柠檬酸溶胶凝胶法合成 LiCoO2 的晶体结构研究

傅秋莲¹, 蒋晓瑜², 陈文哲^{1, 2}*

1. 福州大学材料科学与工程学院,福建福州 350002

2. 福建工程学院, 福建 福州 350014

摘 要 用柠檬酸为络合剂,采用溶胶凝胶法按照 Li⁺ Co²⁺ =1 1 合成锂钴氧化物。利用热分析 TG DSC、X 射线衍射、红外光谱、共焦显微 Raman 光谱和透射电子显微技术分析了锂钴氧化物凝胶体晶化过程 及在不同煅烧温度下合成的 LiCoO₂ 晶体结构的变化。结果表明:煅烧温度由 400 升高到 700 时,晶体 颗粒尺寸增大,其尺寸大小约 20~40 nm,但在 800 时有所减小。光谱分析和电子衍射结果表明,随着煅 烧温度的升高,LiCoO₂ 晶体结构由改性尖晶石结构转变为层状岩盐结构。在改性尖晶石结构中,二价钴离子占据氧四面体间隙,三价钴离子占据氧八面体间隙;层状结构中,只有三价钴离子占据氧八面体间隙。

关键词 钴酸锂;溶胶凝胶法;柠檬酸;晶体结构 中图分类号: O536 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593 (2008) 06-1222-05

引 言

当前作为商品锂离子二次电池正极活性材料的钴酸锂, 普遍采用固相法合成^[1]。但是由于固相合成反应温度高、时 间长,生成的粉末不均匀,存在杂质相,因此已逐步由溶胶 凝胶法取代固相合成^[24]。溶胶凝胶法可以合成单相 Li-CoO₂,且晶粒粒度为纳米级。LiCoO₂ 晶体有两种结构:尖晶 石结构和层状岩盐结构^[2,4,5]。通过分析 LiCoO₂ 晶体内钴酸 锂分子振动,判断钴离子究竟是处于氧四面体间隙还是氧八 面体间隙,从而确定在不同温度下煅烧得到的 LiCoO₂ 的晶 体结构具有理论价值。目前虽然有不少关于红外或拉曼的分 析^[69],但是从微观角度分析 LiCoO₂ 晶体结构内分子间振动 的研究还不多。本文选择柠檬酸为络合剂,采用溶胶凝胶法 合成钴酸锂,并通过热分析 TGDSC 确定干凝胶的晶化过 程,利用 XRD, IR, Raman 和透射电镜技术分析溶胶凝胶合 成 LiCoO₂ 的谱学特征及 LiCoO₂ 晶体结构。

1 试验部分

1.1 试验过程

-7

按照化学计量比 Li⁺ Co²⁺ = 1 1 称 取 乙 酸 锂 (CH₃COOLi · 2H₂O)、乙酸钴((CH₃COO)₂Co · 4H₂O)和 柠檬酸(C₆H₈O₇ · H₂O),溶于定量的蒸馏水中,在室温下搅

收稿日期: 2006-11-18,修订日期: 2007-03-06

作者简介:傅秋莲,女,1982年生,福州大学材料学院硕士研究生

拌均匀得红褐色的溶液。滴加氨水 NH₃ · H₂O 调节溶液的 pH值,并将所得紫红色溶液放到 DF-101S 恒温水浴磁力搅 拌器中恒温 80 搅拌,水分逐渐蒸发后得到紫红色溶胶。 将该溶胶置于烘箱中于 80 烘干得到干凝胶。干凝胶分别 从室温开始,以4 ·min⁻¹加热到 400,500,600,700 和 800 ,并于各个温度下恒温煅烧 4 h。所得蓬松样品研磨后 即可得到黑色粉末试样。溶胶凝胶法合成 LiCoO₂ 的煅烧温 度的选取通常以干凝胶的热分析 TGDSC 和 X 射线衍射图 的特征为主要依据。

1.2 样品表征

采用德国 NETZSCH 热分析系统(在空气气氛下,室温 开始,以10 ·min⁻¹升温到1000)分析随温度的变化 干凝胶前驱体产生的分解和氧化过程。采用日本岛津 D/ max-RBX 衍射仪(Cu 靶, K 辐射,辐射电压为35 kV,辐射 电流为20 mA)进行粉末样品的物相分析。采用美国 Nicolet 公司的 Magna 750 傅里叶变换红外光谱仪(用 KBr 作为背 景,测试范围为4000~400 cm⁻¹)进行红外光谱测定,判断 分子中各原子间的振动光谱。采用法国 Dilor 公司的 LabRaman 型共焦显微 Raman 光谱仪进行 Raman 光谱观测,激 发光源为氩离子激光,波长为632.8 nm,激光光斑约为3 µm,收集散射光透镜为50 倍物镜,照射在样品上的激光功 率为4 mW,曝光时间为10 s。采用美国 Technai G2 F20 型 场发射透射电子显微镜观察晶体颗粒形貌以及通过电子衍射 图分析晶体结构。

