

## LiFePO<sub>4</sub> 包覆 LiCoO<sub>2</sub> 的结构及性能

王志国, 彭文杰, 王志兴, 郭华军, 李新海

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

**摘要:** 采用固相法在锂离子电池正极材料 LiCoO<sub>2</sub> 表面包覆一层 LiFePO<sub>4</sub>; 研究了 LiFePO<sub>4</sub> 包覆量对材料性能的影响; 采用 X 射线衍射仪和扫描电镜分析样品的晶体结构和表面形貌。研究表明: 样品具备 LiCoO<sub>2</sub> 的  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> 型层状结构, 但随着包覆量的增加, XRD 衍射谱显示样品存在多种杂相; 合成的样品电化学性能良好, 当 LiFePO<sub>4</sub> 的包覆量为 1% 时, 在室温下以 0.1C 倍率充放电, 首次放电比容量达 145.9 mA·h/g, 纯相 LiCoO<sub>2</sub> 放电比容量为 146.2 mA·h/g。样品采用 1C 倍率放电时, 首次放电比容量达 138.9 mA·h/g, 循环性能较好, 经过 20 次循环放电比容量仅衰减 4.97%。

**关键词:** 正极材料; LiCoO<sub>2</sub>; LiFePO<sub>4</sub>

中图分类号: TM 912.9

文献标识码: A

## Structure and properties of LiFePO<sub>4</sub> coated LiCoO<sub>2</sub>

WANG Zhi-guo, PENG Wen-jie, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun, LI Xin-hai

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** LiCoO<sub>2</sub> cathode materials were coated with LiFePO<sub>4</sub> by the solid state reaction for lithium-ion batteries. The effects of LiFePO<sub>4</sub> coating amount on properties of samples were studied. The crystalline structure and morphology of samples were analyzed by X-ray diffractometry and scanning electron microscopy, respectively. The results show that the samples own the  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> layered structure of LiCoO<sub>2</sub>. But with the increase of coating amount, XRD patterns show more impurity phases. The samples show excellent electrochemical performance. At room temperature, the specific discharge capacity of the sample coated with 1% LiFePO<sub>4</sub> reaches 145.9 mA·h/g at 0.1C, while the specific discharge capacity of pure LiCoO<sub>2</sub> reaches 146.2 mA·h/g. The specific discharge capacity at 1C reaches 138.9 mA·h/g. The materials show better cycle performance. The capacity only loses 4.97% after 20 cycles.

**Key words:** cathode material; LiCoO<sub>2</sub>; LiFePO<sub>4</sub>

随着对二次化学能源需求的不断增加和环保要求的提高, 人们对低污染的二次化学电源的开发和应用越来越关注。目前, 商品化锂离子电池大部分仍然采用 LiCoO<sub>2</sub> 作为正极材料<sup>[1]</sup>。但 LiCoO<sub>2</sub> 在安全性方面存在致命的缺陷。在过充状态下, LiCoO<sub>2</sub> 骨架会发生坍塌, 造成电池爆炸。LiCoO<sub>2</sub> 在 230 °C 时会与电解液发生很强的放热反应, 可能引起燃烧甚至爆炸<sup>[2-3]</sup>。在电池中, LiCoO<sub>2</sub> 和电解液通常直接接触, 两者之间的

恶性作用是引起 LiCoO<sub>2</sub> 和电池性能劣化的重要原因。针对上述问题, 许多研究工作者采用表面包覆的方法, 抑制其与电解液发生反应。目前, 由于要求覆盖物化学性能稳定, 人们对在正极材料表面包覆无电化学活性金属氧化物的研究工作较多, 将 ZrO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO 和 TiO<sub>2</sub> 等材料包覆在 LiCoO<sub>2</sub> 材料的表面, 对 LiCoO<sub>2</sub> 进行表面修饰, 可以较好地抑制 LiCoO<sub>2</sub> 和电解液之间的恶性相互作用, 同时减轻 Co 在充电下的

溶解, 从而改善  $\text{LiCoO}_2$  的安全性能及有关电化学性能<sup>[4-8]</sup>。但是, 目前关于在  $\text{LiCoO}_2$  正极材料表面包覆具有电化学活性物质的文献报道甚少。

