

文章编号: 1004 - 0609(2004)05 - 0860 - 05

有机溶剂醇热法对 LiCoO_2 正极表面修饰^①

张绍丽¹, 姚素薇¹, 许 刚², 徐 宁², 王念举²

(1. 天津大学 化工学院 应用化学系, 天津 300072; 2. 天津力神电池股份有限公司, 天津 300384)

摘 要: 采用有机溶剂醇热法, 以异丙醇铝为原材料对 LiCoO_2 进行表面处理。通过 XRD、SEM 对包覆前后正极材料的微观结构进行表征, 对包覆前后正极材料的电化学性能进行测试。结果表明: 包覆后正极材料的充放电效率明显提高, 循环 30 次后容量保持率由包覆前的 84.1% 提高到包覆后的 93.2%。这归因于包覆后 LiCoO_2 表面形成的 Al_2O_3 或 $\text{LiAl}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 层, 该层起到阻挡层的作用, 有效地抑制 Co^{4+} 与电解液反应, 稳定了 LiCoO_2 结构, 提高了电化学循环性能。

关键词: 有机溶剂醇热法; 表面修饰; 循环性能; 充放电效率

中图分类号: TM 912.9

文献标识码: A

Surface modified LiCoO_2 cathode material by organic solvent alcohol heating method

ZHANG Shao-li¹, YAO Su-wei¹, XU Gang², XU Ning², WANG Nian-ju²

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;
2. Tianjin Lishen Battery Joint-Stock Co. Ltd, Tianjin 300384, China)

Abstract: The organic solvent alcohol heating method was used to modify LiCoO_2 cathode material's surface with aluminium isopropoxide. The structures of surface-modified LiCoO_2 cathode material were characterized with X-ray diffraction(XRD) and scanning electron microscope(SEM). The electrochemical measurement results show that the charge/discharge efficiency of coated LiCoO_2 is improved significantly and the capacity retention is increased from 84.1% to 93.2% after 30 cycle times. The improvements are attributed to the Al_2O_3 or solid solution $\text{LiAl}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ layer on the LiCoO_2 surface. The coating layer is effective in stopping reactions of Co^{4+} ions with electrolyte, and stabilizes the structure of LiCoO_2 , so improving the electrochemical cycle performance.

Key words: organic solvent alcohol heating method; surface modification; cycle performance; charge/discharge efficiency

钴酸锂(LiCoO_2)是目前锂离子蓄电池商业化的正极材料,相对于其它材料来说, LiCoO_2 是比较稳定的,但是当进行深度循环时, LiCoO_2 的容量衰减很大^[1, 2]。锂离子的可逆脱出量最多为 0.5 个单元,当脱出量大于 0.5 个单元时,它在有机溶剂中不稳定,会发生失去氧的反应,在附近发生可逆相变,从三方对称性转变为单斜对称性。该转变是由于锂离子在离散的晶体位置发生有序变化产生的,

并伴随着晶体常数的细微变化^[3, 4],但是不会导致次晶格发生明显的破坏。发生相变后的结构不稳定,容易发生衰减,并伴随钴的损失。该损失是由于钴从其所在的平台迁移到锂所在的平面,钴离子通过锂离子所在平面迁移到电解质中造成的。

许多研究者通过掺杂来改善 LiCoO_2 的循环性能。掺入非嵌入金属离子虽能稳定结构,但降低了电化学容量,而且掺杂并不能提高循环性能^[5-9]。

① 收稿日期: 2003 - 06 - 17; 修订日期: 2003 - 12 - 11

作者简介: 张绍丽(1977 -),女,硕士研究生。

通讯作者: 张绍丽,电话: 022 - 27401794; E-mail: shaolizhang@eyou.com

近期的研究^[10, 11]发现, 对正极材料进行表面修饰可以较好地抑制正极材料与电解液之间的恶性作用, 以提高循环性能。赵方辉等^[12]在 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 表面包覆 MgO , 其循环性能得到明显改善。