基金项目: 福建省发改委重点工程项目(2006)资助

2 试验结果与讨论

2.1 热分析 TGDSC

图 1 为 LiCoO₂ 干凝胶的 TGDSC 曲线。由图 1 可知, 干凝胶在 50~180 之间出现一吸热峰并伴随着 9.0%的失 重。这主要是前驱体吸附水及其受潮的水分吸收热量发生脱 附导致的。接着在 242~347 之间前驱体放热,这是由于柠 檬酸盐与空气发生脱羧基反应,反应放出热量。此外,柠檬 酸达到其燃点 330 时开始燃烧^[10],也放出热量。继续升高 温度时,除了有机物柠檬酸的燃烧外,还有部分 Li 和 Co 离 子开始发生氧化反应初步形成 LiCoO₂ 晶体,因此在 347~ 422 之间出现一放热峰。从 TG曲线可知:脱羧基反应和 LiCoO₂ 的初步形成的重量损失为 33.6%。最后在 422~522

之间出现放热峰,这是由于前驱体中未氧化的 Li 和 Co 离 子完全氧化生成 LiCoO₂ 晶体,以及晶体结构发生变化放出 热量所致的。



Fig 1 TGDSC curve for LiCoO₂ gel precursor

2.2 XRD 分析

图 2 为不同煅烧温度下 LiCoO₂ 粉末的 XRD 图。根据各 个温度下合成的 LiCoO₂ 的 X 射线衍射数据,利用 Unit Cell 计算 LiCoO₂ 的晶格参数 a, c 及 c/a 以及根据 (003) 晶面的半 峰宽 及衍射半角 ,利用 Scherre 公式 $D = \frac{0.89}{\cos}$, = 0.154 06 nm,计算得到纳米 LiCoO₂ 颗粒尺寸。

由图 2 可见,400 样品的 XRD 图谱已出现 LiCoO₂ 的 特征峰,到 500 时 LiCoO₂ 的特征峰已非常明显。这两个 温度下 LiCoO₂ 的特征峰较宽,说明晶体晶化程度较差。600



Fig 2 XRD patterns of LiCoO₂ powders calcined at different temperatures

时LiCoO₂的特征峰不仅非常明显,而且峰强度增 和 700 强、峰宽变窄,说明在这个过程中,LiCoO₂的结构进一步规 整,其结晶度变高,晶粒长大。000时 LiCoO₂的特征峰 的强度反而有所减小,峰宽稍有变宽。这是因为高温增大了 Li⁺离子的溢出程度, 使 CoO₂ 层间的结合力减弱, 使得晶体 停止生长。表 1 列出了 600, 700, 800 获得的晶格参数及 晶粒尺寸。图 2 中, T 500 和 T 600 的 LiCoO₂ 在 2 66 的特征峰稍有所不同:前者只有一个较宽的特征峰,后 者则是两个尖锐的特征峰。表 2 为 LiCoO2 尖晶石结构与层 状结构的特征峰位及其晶面指数。由表 2 可知,造成上述峰 一分为二的原因是由 LiCoO2 两种不同晶体结构引起的: 尖 晶石结构的 LiCoO₂ 在 2 66 ℃ 有一个特征峰(440), 而层 状结构的 LiCoO2 有两个特征峰(018)和(110)。所以 T=400 和 500 煅烧得到的 LiCoO2 的晶体结构为尖晶石结构, 而 T = 600, 700, 800煅烧的 LiCoO₂ 是层状结构。500~600 之间是尖晶石结构转变为层状结构的过渡阶段。

 Table 1
 Lattice constant and grain size of LiCoO2

 powders calcined at different temperatures

	P · · · ·			· ·····
温度/	a∕ nm	c∕ nm	c/ a	晶粒尺寸/nm
600	2.7589	13.7683	4. 990 5	25. 7
700	2.7504	13.8134	5.0223	27.5
800	2.7295	13.7150	5. 022 4	22. 2

- and - Character bit prairie hand and be bit of the bi	Table 2	Characteristic	peak and	indices o	f lattice	plane in :	spinel and la	yered rock-salt	structure o	f LiCoO
--	---------	----------------	----------	-----------	-----------	------------	---------------	-----------------	-------------	---------