橄榄石型磷酸铁锂  $\text{LiFePO}_4$ <sup>[9-10]</sup>能够可逆地脱嵌锂离子, 具有良好的电化学性能, 可逆充放电比容量较高, 具有较稳定的氧化状态, 安全性能好, 高温性好, 循环寿命长, 同时又具有无毒、无污染、原材料来源广泛、价格低等优点, 被认为是极具潜力的新一代正极材料<sup>[11-16]</sup>。鉴于  $\text{LiFePO}_4$  的诸多优点, 本文作者探索采用高温固相法在  $\text{LiCoO}_2$  表面包覆一层具有电化学活性的  $\text{LiFePO}_4$  正极材料, 研究  $\text{LiFePO}_4$  包覆量对  $\text{LiCoO}_2$  物理特性和电化学性能的影响, 以期改善  $\text{LiCoO}_2$  的有关性能, 提高产品的竞争力, 为进一步研究提供实验数据及理论依据。

## 1 实验

### 1.1 材料的制备

将  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (工业级,  $\geq 99.6\%$ ) 和  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  (专用级,  $\geq 99.0\%$ ) 按化学计量比 1:1 混合, 在行星式球磨机中高速球磨 5 h。再将经过球磨处理后的混合物前驱体与  $\text{LiCoO}_2$  (湖南杉杉新材料有限公司) 混合均匀,  $\text{LiFePO}_4$  的包覆量即  $\text{LiFePO}_4$  相对  $\text{LiCoO}_2$  的质量分数分别为 1%, 2%, 5%, 10% 和 20%。将混合后的物料放入瓷舟中, 然后移至管式炉内, 在氩气气流下以 600 °C 煅烧 18 h, 使前驱体混合物转化为  $\text{LiFePO}_4$ , 随炉冷却至室温, 即得到  $\text{LiFePO}_4$  包覆  $\text{LiCoO}_2$  的样品。

### 1.2 材料的分析与表征

采用的仪器为日本 Rigaku D/max2550VB+18 kW 转靶 X 射线衍射仪。物相分析的条件为:  $\text{Cu K}\alpha$  辐射, 40 kV, 50 mA, 步宽 0.02°, 扫描速度 2 (°)/min, 扫描范围  $(2\theta) 10^\circ \sim 90^\circ$ 。用 JEOL 公司的 JSM-6380LV 扫描电子显微镜在 20 kV 分别以不同的放大倍数观察样品的表面形貌。

### 1.3 实验电池的组装与测试

通过组装的 CR2025 型扣式电池测试材料的电化学性能。正极材料、乙炔黑(电池级, 广东省化工进出口公司)和 PVDF(聚偏二氟乙烯, 法国阿托化学公司)按质量比为 8:1:1 混合并研磨均匀后, 加入适量的有机溶剂 NMP(N-甲基吡咯烷酮, 99.9%, 南京京龙化工厂), 研磨成均匀糊状物后涂于厚度为 20  $\mu\text{m}$  的铝箔

上, 在 120 °C 真空干燥至少 6 h 得到正极片。在充满高纯氩的手套箱内, 以金属锂片为负极, Celgard2300 微孔聚丙烯膜(Celgard Inc., USA)为隔膜, 以溶于 EC(碳酸乙烯酯)、DMC(1, 2-二甲基碳酸酯)、EMC(碳酸甲乙酯)(体积比为 1:1:1)的 1 mol/L  $\text{LiPF}_6$  为电解液, 组装成 CR2025 型扣式电池。在 BTS-51 二次电池性能检测仪(深圳新威尔多电子设备有限公司)上测试电池的充放电性能。采用恒流/恒压方式对电池充电, 以恒流方式进行放电。恒流充电电流为 14 mA/g, 样品的终止电压为 4.3 V; 放电采用恒流放电, 样品的终止电压为 3.0 V。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成样品的物相分析

