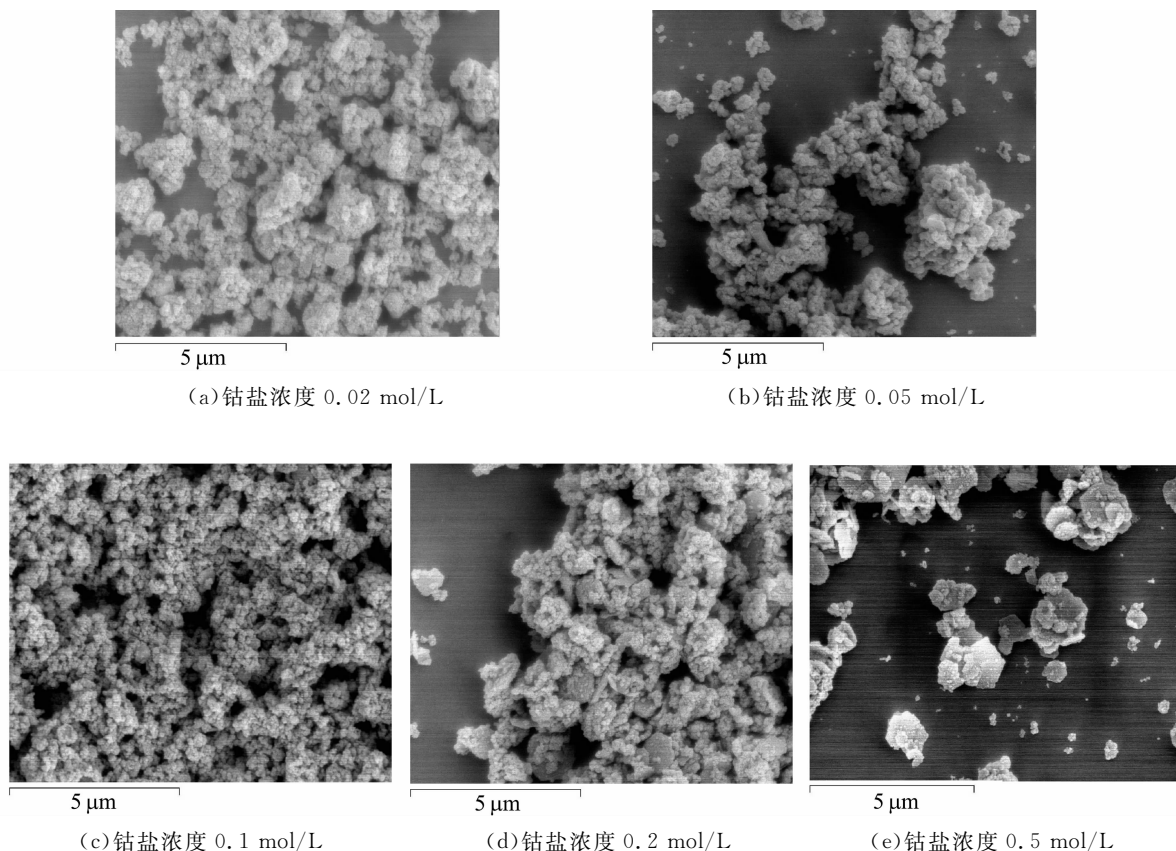


图 1 不同钴盐浓度下所得前驱体的 SEM 图谱

Fig. 1 SEM images of precursor powder in different cobalt salt concentration

由 SEM 图可知,当 CoSO_4 浓度为 0.02 mol/L 的时候,形成的前驱体样品聚集比较严重,而且为絮状物无良好的结晶体生成.当 CoSO_4 浓度加大到 0.05 mol/L 时可以看出颗粒渐渐有了一定的形貌但是形貌不够完整.原因是浓度过低导致晶核的生长受到了抑制.当浓度继续增大到 0.2 mol/L 时可以观察到,形貌有所改善,可以看出形成了形貌明显的粒径为 2 μm 左右的片状粒子,但仍有些絮状的物,这可能是一些没有完全的生长的晶核或是一些氨和钴盐的络合物引起的团聚.而当浓度增加到 0.5 mol/L 时可以观察到形成的颗粒结晶性良好,说明了晶体颗粒得到了充分生长但是也可以观察到晶体的颗粒的粒径变大了许多.因为粒径过大比表面积会减小对电学性能有不良的影响,所以综合考虑在 CoSO_4 浓度为