结构	18. 9 °	36.7°	39. 0 °		45. 3 °	49. 3 °	59. 3 °		65.5°	66.4°	69. 6 °
尖晶石	111	311	222		400	331	511		44	440	
层状	003	101	006	012	104	015	009	107	018	110	113

2.3 红外 IR和 Raman 分析

尖晶石结构 LiCoO₂, O 原子呈面心立方密堆排列, Co²⁺ 离子位于 O 原子密堆的四面体间隙中,构成 CoO₄ 四面体; Co³⁺离子位于氧原子密堆的八面体间隙中,构成 CoO₆ 八面 体。典型层状结构 LiCoO₂ 中, O 原子作立方密堆结构排列。 由于 Li 和 Co 离子交替在 O 原子层两侧独立分层,填入密堆 间隙时 O 原子的立方密堆结构发生不均匀变形,使 LiCoO2 变形为三方晶系,称之为层状岩盐结构,该晶体结构中 Co³⁺ 位于 O 原子密堆的八面体间隙中,构成 CoO₆ 八面体^[2,4,5]。 红外光谱法和拉曼光谱法都是研究分子的振动光谱和转动光 谱,通过晶 胞 中 孤 立 的 分 子 点 群 出 发,过 渡 到 晶 体 分 析^[11,12]。因此利用红外光谱和 Raman 光谱进一步分析 LiCoO2晶体内Li和Co分子振动,通过判断Co离子究竟是 处于氧四面体间隙还是氧八面体间隙,确定不同温度下煅烧 得到的LiCoO2的晶体结构。

1224

图 5 为不同煅烧温度下 LiCoO₂ 粉末的红外光谱图。由 八面体分子和四面体分子的振动规律可知^[11-13],在 LiCoO₂ 粉末的红外光谱图中,尖晶石结构应观察到四面体分子 CoO₄ 的₃,4振动吸收峰以及八面体分子 CoO₆ 的₃和4 振动吸收峰;层状结构应观察到八面体分子 CoO₆ 的₃和4 振动吸收峰;层状结构应观察到八面体分子 CoO₆ 的₃和4 振动吸收峰;层状结构应观察到八面体分子 CoO₆ 的₃和4 振动吸收峰,如图 5 所示,T = 400和500 时,在560和610 cm⁻¹观察到两个吸收峰,前者为 CoO₄ 的₃伸缩振动吸收 峰,后者是 CoO₆ 的₃伸缩振动吸收峰。T 600 时,只有 在 597 cm⁻¹观察到吸收峰,是 CoO₆ 的₃振动吸收峰。该吸 收峰随着温度的升高发生了蓝移,说明 Co()-O 之间的结 合力增强了。560 cm⁻¹的吸收峰消失了,即不存在 CoO₄ 的 3 振动,说明粉末试样中二价的 Co 离子氧化成三价的 Co 离 子。由于 3 > 4,根据经验规则,4振动的吸收峰小于 400 cm⁻¹,因此在图 5 中未能检测到。



at different temperatures

图 5 中在 1 124 cm⁻¹观察到的吸收峰与 Li⁺ 处于氧四面 体间隙有关, 冯传启^[11]等的研究结果表明, 该峰为 LiO₄ 的 $_3$ 伸缩振动吸收峰。在 3 412 cm⁻¹的宽吸收带是 OH 的反对 称和对称伸缩振动, 在 1 618 cm⁻¹的两个尖锐峰, 是 HOH 的弯曲振动^[12]。这是由于粉末试样受潮含有的水分产生的。

所以, T 600 煅烧生成的 LiCoO₂ 晶体为层状岩盐结构, Co³⁺占据氧八面体间隙; T 500 煅烧生成的 LiCoO₂ 晶体为改性尖晶石结构, Co²⁺占据氧四面体间隙, Co³⁺占据 氧八面体间隙。

图 6 为不同煅烧温度下 LiCoO₂ 粉末的拉曼光谱图。根 据四面体分子和八面体分子的简正振动模式^[11,12] 的规律可 推测:高温煅烧的层状型 LiCoO₂,按八面体分子 LiO₆ 和 CoO₆ 的₁, 2和 5 振动,应观察到 6 个吸收峰。图 6 中,*T* 600 时,谱图在 470 和 580 cm⁻¹观察到两个强的吸收 峰^[7],前者为八面体分子 CoO₆ 的 2 伸缩振动,归属 *E*₈,后

者为八面体分子 CoO₆ 的 1 伸缩振动, 归属 A_{1g}。温度从 600 升到 800 的过程中, E_g 和 A_{1g}峰有明显的蓝移现象, 表 明升高温度可以增强 Co — O之间的结合力, 使层状结构得