有机溶剂醇热法采用有机溶剂代替水作为溶剂, 通过类似于水热合成的原理来制备有机化合物, 是近年发展起来的一种新的合成途径, 备受人们的重视。

本文作者采用有机溶剂醇热法在 LiCoO_2 表面包覆 Al_2O_3 , 并对包覆后材料的结构和性能进行了测试。

1 实验

1.1 样品制备

采用日本化学公司生产的 LiCoO_2 作为包覆前的原材料, 包覆量为 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{LiCoO}_2) = 2\%$ 。制备过程如下: 将异丙醇铝溶于异丙醇中, 保持恒温 $25\text{ }^\circ\text{C}$, 用磁子搅拌机连续搅拌 15 h ; 然后将称量好的 LiCoO_2 粉末缓缓加入包覆液中, 边加热边搅拌, 持续搅拌加热到 $90\text{ }^\circ\text{C}$; 蒸发成稠状物后, 将其放入真空干燥箱于 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 烘 3 h , 再将烘干后的粉末置于马弗炉中, 于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 3 h , 随炉冷却到室温即得到样品。

1.2 电化学测试

将包覆前后的 LiCoO_2 粉末、乙炔黑和粘接剂 PVDF 按质量比 $84:9:7$ 配比。将 PVDF 溶于 NMP 中制胶, 当 PVDF 溶好后, 抽真空除去气泡, 然后加入正极粉和导电剂并充分搅拌, 均匀涂在铝箔上, 烘干压片。以金属锂片为对电极, Celgard2400 为隔膜, EC+DMC(体积比 $1:1$) + 1 mol/L LiPF_6 为电解液, 装配成 CR2430 型扣式电池, 静置 12 h 后供测试。上述实验在充满氩气的手套箱内进行。

采用电化学工作站 IM6 进行循环伏安测试。用武汉 LAND 电池充放电测试系统对扣式电池进行恒电流充放电循环测试, 测试包覆前后 LiCoO_2 正极材料的比容量和循环性能。充放电机制为: 0.1 C 恒流充电到 4.5 V , 0.1 C 恒流放电到 3.0 V 。

1.3 微观结构表征

采用日本理学 D/max-2500 X 射线衍射仪, CuK_α 作为衍射源对包覆前后的物相进行测试。用扫描电镜(ESEM XL30)观察包覆前后的形貌。

2 结果与讨论

2.1 包覆前后 LiCoO_2 粉末的形貌

图 1 所示为 LiCoO_2 粉末包覆前后的扫描电镜像。从图中可以看出, 包覆前后的颗粒尺寸、分布均匀性无明显变化, 但颗粒形貌有较大的差别。包覆前的颗粒表面光滑平整, 包覆后的颗粒表面沾有许多小颗粒, 在高倍显微像中更明显。由于包覆量较小, 在 LiCoO_2 颗粒表面未形成连续致密的 Al_2O_3 膜, 只是有许多微小颗粒的 Al_2O_3 包覆在 LiCoO_2 颗粒的表面上。

