

磷表面包覆正极材料 LiCoO_2 及其 电化学性能研究

彭正军^{1,2}, 李法强¹, 张丽娟^{1,2}, 任齐都^{1,2}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008;

2. 中科院研究生院, 北京 100039)

摘 要: 通过低温固相法制备了单质磷表面包覆 LiCoO_2 超细粉体, 研究了不同包覆量对 LiCoO_2 粉体物理性能和电化学性能的影响。通过 XRD、SEM 研究了晶体结构、形貌等。分析表明包覆的粉体具有层状结构, 表面光滑, 粉体分布均匀, 粒径分布在 $0.2 \sim 0.6 \mu\text{m}$ 之间。充放电循环测试表明: 与 LiCoO_2 相比, 包覆磷后电压平台略有下降; 当单质磷包覆量为 5% 时, 正极材料 LiCoO_2 的初始容量为 $173.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 50 个循环后容量为 $143.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; 在 0.5C 倍率下, 正极材料 LiCoO_2 初始容量 $144.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 100 次循环后容量 $118.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均每次容量损失为 0.18% 。

关键词: 钴酸锂; 层状结构; 表面包覆; 电化学性能

中图分类号: TM912

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2009)01-0046-06

由于钴酸锂的工作电压高, 并具有较好的循环性能和安全性, 且较易制备等特点, 得到了广泛的应用, 仍是商业化的主要产品之一。但是存在着一些缺点^[1], 如在充放电过程中, 钴酸锂晶胞易发生相转变, 同时粒子间发生偶然破坏, 产生严重的应变, 内阻增大, 循环性降低。为了弥补纯相锂钴氧化物的缺点, 提高纯相锂钴化合物与电解液接触面的稳定性, 通常采用表面修饰手段。据报道, 选用的材料主要为氧化物, 研究较多的有 MgO ^[2]、 Al_2O_3 ^[3]、 AlPO_4 ^[4-5]、 TiO_2 ^[6]、 ZrO_2 ^[7] 以及非晶物质如石墨^[8]。人们通过溶胶-凝胶、喷雾干燥等方法在预先制备的锂钴氧化物表面包覆上一层纳米薄膜, 减少正极材料与电解液, 以实现提高 LiCoO_2 结构稳定性和改善循环的目的。如磷酸盐表面修饰改善了正极材料 LiCoO_2 的循环寿命, 尤其是 AlPO_4 效果最佳。其原因是磷酸盐包覆层减少了 Co 的分解, 增强

了 Li^+ 的传导, 从而抑制了相转变过程。而非晶单质包覆的报道较少。据报道制备的碳均匀包覆在 LiCoO_2 表面的复合正极材料, 表层修饰的碳减小锂离子扩散阻力和提高锂离子扩散系数, 修饰后的材料表现出放电容量和倍率特性都有大的改善^[9], 但是在高温下石墨可能将 LiCoO_2 还原为 CoO 和 Co_3O_4 。

本文采用在惰性气氛中低温固相表面包覆单质磷, 研究了不同磷包覆量 LiCoO_2 正极材料的结构和电化学性能的影响以及不同倍率下的充放电特性。

1 实验部分

1.1 正极材料的制备和表征

先将一定比例的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

($\text{A}^\circ \text{R} 99\%$)溶于二次蒸馏水,再缓慢加到剧烈搅拌的 NaOH 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的混合溶液中,搅拌 2 h 静置约 6 h 后,离心分离,洗涤出浅粉红色沉淀。将沉淀置于 $40 \sim 60^\circ\text{C}$ 水浴中,并不断搅拌,往沉淀中加入一定量的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4HCO_3 (控制 $n(\text{Li}):n(\text{Co})=1:1$),继续搅拌 2 h 静置 6 h 后,离心分离,然后 90°C 下烘干,得到前驱体。

将前驱体在 400°C 下预烧 6 h 在玛瑙研钵中研磨均匀,压片,然后在 750°C 下烧结 6 h 得到正极材料 LiCoO_2 ,将 LiCoO_2 研磨过 400 目筛,按照单质磷与 LiCoO_2 摩尔比分别为 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.10 的配比混合研匀、压片,在高纯氩气保护下于 400°C 恒温 10 h 得到不同磷包覆的 LiCoO_2 正极材料。

测试采用的仪器是 PANalytica 公司 X Pert PRO 型自动 X 射线衍射仪对合成材料的物相进行分析, Cu 靶 (K_α , $\lambda=0.154\,06\text{ nm}$), 所用电压为 20 kV, 电流为 40 mA, 采用 JSM-5610 LV 型低真空电子扫描电子显微镜观察产物形貌。