0.2 mol/L 的条件下进行反应比较适合。

2.2 表面活性剂的量对反应的影响

为获得分散性较好的颗粒,研究了不同浓度条件下分散剂的作用.控制钴盐浓度为 0.2 mol/L, $m(\text{PVP}) : m(\text{Co})$ 为 0%、25%、50%,获得的样品形貌如图 2 所示。

由图 2 可知,当表面活性剂较少时,不能有效地降低颗粒的表面能,使颗粒容易团聚.当表面活性剂的比例增加到 25% 时,团聚略微减轻.当表面活性剂的比例增加到 50% 时可以观察到虽然仍有一些絮状物混在前驱体样品中但是分散性已经有大大的提高.得到了分散较好的片状前驱体颗粒.为了更好地分析 PVP 对反应的影响,本实验用 XRD 对样品进行了表征.图 2 为不同 PVP 浓度条件下获得样品的结构图。

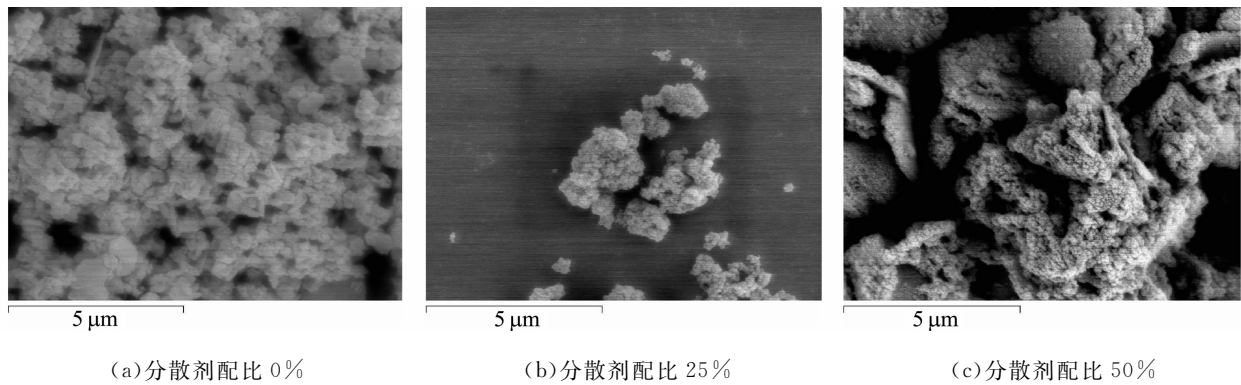


图2 不同百分比分散剂条件下所得产物的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of precursor powder in different surfactants concentration

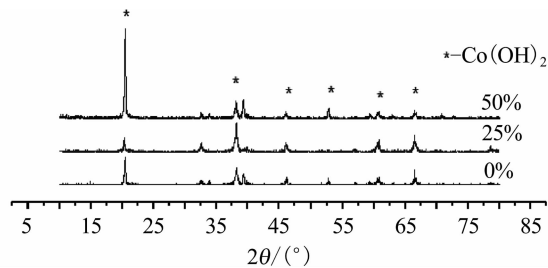


图3 不同分散剂浓度下所得前驱体的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of precursor powder in different surfactants concentration

由图3可知,在不同浓度的PVP进行反应,得到的产品的衍射峰均较为尖锐且衍射峰强度较大,且没有杂峰,说明了形成的颗粒结晶性很好,产品很纯.同时可以看出各衍射峰的位置基本与为 β - $\text{Co}(\text{OH})_2$ 标准图谱(JCPDS卡片 No. 48~1719)的标准峰位相对应.所以可以推断出生成物为六方晶相的 β - $\text{Co}(\text{OH})_2$.

2.3 煅烧温度对产品的影响

前驱体在温度为400、500、600、700、800、900℃条件下,煅烧后的结构图如图4所示.