不同  $\text{LiFePO}_4$  包覆量的样品其 XRD 谱如图 1 所示。 $\text{LiCoO}_2$  属于  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  型层状岩盐结构, 空间群为 R3m。可以看出,  $\text{LiFePO}_4$  包覆  $\text{LiCoO}_2$  样品存在多种杂相, 即高温固相合成时在一定程度上破坏了  $\text{LiCoO}_2$  的晶体结构。并且随着包覆量的增加, 杂相的衍射峰峰强逐渐增强, 合成的样品中含有的杂相逐渐增加。主要存在的杂相有  $\text{CoO}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  等。经分析认为, 合成  $\text{LiFePO}_4$  的原料  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  具有还原性, 高温时在氩气保护性气氛下将  $\text{LiCoO}_2$  还原。因此, 随着包覆量的增加, 包覆的效果显著下降。当  $\text{LiFePO}_4$  包覆量为 1% 时, 仅存在微量的  $\text{CoO}$  杂相, 样品基本保持  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  型层状岩盐结构。

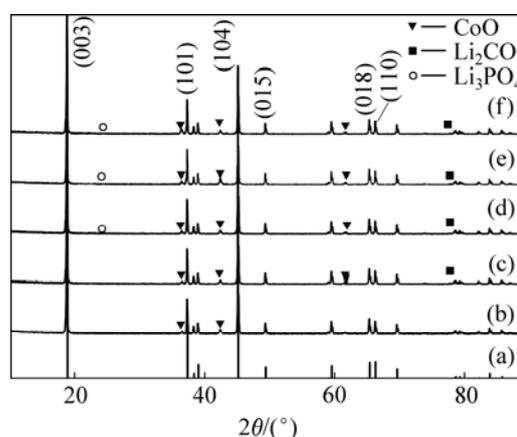


图 1  $\text{LiFePO}_4$  包覆  $\text{LiCoO}_2$  样品的 XRD 衍射图谱

Fig.1 XRD patterns of sample  $\text{LiFePO}_4$ -coated  $\text{LiCoO}_2$  with different contents of  $\text{LiFePO}_4$ : (a) 0; (b) 1%; (c) 2%; (d) 5%; (e) 10%; (f) 20%

## 2.2 合成样品的表面形貌分析

不同  $\text{LiFePO}_4$  包覆量样品的扫描电镜图如图 2 所示。可以看出, 包覆前后样品晶粒表面形貌有较大的差别。纯相  $\text{LiCoO}_2$  晶粒轮廓清晰, 表面光滑; 包覆后的  $\text{LiCoO}_2$  晶粒表面比较粗糙, 表面粘有许多细小颗粒, 经分析认为是  $\text{LiFePO}_4$  晶粒或是杂相颗粒, 表明  $\text{LiFePO}_4$  或杂相颗粒已包覆在  $\text{LiCoO}_2$  晶粒的表面。然而, 随着  $\text{LiFePO}_4$  包覆量的增加,  $\text{LiCoO}_2$  晶粒表面粗糙程度增加, 包覆物晶粒与  $\text{LiCoO}_2$  晶粒明显分开, 并有团聚现象, 导致晶粒长大, 包覆效果不很明显, 其结果相当于在  $\text{LiCoO}_2$  晶格中进行掺杂, 从而使颗粒存在微裂纹。

## 2.3 电化学性能测试与表征

测试条件: 于倍率为 0.1C、恒流恒压充电, 于倍

率为 0.1C、恒流放电, 电压为 3.0~4.5 V, 温度为 25  $^{\circ}\text{C}$ 。不同  $\text{LiFePO}_4$  包覆量的样品首次充放电曲线如图 3 所示。从图 3 可以看出, 合成的  $\text{LiFePO}_4$  包覆  $\text{LiCoO}_2$  样品的首次充放电比容量较未包覆有所下降, 并且随着包覆量的增加, 下降幅度趋于显著。纯相  $\text{LiCoO}_2$  的首次放电比容量为 146.2  $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ ,  $\text{LiFePO}_4$  的包覆量为 1%, 2%, 5%, 10% 和 20% 时, 样品的首次放电比容量分别为 145.9, 123.5, 109.2, 86.3 和 76.6  $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ , 其中包覆量为 1% 时合成的样品充放电平台较好。经分析认为  $\text{LiFePO}_4$  包覆  $\text{LiCoO}_2$  样品存在多种杂相, 高温固相合成时在一定程度上破坏了  $\text{LiCoO}_2$  的晶体结构, 使得  $\text{Li}^+$  的嵌入和脱嵌发生困难, 从而影响材料的电化学性能。在充放电循环过程中, 随着锂离子的嵌入、脱出, 晶格会相应地收缩或膨胀而产生晶格应力, 由于颗粒表面存在微裂纹, 很容易受到这种晶格