1.2 电池的组装和电化学性能测试

将磷包覆正极活性材料 LiCoO_2 、乙炔黑和聚偏二氟乙烯 (PVDF-2) 按质量比 80:10:10 混合均匀,加入 1-甲基-2-吡咯烷酮(化学纯)中,待成粘稠状混合物时,将其均匀涂抹在直径 15 mm 的不锈钢圆片上,膜厚大约 $1.0 \sim 2.0\text{ mg}/\text{cm}^2$ 。将涂片置于 100°C 的干燥箱中 6 h 后冷却到室温备用。负极为金属锂片,厚度约为 0.40 mm。隔膜采用聚丙烯 240Q 电解液为 1 mol/L LiPF_6 的 EC 和 DMC 的混合液(体积比 1:1),然后在充氩气的手套箱中组装电池。

充放电性能测试系统采用武汉蓝电,充放电倍率为 0.2 C,电压测试范围为 $2.7 \sim 4.2\text{ V}$ 。采用德国 Thales 电化学工作站进行循环伏安测试,扫描范围: $2.70 \sim 4.50\text{ V}$,电化学交流阻抗测试,频率测试范围为 $10\text{ MHz} \sim 1\text{ MHz}$,扰动振幅为 5 mV。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

图 1 为正极材料 LiCoO_2 表面包覆磷的量分别是 1%、3%、5%、7% 和 10% 时在 400°C 下恒温 10 h 的 XRD 图。由图可知,各衍射峰的峰数、峰位置与 LiCoO_2 标准卡片 (JCHSD6-427) 大致相同,衍射峰尖锐且明显,在 2θ 角 36° 和 42° 处各出现了一个杂质峰,可能是由于少量 LiCoO_2 被还原生成氧化钴造成的。包覆后的材料都具有 $R\bar{3}m$ 空间群特征的层状结构。磷包覆样品 LiCoO_2 的各衍射峰明显,特别是峰 (006)/(102)、(108)/(110) 明显分开,层状结构特征明显,包覆后的样品峰 (006)/(102)、(108)/(110) 明显分开,说明包覆少量单质磷有利于六方结构的有序化,有利于提高材料的电化学循环性能。

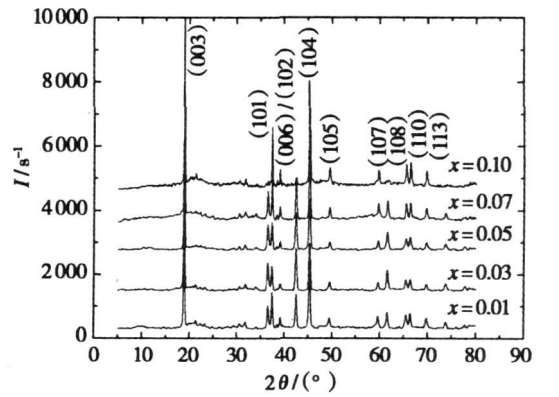


图 1 不同包覆量样品 LiCoO_2 恒温 10 h 的 XRD 图 (图中 x 代表磷的包覆量)
Fig 1 XRD patterns of LiCoO_2 at 400°C for 10 h with different Phosphorus coated content

2.2 形貌分析

图 2 为样品 LiCoO_2 和磷包覆 LiCoO_2 (包覆量为 5%) 的 SEM 图。由图可知,正极材料 LiCoO_2 颗粒呈类球形,表面较光滑,粒径分布范围窄,大约 $1 \sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 间,分散性较好。包覆少量磷的 LiCoO_2 正极材料,也呈类球形,颗粒分布窄,颗粒更加细小,大约 $0.2 \sim 0.6\text{ }\mu\text{m}$ 间,但有一定的团聚现象。