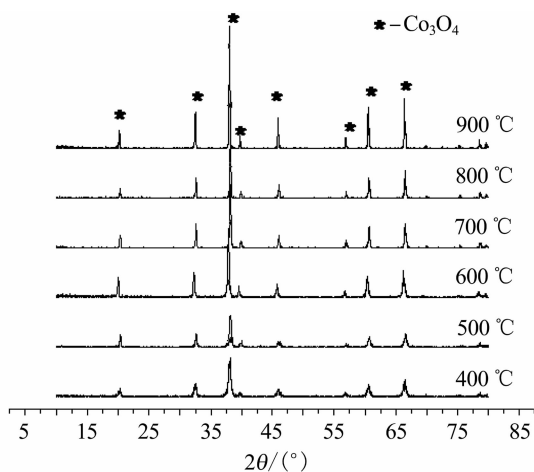


图4 不同煅烧温度下所得产物的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of product in different calcining temperatures

由图4可知,在400~900℃这个范围内进行煅烧都可以得到杂峰很少纯度很好的 Co_3O_4 晶体.其中各样品的XRD图谱分别在 2θ 为20°、32°、37.5°、58°、61°、66°附近出现了强度不同的衍射峰,其分别对应了(111)、(220)、(311)、(400)、(511)、和(440)晶面,表示各衍射峰位置大致与 Co_3O_4 标准XRD图谱(JCPDS卡 No. 78~1970,晶格常数 $a=0.8085\text{ nm}$)相一致.从而说明经过煅烧后前驱物已经全部转化为 Co_3O_4 .从图中还可以观察到当温度较低时产物的衍射峰强度较低,说明粒子的结晶性略差.随着温度的升高,产品的衍射峰变的尖锐,衍射峰的强度增加.煅烧温度为800℃和900℃的样品的衍射峰峰形非常尖锐.说明了此晶体的刚性很强,不利于电学性能的提高.所以综合考虑选700℃为最合适的煅烧温度.

在不同煅烧温度条件下得到样品的形貌如图5所示.

由图5可知,当反应温度较低的时候,产品的粒径分布不均匀同时有很多絮状物掺杂其中,正印证了上面的XRD所分析,煅烧温度较低结晶性较差,一部分产品因为结晶较差而破损导致的.而当温度过高可以看出形成的颗粒形貌粒径分布不够均匀.在700℃下煅烧得到的产品可以观察到得到了分散性很好,形貌完整,粒径分布较为均匀的粒径为2μm左右的片状颗粒.

2.4 电化学性能表征

在25℃、0.01C及电压范围为0.01~3V条件下,样品材料的首次充放电曲线如图6所示.由图6可见,材料的首次放电比容量可以达到1500mAh/g,且在电压为2.0V时,出现明显的放电平台.可以观察到首次充放电容量损失小于40%.造成首次不可逆容量损失原因是一部分锂与电解液形成SEI膜导致的.

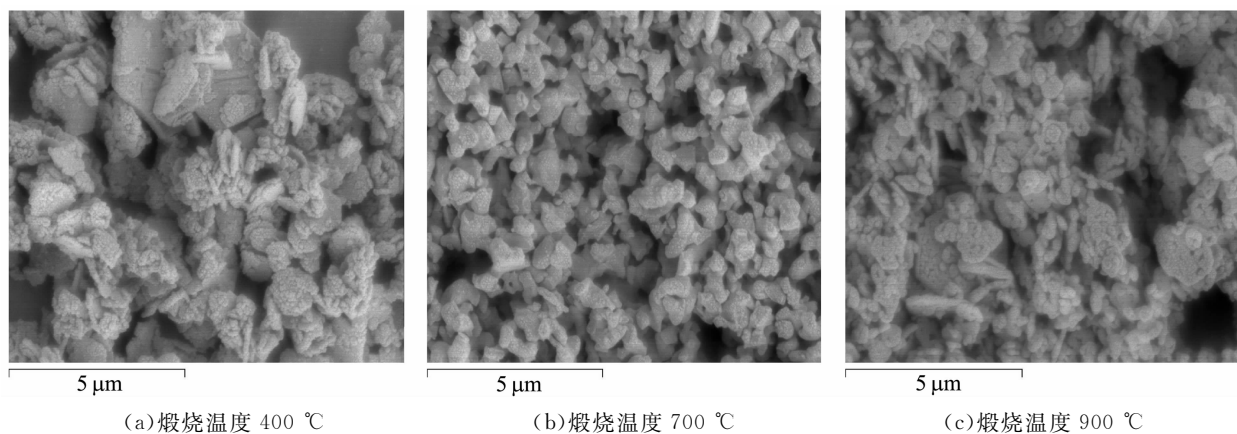
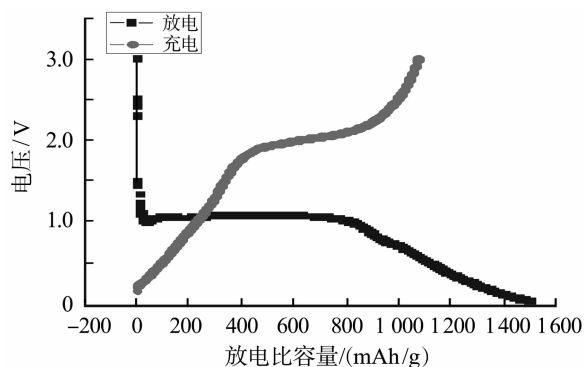
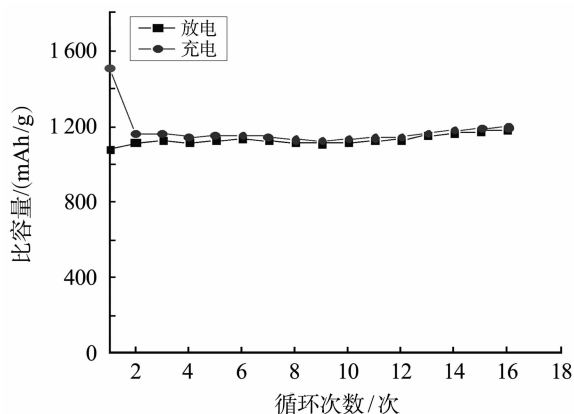