(a)







到进一步稳定。由于晶体中 Li 离子的含量很小 (难以检测 LiO₆ 的吸收峰) 以及 CoO₆ 的 ₅ 振动吸收频率远小于其 ₁ 和 $_2$ 频率^[12],在实验的测量范围之外,因此在图 6 中没有检测 到。T 500 时,谱图在 465 cm⁻¹的吸收峰为 CoO₆ 八面体 的 $_2$ 伸缩振动吸收峰,归属 E_g ; 590 cm⁻¹的吸收峰为 CoO₆ 八面体 的 $_2$ 伸缩振动吸收峰,归属 E_g ; 590 cm⁻¹的吸收峰为 CoO₆ 八面体的 $_{\rm IB}$ 伸缩振动吸收峰。低温下,由于存在 CoO₄,还 应观察到其 $_1$, $_2$, $_3$ 和 $_4$ 振动峰。根据经验规则^[12], $_2$ 和 $_4$ 振动频率在本实验的测量范围之外,因此图 6 中未能检测 到相应的吸收峰。对大多数化合物而言^[12], $_3 > _1$,因此谱 图中 670 cm⁻¹的吸收峰为四面体分子 CoO₄ 的 $_3$ 振动吸收 峰。

2.4 透射电子显微 TEM 分析

图 7 为 600 煅烧的 LiCoO₂ 粉末的 TEM 图。图 7 (a) 为粉末试样的团聚透射形貌图,图 7 (b) 为粉末试样的单颗粒 透射显微形貌图,图 7 (c) 为试样颗粒的电子衍射图。由图 7 (a) 和 (b) 可以看出,合成的 LiCoO₂ 粉末颗粒分布均匀且均 为纳米级,晶粒尺寸为 20~40 nm 之间,这与前面 X 射线衍 射分析及其计算结果相符合。图 7 (c) 的电子衍射花样是电子 束沿 LiCoO₂ 的[1213]晶向入射时拍摄的,各个斑点对应的 晶面指数如图 7(c)中所示,因此该温度下合成的 LiCoO₂ 原 子各自分层排列且呈六方层状结构。

3 结 论

以柠檬酸为络合剂,采用溶胶凝胶法成功合成分布均匀 纳米级的LiCoO₂,晶粒尺寸在为20~40 nm之间。将干凝胶 分别在400,500,600,700和800 煅烧4h后可得LiCoO₂ 粉末。光谱分析和电子衍射结果表明,随着煅烧温度的升高,LiCoO₂ 晶体结构由改性尖晶石结构转变为层状岩盐结 构。*T*500 煅烧得到的LiCoO₂ 晶体为尖晶石结构与层状 结构的中间结构,称之为改性尖晶石结构。*T*600 煅烧 得到的LiCoO₂ 晶体中,只有Co³⁺占据氧八面体间隙,没有 Co²⁺,原子排列呈六方层状结构。煅烧温度由400 升高到 700 时,晶体颗粒尺寸增大,但在800 时有所减小。此 外,煅烧温度的增大有助于增强原子间的结合力,进一步增 强层状结构的稳定性。

診考文 献

- [1] YAN Shirjian, TIAN Wenrhuai, QI Lu(闫时建,田文怀,其鲁). Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报), 2006, 2 (22): 211.
- [2] CHEN Jun, TAO Zhan-liang, GOU Xing-long(陈 军,陶占良,苟兴龙). The Chemical Power(化学电源). Beijing: Chemical Industry Press(北京:化学工业出版社), 2005.
- [3] GUO Bing kun, XU Hui, WANG Xian you, et al (郭炳斌, 徐 徽, 王先友, 等). The Lithium Battery (锂离子电池). Guangzhou: South Central University Press (广州:中南大学出版社), 2002.
- [4] WU Yurping, DAI Xiao-bing, MA Jun-qi, et al (吴宇平, 戴晓兵, 马军旗, 等). The Lithium Battery-Application and Practice(锂离子电池——应用与实践). Beijing: Chemical Industry Press(北京:化学工业出版社), 2004.
- [5] YAN Shirjian, TIAN Wenrhuai (闫时建,田文怀). Chinese Journal of Power Sources (电源技术), 2005, 29(3): 187.
- [6] LI Hai-ying, ZHAI Xiu-jing, FU Yan, et al (李海英, 翟秀静, 符 岩, 等). Journal of Molecular Science (分子科学学报), 2002, 18(4): 199.
- [7] Kushida K, Kuriyama K. Journal of Crystal Growth, 2002, (237-239): 612.
- [8] Bok Joung-Soo, Lee Jin-Ho, et al. Solid State Ionics, 2004, 169: 139.
- [9] Liao Cheng-Lung, Lee Yueh-Hsun, Yu Ho-Chieh, et al. Electrochimica Acta, 2004, 2-3: 461.
- [10] WANG Xing-jie, YANG Wen-sheng, WEI Min, et al (王兴杰,杨文胜,卫敏,等). Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报), 2003, 19(6): 603.
- [11] FENG Chuan-qi, ZHANG Ke-li, SUN Ju-tang(冯传启,张克立,孙聚堂). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(2): 279.
- [12] Kazuo Nakamoto(中本一雄著). Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds(无机和配位化合物的红外和拉曼 光谱). Translated by HUANG Derru, WANG Rem qing(黄德如,汪仁庆,译). Beijing: Chemical Industry Press(北京:化学工业出版 社). 1991.
- [13] YANG Shurting, DONG Hongyu, ZHAO Na-hong(杨书廷,董红玉,赵娜红). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析). 2005, 25(12): 1968.