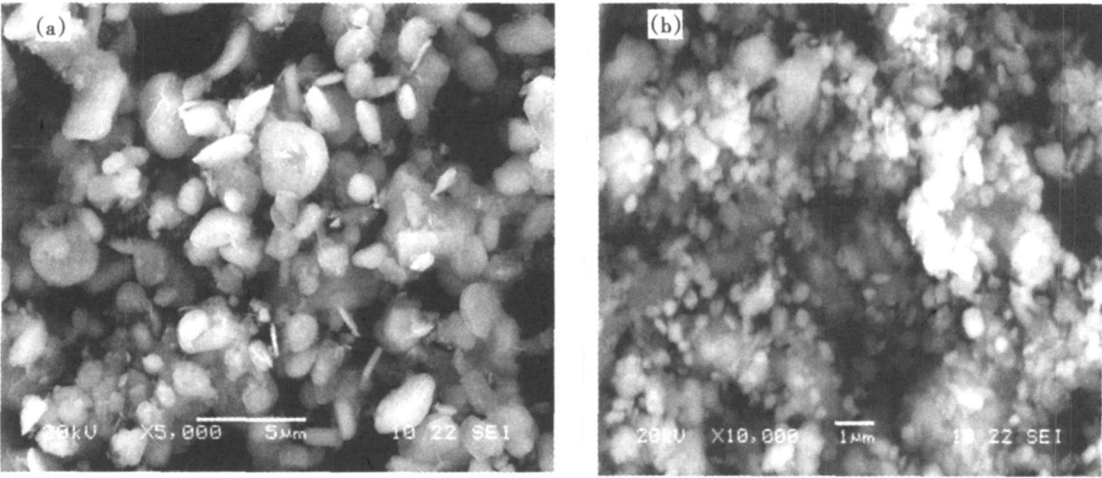


图 2 样品 LiCoO_2 和磷表面包覆 LiCoO_2 的 SEM图
Fig 2 SEM images of the LiCoO_2 and Phosphorus coated LiCoO_2

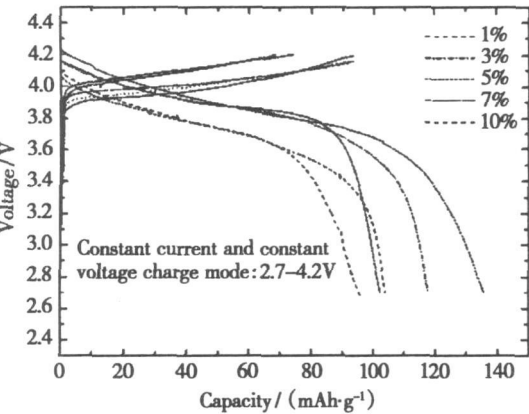


图 3 磷包覆样品 LiCoO_2 的充放电曲线
Fig 3 Charge/discharge curves of Phosphorus coated LiCoO_2

2.3 循环测试

图 3 是在 0.2 C 下 (1 C 相当于 $180 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$), 磷包覆 LiCoO_2 在 50 次循环后的充放电曲线。磷包覆量分别是 1%、3%、5%、7%和 10%的 LiCoO_2 正极材料组装电池, 在恒流充电条件下, 电压迅速上升到 3.9 V, 随着磷包覆量的增加充电平台略有下降。包覆量少时, 当 50 个循环后的放电平台较低, 下滑较大; 包覆量较多时当 $x=0.07$ 是放电平台大约是 3.85 V, 放电平台高且明显, 但 $x=0.10$ 时电压放电平台不明显, 说明包覆适量磷有利于获

得高的充放电平台, 有利于改善循环性能。在 50 个循环后, 包覆量 1%、3%、5%、7%、10%的 LiCoO_2 正极材料的容量分别为 $102.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, $117.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, $143.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, $103.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, $98.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。相比之下, 包覆量以 $x=0.05$ 较为适宜, 有利于获得良好的循环性能。

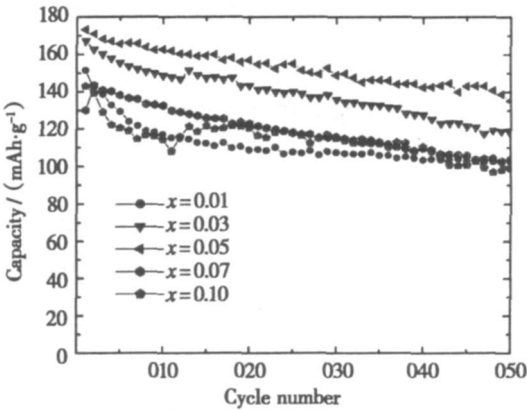


图 4 磷表面包覆 LiCoO_2 的循环性能曲线
Fig 4 Cycle Properties of Phosphorus coated LiCoO_2

由图 4 知, 当磷包覆量较少时, 初始容量相差不大, 前 10 个循环容量衰减较快, 而后衰减较慢; 包覆量为 $x=0.05$ 和 $x=0.03$ 时初始容量高且接近, 但循环性能以 $x=0.05$ 最稳定。当磷包覆较多时, 容量降低, 循环曲线波动较大, 20 个循环后趋于平稳。这可能是由于引入过量的磷降低了电池材料的电导率, 影响 Li^+ 离子的传导; 在充放一段时间后, 阳离子开始有