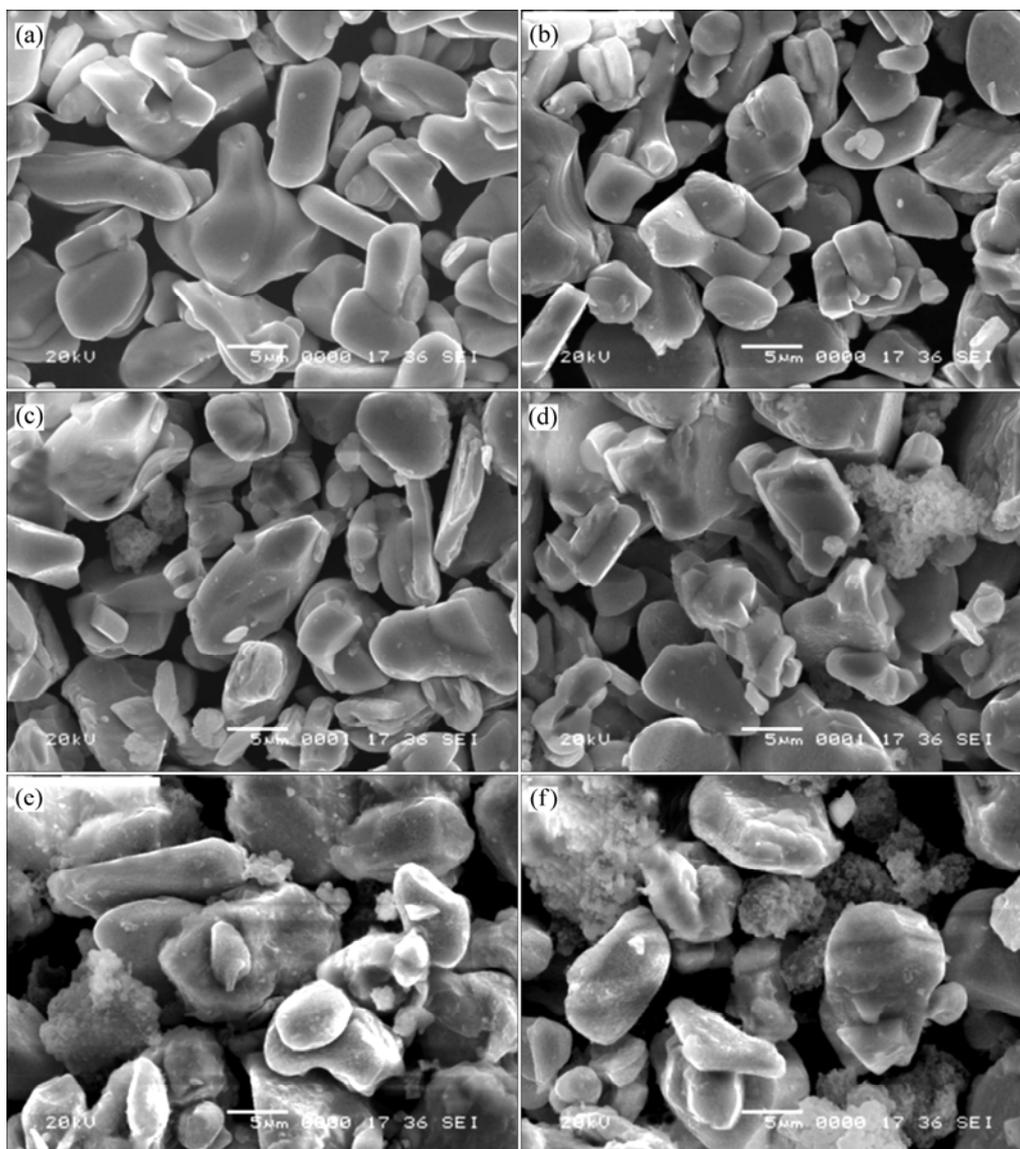


图 2  $\text{LiFePO}_4$  包覆  $\text{LiCoO}_2$  样品的 SEM 图

Fig.2 SEM images of  $\text{LiFePO}_4$ -coated  $\text{LiCoO}_2$  with different contents of  $\text{LiFePO}_4$ : (a) 0; (b) 1%; (c) 2%; (d) 5%; (e) 10%; (f) 20%

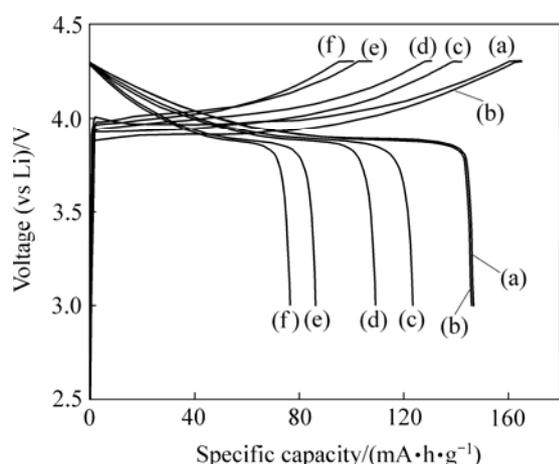


图 3  $\text{LiFePO}_4$  包覆  $\text{LiCoO}_2$  样品的首次充放电曲线

**Fig.3** The first charge-discharge curves of  $\text{LiFePO}_4$ -coated  $\text{LiCoO}_2$  with different contents of  $\text{LiFePO}_4$ : (a) 0%; (b) 1%; (c) 2%; (d) 5%; (e) 10%; (f) 20%

应力的影响而在局部区域内发生破损, 同时, 导致  $\text{LiCoO}_2$  发生层间松动而脱落。正是这种结构上的破坏使得内阻增大, 导致循环容量急剧衰减, 因而, 其放电比容量随着  $\text{LiFePO}_4$  包覆量的增加反而减小。