图 5 不同煅烧温度下所得产物的 SEM 图谱

Fig. 5 SEM images of product in different calcining temperatures

图 6 Co_3O_4 在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 且电压范围为 $0.01\sim 3.0\text{ V}$ 条件下倍率首次充放电曲线Fig. 6 Charge/discharge profiles of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{graphene}$ anode over a voltage range of 0.01 to 3.0 V in the 1st cycles at $25\text{ }^\circ\text{C}$ 图 7 Co_3O_4 在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时电压范围为 $0.01\sim 3.0\text{ V}$ 条件下倍率循环性能曲线Fig. 7 CV curves of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{graphene}$ as working electrode in a supercapacitor cell over a voltage range of 0.01 to 3.0 V

为探究 Co_3O_4 材料的循环性能,在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 0.01 C 及电压范围为 $0.01\sim 3\text{ V}$ 条件下,对材料进行了充放电测试,其结果如图 7 所示.由图 7 可知,四氧化三钴的容量可保持在 $1\ 150\text{ mAh/g}$ 左右,且容量保持率高,首次不可逆容量损失之后循

环 15 次,容量保持率高达 90% 以上.

3 结 语

以 CoSO_4 为钴源,NaOH 做沉淀剂,PVP 为表面活性剂,利用液相沉淀法合成了粒径均匀的 Co_3O_4 颗粒.考察了不同的钴盐浓度、PVP 用量对其前驱体颗粒形貌和结构的影响.当钴盐浓度为 0.5 mol/L ,PVP 与 CoSO_4 的质量比为 50% 时,可获得分散性均匀的颗粒;在煅烧温度为 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下,可以获得纯净的 Co_3O_4 颗粒晶体颗粒.充放电实验表明,该材料在 2 V 附近有放电平台,首次放电比容量可以达到 $1\ 500\text{ mAh/g}$,且在 0.2 C 循环 15 次后,容量保持率在 90% 以上.

致 谢

特别感谢清华大学核能与新能源技术研究院新能源与材料化工课题组;承蒙稀贵金属利用新技术国家重点实验室基金资助,特此致谢!

参考文献:

- [1] LIU Han-chang, YEN Shio-kang. Characterization of electrolytic Co_3O_4 thin films as anodes for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2007, 166:478-484.
- [2] WANG G X, CHEN Y, KONSTANTINOV K, et al. Investigation of cobalt oxides as anode materials for Li-ion batteries[J]. Power Sources, 2002, 109: 142-147.
- [3] YANG H, HU Y, ZHANG X, et al. Mechanochemical synthesis of cobalt oxide nanoparticles[J]. Mater Lett, 2004, 58:387-389.
- [4] ZHANG Hui, WU Jian-bo, ZHAI Chuan-xin, et al. From cobalt nitrate carbonate hydroxide hydrate nanowires to porous Co_3O_4 nanorods for high per-