序排列, 循环趋于稳定。磷的包覆以 $x=0.05$ 较好, 正极材料 LiCoO_2 的初始容量为 $173.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 50个循环后容量保有率

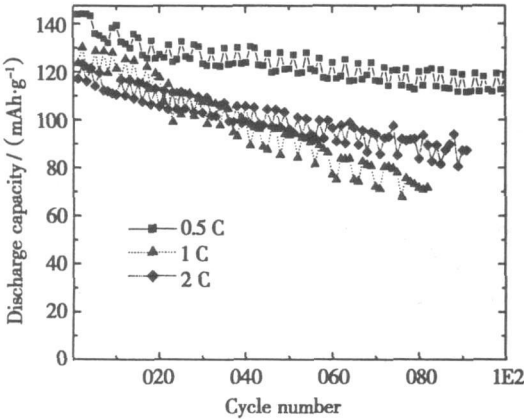


图 5 不同倍率下磷包覆 LiCoO_2 的循环性能曲线
Fig 5 Cycle properties of phosphorus-coated LiCoO_2 at different discharging rates

为 81.50% , 比容量为 $143.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 平均每次容量衰减率为 0.37% 。

图 5是以磷表面包覆正极材料 LiCoO_2 组装的电池 (包覆量为 5%), 测试了不同倍率下的循环性能。在高倍率下, 正极材料 LiCoO_2 具有较高的容量和良好的循环稳定性。在 0.5 C 倍率下, 材料的循环性能优越, 随着倍率的提高 LiCoO_2 材料的容量下降, 衰减较快。在 0.5 C 时, 正极材料 LiCoO_2 的初始容量为 $144.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 100 次循环后容量为 $118.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保有率为 82.15% , 平均每次容量损失为 0.18% 。这可能是由于磷的表面修饰减少了钴与电解液的接触面, 有效的阻止了钴的流失, 抑制了钴酸锂的相转变。这说明表面包覆适量的磷有利于钴酸锂正极材料快速充放电能力的提高和循环性能的改善。

2.4 电化学性能分析

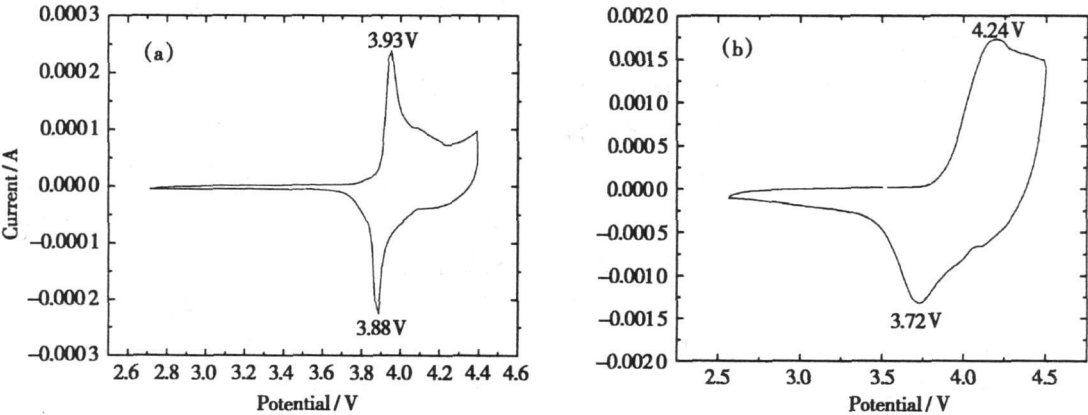


图 6 (a)磷包覆量 LiCoO_2 正极材料初始 CV曲线;
(b)磷包覆量 LiCoO_2 正极材料 100次循环后的 CV曲线
Fig 6 (a) CV curve of phosphorus-coated LiCoO_2 after 0 cycle
(b) CV curve of phosphorus-coated LiCoO_2 after 100 cycles

图 6(a)磷包覆量 LiCoO_2 正极材料初始 CV曲线, (b)磷包覆量 LiCoO_2 正极材料在 0.5 C 下 100次循环后的 CV曲线。由图可见, (a)和 (b)形状差异较大, 其中 (a)的氧化和还原峰对为 $3.93/3.88 \text{ V}$ 相当接近且相当尖锐, 相差 0.05 V 说明锂离子在该材料较易嵌入