材料高倍率性能是电池正极材料的一个重要性能参数, 直接影响着二次锂离子电池在大功率电器中的应用。图 4 所示为不同  $\text{LiFePO}_4$  包覆量的样品在 1C 倍率、放电电流密度为 140 mA/g 时的首次充放电曲线。锂离子电池正极材料  $\text{LiCoO}_2$  的高倍率放电性能比较理想。可以看出, 纯相  $\text{LiCoO}_2$  在 1C 倍率放电时首次放电比容量为 138.2 mA·h/g,  $\text{LiFePO}_4$  的包覆量为 1% 时, 样品的首次放电比容量分别为 138.9 mA·h/g。

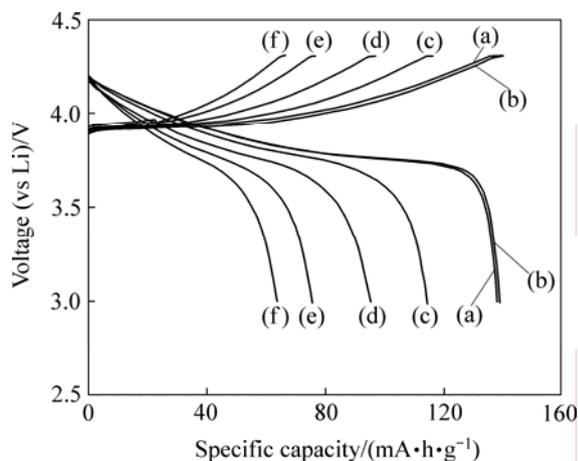


图 4  $\text{LiFePO}_4$  包覆  $\text{LiCoO}_2$  样品的 1C 充放电曲线

**Fig.4** Charge-discharge curves of  $\text{LiFePO}_4$ -coated  $\text{LiCoO}_2$  at 1C and different contents of  $\text{LiFePO}_4$ : (a) 0%; (b) 1%; (c) 2%; (d) 5%; (e) 10%; (f) 20%