- formance lithium-ion battery electrodes [J]. Nano-technology, 2008, 19: 035711-035715.
- [5] YU T, ZHU Y W, XU X J, et al. Controlled growth and field-emission properties of cobalt oxide nano-walls[J]. Adv Mater, 2005, 17: 1595-1599.
- [6] NAM K T, KIM D W, et al. Virus-enabled synthesis and assembly of nanowires for lithium ion battery electrodes[J]. Science, 2006, 312: 885-888.
- [7] OH S W, BANG H J, SUN Y K. Effect of calcination temperature on morphology, crystallinity and electrochemical properties of nano-crystalline metal oxides (Co_3O_4 , CuO , and NiO) prepared via ultrasonic spray pyrolysis[J]. Power Sources, 2007, 173: 502-509.
- [8] 刘宇慧, 汪礼敏, 张景怀. 液相沉淀法制备超细 Co_3O_4 粉体的研究[J]. 粉末冶金工业, 2007, 17(4): 14-18. LIU Yu-hui, WANG Li-min, ZHANG Jing-huai. Research on preparation of ultra-fine Co_3O_4 powder by liquid precipitation[J]. Powder Metallurgy industry, 2007, 17(4): 14-18. (in Chinese)
- [9] 梁世强, 廖列文, 尹国强, 等. 均匀沉淀法合成纳米四氧化三钴工艺优化[J]. 无机盐工业, 2006, 38(7): 21-24. LIANG Shi-qiang, LIAO Lie-wen, YIN Guo-qiang, et al. Optimization of preparing Co_3O_4 nano-particles by homogeneous precipitation[J]. Inorganic chemicals Industry, 2006, 38(7): 21-24. (in Chinese)
- [10] 李亚栋, 贺蕴普, 李龙泉, 等. 液相控制沉淀法制备纳米级 Co_3O_4 微粉[J]. 高等学校化学学报, 1999, 20(4): 519-522. LI Ya-dong, HE Yun-pu, LI Long-quan, et al. Fabrication of Co_3O_4 ultrafines by a liquid-control-precipitation method[J]. Chemical Journal of Chinese University ITIES, 1999, 20(4): 519-522. (in Chinese)
- [11] 侯相钰, 冯静, 刘晓寒, 等. 草酸沉淀法合成自组装纳米 Co_3O_4 及性质[J]. 无机化肇学报, 2010, 26(3): 525-528. HOU Xiang-yu, FENG Jing, LIU Xiao-han, et al. Synthesis and characterizations of self-assembled nano Co_3O_4 by oxalate-precipitation method [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2010, 26(3): 525-528. (in Chinese)
- [12] 郑兴芳, 郭成花, 张军. 等. 四氧化三钴粉末的沉淀法制备及表征[J]. 光谱实验室, 2012, 29(3): 1838-1840. ZHENG Xing-fang, GUO Cheng-hua, ZHANG Jun, et al. Preparation and characterization of cobalt oxide powder by precipitation method [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2012, 29(3): 1838-1840.

Preparation and characterization of cobalt oxide anode materials synthesized by liquid precipitation method

CHI Ru-an^{1,2}, CHEN Zhi-wei^{1,2}, LU Sha-sha³

[1. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education (Wuhan Institute of Technology), Wuhan 430074, China;

3. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China]

Abstract: To make excellent performance cobalt oxide anode materials, the cobalt oxide was synthesized by liquid precipitation method using cobalt sulfate as cobalt source and hydroxide as precipitant. The chemical properties of concentration of cobalt sulfate solution, the mount of PolyVinyl Pyrrolidone (PVP) and calcining temperature were characterized. And the electrochemical performance of synthesized materials was characterized by electrochemical performance measurement. Results show that cobalt hydroxide with uniform particle size distribution is obtained when the concentration of cobalt sulfate solution is 0.2 mol/L and PVP is 50%; the sheetlike cobalt oxide is obtained at calcining temperature of 700 °C and its size is about 3 μm. The initial discharge capacity of the cobalt oxide is 1 500 mAh/g and the discharge capacity retention ratio is above 90% after 15 cycles.

Key words: cobalt oxide; anode materials; liquid precipitation method; electrochemical performance

本文编辑: 张 瑞