和脱出, 具有优良的充放电效率。在 0.5 倍率下, 100个循环后, 材料的循环伏安曲线较平滑, 氧化和还原峰对 $4.24/3.72 \text{ V}$ 相差达 0.52 V 峰形不尖锐, 说明在多次循环后可能引起了材料晶体结构的畸变而产生循环容量的不可逆损失, 从而导致了充放电效率的下降。

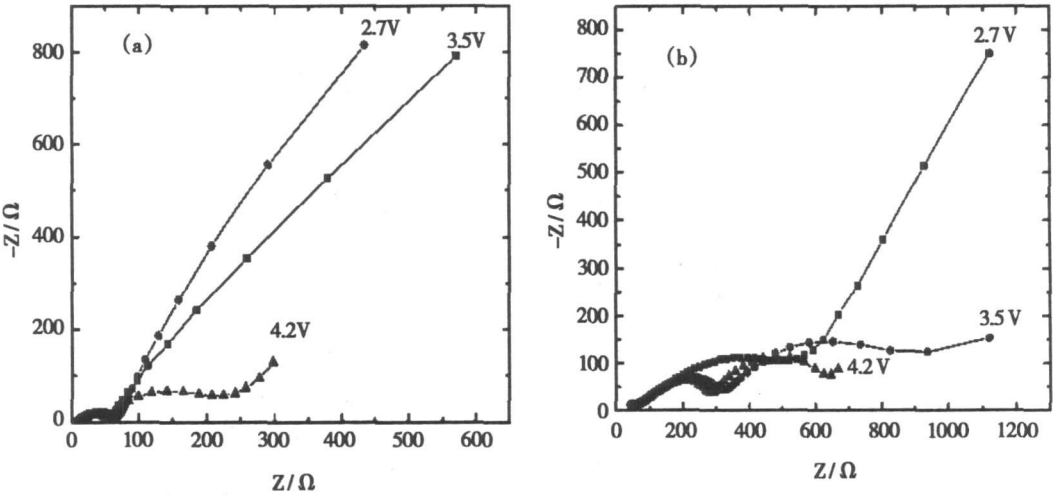


图 7 (a)不同截止电压下磷表面包覆材料 LiCoO_2 的 Nyquist图;
(b)磷表面包覆材料 LiCoO_2 在 100次循环后的不同截止电压 Nyquist图
Fig 7 (a) Nyquist Plot of Phosphorus coated LiCoO_2 at different cut off voltage
(b) Nyquist Plot of Phosphorus coated LiCoO_2 at different cut off voltage after 100 cycles

由图 7 (a) 可知, 在 2.7 V和 3.5 V下, Nyquist图由 2个容抗弧和 1条斜线组成, 在 4.2 V下由 3个半圆组成。在高频区半圆对应于电解质的阻抗, 中频区反映了 Li^+ 异相电荷转移阻抗, 低频区斜线反映了 Li^+ 在电极材料中的传递阻抗^[10]。电压在 2.7 V时, 电池处于过放电状态, 固相中 Li^+ 几乎无法嵌入, Li^+ 在固相中的扩散阻抗远大于界面反应阻抗。电压在 3.3 V时, 电池处于充放电状态, 电极反应正在进行, 电荷传递电阻及 Li^+ 扩散阻抗是整个电极反应的决定因素。而电极在 4.2 V时, 处于过充电状态, Li^+ 扩散阻抗不再重要, 整个电极反应将有电极反应动力学控制。由图 (b) 可知, 在 100次充放循环后正极材料的阻抗发生了明显变化, 不同截至电压下电阻都明显增大, 其受控因素也发生了变化。在多次循环后, 由于表面电解质膜的形成, 增加了锂离子在电解质溶液和晶体之间的扩散阻力, 使得 Li^+ 离子扩散系数减小。在高频区电解质阻抗明显, 在中高频区, 受界面膜和电荷转移阻抗共同作用, 在中频区容抗弧可能是体系的电化学反应引起的, 在低频区离子受迁移阻抗控制。多次循环后, 在 3.5 V截止电压下材料分别在中频区和低频区出现了一个容抗弧, 这可能是在多次循环