不同  $\text{LiFePO}_4$  包覆量的样品循环性能曲线如图 5 所示。 $\text{LiCoO}_2$  在高倍率下进行循环性能测试, 除了要克服其结构稳定性差的缺点外, 还要着力改善颗粒的电子电导, 降低颗粒之间电荷转移阻抗。目前, 锂离子电池多数使用  $\text{LiPF}_6$  为溶质的有机电解液。此类电解液或因微量水催化分解  $\text{LiPF}_6$ , 或因其不纯含有一定量的酸性物质 HF。在此酸性电解液中, 过渡金属氧化物型正极材料有被溶解侵蚀的可能。另外, 电解液分解生成自由基也可能导致电极材料溶解。正极材料表面经包覆处理, 通过物理隔绝减少其与电解液的接触面积, 从而抑制正极材料与电解液的反应。

从图 5 可以看出, 各样品在电倍率为 1C、放电电流密度为 140 mA/g 时循环性能均较好。经过 20 次循环, 各样品的放电比容量衰减很少。其中, 纯相  $\text{LiCoO}_2$  经过 20 次循环, 放电比容量衰减 5.75%; 包覆量为 1% 时合成的样品经过 20 次循环, 放电比容量仅衰减 4.97%, 循环性能较纯相  $\text{LiCoO}_2$  有所改善。但包覆量过多时, 材料的放电容量显著下降。

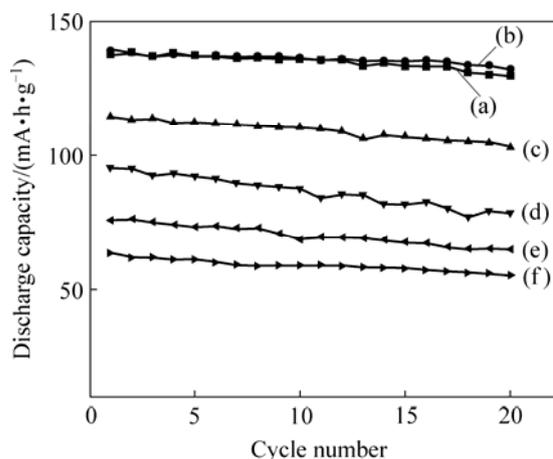


图 5  $\text{LiFePO}_4$  包覆  $\text{LiCoO}_2$  样品的循环性能曲线

**Fig.5** Cycle performance curves of  $\text{LiFePO}_4$ -coated  $\text{LiCoO}_2$  with different contents of  $\text{LiFePO}_4$ : (a) 0%; (b) 1%; (c) 2%; (d) 5%; (e) 10%; (f) 20%

由此可见,  $\text{LiFePO}_4$  的包覆量为 1% 时样品的综合性能较好。当  $\text{LiFePO}_4$  的包覆量增加时, 在一定程度上破坏了  $\text{LiCoO}_2$  的晶体结构, 样品中含有的杂相也相应增多, 其结果相当于在  $\text{LiCoO}_2$  晶格中进行掺杂, 从而降低了样品的电化学性能。

### 3 结论

1) 采用高温固相法在锂离子电池正极材料

LiCoO<sub>2</sub>的表面包覆一层 LiFePO<sub>4</sub>。

2) 高温固相合成时, 由于合成 LiFePO<sub>4</sub> 的原料 FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 具有还原性, 高温时在氩气保护性气氛下将 LiCoO<sub>2</sub> 还原, 在一定程度上破坏了 LiCoO<sub>2</sub> 的晶体结构, 合成的样品存在多种杂相, 主要有 CoO, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 等, 其结果相当于在 LiCoO<sub>2</sub> 晶格中进行掺杂, 并且随着包覆量的增加, 合成的样品中含有的杂相逐渐增多。