Study on the Structure of LiCoO₂ Synthesized by Sol-Gel with Citric Acid

FU Qiu-lian¹, J IAN G Xiao-yu², CHEN Wen-zhe^{1,2*}

1. College of Materials Science & Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China

2. Fujian University of Technology, Fuzhou 350014, China

Abstract Lithium cobalt oxide was synthesized by sol-gel with citric acid. The crystallization process of LiCoO₂ gel precursor was studied by TGDSC, and then it was calcined from 400 to 800 \therefore The crystal structures of LiCoO₂ powders formed at different temperatures were analyzed through X-ray diffraction, Infrared spectrum, Raman spectrum and transmission electron microscope. The results show that the mean grain sizes of LiCoO₂ powders are about 20-40 nm, and increase with calcinating temperature changing from 400 to 700 \therefore while decrease at 800 \therefore The structure changed from modified spinel to layered-rock-salt with the calcinating temperature from 400 to 800 \therefore In the modified spinel structure, Co²⁺ ions reside at the tetrahedral sites and Co³⁺ ions reside at the octahedral sites. However, in the layered-rock-salt structure, just only Co³⁺ ions reside at the octahedral sites.

Keywords LiCoO2; Sol-gel; Citric acid; Crystal structure

* Corresponding author

(Received Nov. 18, 2006; accepted Mar. 6, 2007)

《光谱学与光谱分析》2008年征订启事

欢迎投稿 欢迎订阅

《光谱学与光谱分析》1981年创刊,国内统一刊号: CN 11-2200/O4,国际标准刊号: ISSN 1000-0593,CODEN 码: GYGFED,国内外公开发行,大16开本,240页,月刊;是中国科协主管,中国光学学会主办,钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学共同承办的学术性刊物。北京大学出版社出版,每期售价30.00元,全年360元;国内邮发代码82-68,国外发行代码M905。刊登主要内容:激光光谱测量、红外、拉曼、紫外、可见光谱、发射光谱、吸收光谱、X射线荧光光谱、激光显微光谱、光谱化学分析、国内外光谱化学分析领域内的最新研究成果、开创性研究论文、学科发展前沿和最新进展、综合评述、研究简报、问题讨论、书刊评述。

《光谱学与光谱分析》适用于冶金、地质、机械、环境保护、国防、天文、医药、农林、化学化工、商 检等各领域的科学研究单位、高等院校、制造厂家、从事光谱学与光谱分析的研究人员、高校有关专业的 师生、管理干部。

《光谱学与光谱分析》为我国首批自然科学核心期刊,中国科协优秀科技期刊,中国科协择优支持基础 性、高科技学术期刊,中国科技论文统计源刊,"中国科学引文数据库","中国物理文摘","中国学术期刊 文摘",同时被国内外的 CSCI, SCI, AA, CA, EI, ,MEDL INE 等文献机构收录。根据国家科技部 信息研究所发布信息,中国科技期刊物理类影响因子及引文量《光谱学与光谱分析》都居前几位。欢迎国 内外厂商在《光谱学与光谱分析》发布广告(广告经营许可证: 京海工商广字第 8094 号)。

《光谱学与光谱分析》的主编为黄本立院士。

欢迎新老客户到全国各地邮局订阅,若有漏订者可直接与光谱学与光谱分析期刊社联系。 联系地址:北京市海淀区学院南路 76 号,光谱学与光谱分析期刊社 邮政编码:100081 联系电话:010-62181070,62182998

电子信箱: chngpxygpfx @vip. sina.com; 修改稿专用邮箱: gp2008 @vip. sina.com

网址: http://www.gpxygpfx.com