后材料晶体结构发生相转变, 材料的中值电压已经低于 3.5 V, 电池处于过充电状态。

3 结 论

采用低温热处理制备了单质磷表面包覆的 LiCoO_2 正极材料。磷包覆正极材料 LiCoO_2 的初始氧化和还原峰对相当接近且相当尖锐, 说明磷包覆的锂离子正极材料较易嵌入和脱出, 具有优良的充放电效率。在多次循环后材料晶体结构发生畸变, 造成了循环容量的不可逆损失。在多次循环后, 测试阻抗发现不同截至电压下内阻都明显增大, 其受控因素也发生了变化。这可能是随着循环次数的增加表面电解质膜的形成, 增加了锂离子在电解质溶液和正极材料之间的扩散阻力, 使得 Li^+ 离子扩散系数减小, 内阻增大。

在 0.2 C充放倍率下, 5%磷包覆正极材料 LiCoO_2 表现出良好的循环性能, 其首次放电容量为 $173.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 在 50个循环后放电容量为 $143.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保有率为 81.50%, 平均每次容量衰减率为 0.37%。在 0.5 C充放倍率下, 5%磷包覆的 LiCoO_2 正极材料的首次放电容量为 $144.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 100次循环后放电

容量为 $118.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保有率为 82.15%, 平均每次容量损失为 0.18%。磷的表面修饰有效的阻止了钴的流失, 抑制了钴酸锂的相转变, 从而提高了钴酸锂正极材料的快速充放电能力和循环性能。

参考文献:

- [1] Yoshio N. Lithium ion secondary batteries: past 10 years and the future. J. J. Power Sources, 2001, 100(1-2): 101-106
- [2] Zhao H, Gao L, Qiu W, et al. Improvement of electrochemical stability of LiCoO_2 cathode by a nano-crystalline coating. J. J. Power Sources, 2004, 132(1-2): 195-200
- [3] Fei G T K, Kao H M, Muralidharan P, et al. Electrochemical and solid-state NMR studies on LiCoO_2 coated with Al_2O_3 derived from carboxylate-alumoxane. J. J. Power Sources, 2006, 163(1): 135-143
- [4] Lee J K, Kim T, Park B. Metal phosphate coating on LiCoO_2 cathodes with high cutoff voltages. J. Materials Research Bulletin, 2007, 42(7): 1201-1211.
- [5] Cho J K, Kim T, Kim C, et al. Comparison of Al_2O_3 - and AlPO_4 -coated LiCoO_2 cathode materials for a Li-ion cell. J. J. Power Sources, 2005, 146(1-2): 58-64
- [6] Wang H, Zhu L, Chen M. Effects of $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ -coating on electrochemical performance of LiCoO_2 cathode. J. Journal of Rare Earths, 2007, 25(1): 124-128
- [7] Chung K Y, Yoon W S, Lee Y S, et al. In situ XRD studies of the structural changes of ZrO_2 -coated LiCoO_2 during cycling and their effects on capacity retention in lithium batteries. J. J. Power Sources, 2006, 163(1): 185-190
- [8] Cao Q, Zhang H P, Wang G, et al. A novel carbon-coated LiCoO_2 as cathode material for lithium ion battery. J. Electrochemical Communications, 2007, 9(5): 1228-1232
- [9] 高虹, 杨勤峰. 锂离子电池正极材料的碳包覆研究. J. 有色矿冶, 2006, 22(2): 29-33
- [10] Xu Z, Xu L, Lai Q, et al. Microemulsion synthesis of LiFePO_4/C and its electrochemical properties as cathode materials for lithium-ion cells. J. Materials Chemistry and Physics, 2007, 105(1): 80-85

Study on Electrochemical Performance of Phosphorus coating LiCoO_2

PENG Zheng-jun², LI Fa-qiang, ZHANG Li-juan², REN Qi-dong²

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: Phosphorus-coated LiCoO_2 ultrafine powder was synthesized by low-temperature solid-phase method. The effects of the phosphorus content on the physics and electrochemical performance of LiCoO_2 were investigated. The materials were characterized by XRD and SEM, and it was found that the ultrafine powder has layered structure, smooth surface, uniform distribution, with particle size between $0.2 - 0.6 \mu\text{m}$. Charge-discharge cycle test showed that compared with LiCoO_2 , phosphorus-coated LiCoO_2 has a slight decreased voltage platform. At 0.2 C , the initial discharge capacity of phosphorus-coated LiCoO_2 is $173.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ and discharge capacity after 50 cycles is $143.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. At 0.5 C , the initial discharge capacity is $144.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ and discharge capacity after 100 cycles is $118.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, the average loss for each cycle is 0.18%.

Key words: LiCoO_2 ; Layered structure; Surface coating; Electrochemical performance