3) LiFePO<sub>4</sub> 的包覆量为 1% 时样品综合性能较好, 样品存在微量的 CoO 杂相, LiCoO<sub>2</sub> 颗粒表面有一层 LiFePO<sub>4</sub> 包覆层, 0.1C 倍率首次放电比容量达到 145.9 mA·h/g, 1C 倍率首次放电比容量达到 138.9 mA·h/g, 为 0.1C 倍率放电比容量的 95.2%, 循环性能与纯相 LiCoO<sub>2</sub> 的相比也有所改善, 经过 20 次循环, 放电比容量仅衰减 4.97%。

## REFERENCES

- [1] JUNJI A, YOSHITO G, YOSHINAO O. Synthesis and structure refinement of LiCoO<sub>2</sub> single crystals[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1998, 141(1): 298–302.
- [2] KANG S G, KANG S Y, RYU K S, CHANG S H. Electrochemical and structural properties of HT-LiCoO<sub>2</sub> and LT-LiCoO<sub>2</sub> prepared by the citrate sol-gel method[J]. *Solid State Ionics*, 1999, 120(1): 155–161.
- [3] FREITAS M B J G, GARCIA E M. Electrochemical recycling of cobalt from cathodes of spent lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 171(7): 953–959.
- [4] LIU L, CHEN L, HUANG X, YANG X Q, YOON W S, LEE H S, MCBREEN J. Electrochemical and in situ synchrotron XRD studies on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-coated LiCoO<sub>2</sub> cathode material[J]. *Electrochem Soc*, 2004, 151(9): A1344–A1351.
- [5] FEY G T K, KAO H M, MURALIDHARAN P, KUMAR T P, CHO Y D. Electrochemical and solid-state NMR studies on LiCoO<sub>2</sub> coated with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> derived from carboxylate-alumoxane[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 163(3): 135–143.
- [6] SUN Y K, CHO S W, MYUNG S T, AMINE K, PRAKASH J. Effect of AlF<sub>3</sub> coating amount on high voltage cycling performance of LiCoO<sub>2</sub>[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 53(8): 1013–1019.
- [7] CHUNG K Y, YOON W S, MCBREEN J, YANG X Q, OH S H. In situ X-ray diffraction studies on the mechanism of capacity retention improvement by coating at the surface of LiCoO<sub>2</sub>[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 174(7): 619–623.
- [8] LI C, ZHANG H P, FU L J, LIU H, WU Y P, RAHM E, HOLZER, WU H Q. Cathode materials modified by surface coating for lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(12): 3872–3883.
- [9] PADHI A K, NAJUNDASWAMY K S, GOODENOUGH J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 1997, 144(4): 1188–1194.
- [10] YAMADA A, CHUNG S C, HINOKMNA K. Optimized LiFePO<sub>4</sub> for lithium battery cathodes[J]. *J Electrochem Soc*, 2001, 148(3): A224–A229.
- [11] CROCE F, EPIFANIO A D, HASSOUN J, DEPTULA A, OLCZAC T, SCROSATI B. A novel concept for the synthesis of an improved LiFePO<sub>4</sub> lithium battery cathode[J]. *Electrochem and Solid State Lett*, 2002, 5(3): A47–A50.
- [12] KIM H Y, CHO B W, CHO W II. Electronically conductive phosphor-olivines as lithium storage electrodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 132(12): 235–239.
- [13] OJCZYK W, MARZEC J, SWIERCZEK K, ZAJAC W, MOLEND A M, DZIEMBAJ R, MOLEND A J. Studies of selected synthesis procedures of the conducting LiFePO<sub>4</sub>-based composite cathode materials for Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 173(5): 700–706.
- [14] STRIEBEL K, SHIM J, SRINIVASAN V, NEWMAN J. Comparison of LiFePO<sub>4</sub> from different sources[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152(4): A664–A670.
- [15] WANG G X, YANG L, BEWLAY S L, CHEN Y, LIU H K, AHN J H. Electrochemical properties of carbon coated LiFePO<sub>4</sub> cathode materials[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 146(6): 521–524.
- [16] KOLTYPIN M, AURBACH D, NAZAR L, ELLIS B. More on the performance of LiFePO<sub>4</sub> electrodes—The effect of synthesis route, solution composition, aging, and temperature[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 174(6): 1241–1250.

(编辑 陈灿华)