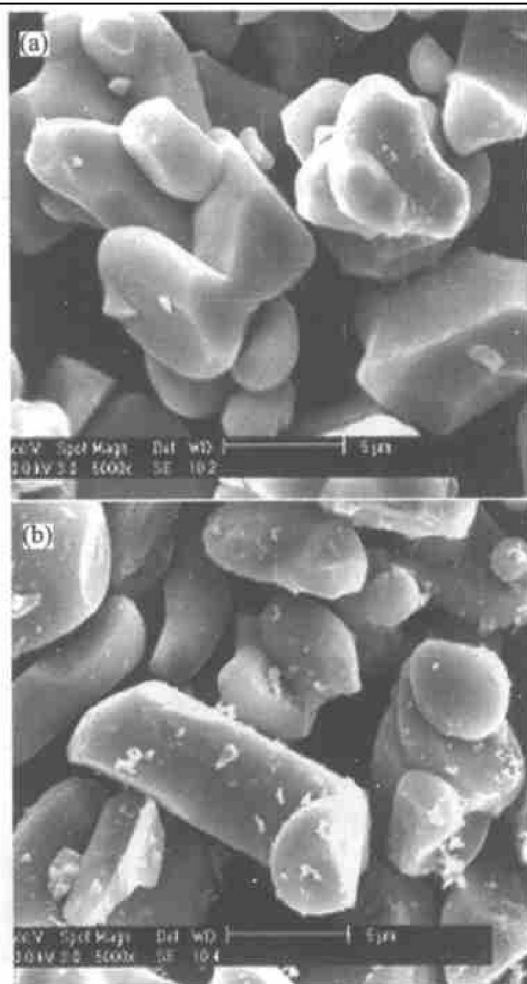


图 1 包覆前后 LiCoO_2 粉末的扫描电镜像

Fig. 1 SEM images of bare and coated LiCoO_2 powders

(a) —Bare LiCoO_2 ; (b) —Coated LiCoO_2

2.2 包覆前后 LiCoO_2 的 XRD 分析

包覆前后 LiCoO_2 粉末的 X 射线衍射谱如图 2 所示。可见, 包覆后粉末的衍射谱与包覆前的相同, 包覆后没有出现任何新的杂峰, 表明没有单独的 Al_2O_3 杂相出现, 但峰的相对强弱有些差别。在 X 射线衍射谱中, (003) 峰对应 R3m 层状岩盐结

构, (104) 峰是 R3m 层状岩盐结构和 Fm3m 立方岩盐结构混合反射的总和。锂 3b 位置混入其它离子的区域是立方岩盐相, 为非电化学活性的。因此 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 峰强比值代表着晶体正离子排布有序程度及电化学活性。经计算包覆前 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 比值是包覆后的 1.05 倍, 包覆后晶型没有改变。

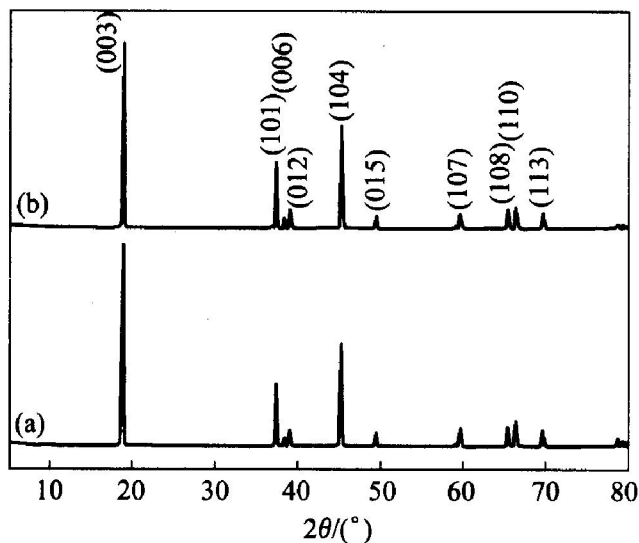


图 2 包覆前后 LiCoO₂ 粉末的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of bare (a) and coated (b) LiCoO₂ powders

2.3 循环伏安测试

对包覆前后的材料进行循环伏安测试, 扫描速度为 20 μV/s, 测试结果见图 3。未包覆的 LiCoO₂ 在 4.077 和 4.209 V 出现 2 个氧化峰, 相应的还原峰位置分别为 3.757 和 4.116 V。强的氧化还原峰对应着 Li⁺ 在 LiCoO₂ 中的脱出、嵌入过程。一般认为, LiCoO₂ 中 Li⁺ 在层状 CoO₂ 骨架中的脱出嵌入是通过改变内层间距实现的。后一对弱的氧化还原峰于对应随着 Li⁺ 的进一步脱出, Co³⁺ 被氧化为 Co⁴⁺, Co⁴⁺ 从 CoO₂ 骨架中脱出进入内层, 发生了相转变, 一部分还可能会与电解液发生反应^[13]。

然而, 在包覆后粉末的循环伏安曲线上, 后一对氧化还原峰几乎完全消失。Li⁺ 的脱出嵌入峰变宽很多, 没有发生相转变过程。包覆后的氧化峰正移, 还原峰正移。这是由于包覆后在表面形成 Al₂O₃ 或表面形成固溶体 LiAl_xCo_{1-x}O₂, 无论以哪一种形式存在, 都起到阻挡层的作用, 稳定了结构。而且 Al³⁺ 半径小于 Co³⁺ 半径, Al³⁺ 比较稳定, 在 3.0~4.5 V 之间不会有氧化还原反应发生, 有效地抑制了 LiCoO₂ 与电解液接触导致的性能恶化。Mladenov 等^[14] 在 LiCoO₂ 表面包覆 MgO 也观察到了相似的结果, 他们认为这是由于热处理或循环过

程中金属(M)离子在表面的迁移, 粒子表面被覆盖了不均匀的 Li-M-Co-O 层, 该层避免了 LiCoO₂ 粒子与电解液的直接接触, 从而阻止了 Co⁴⁺ 离子逃脱到电解液中, 提高了循环性能。

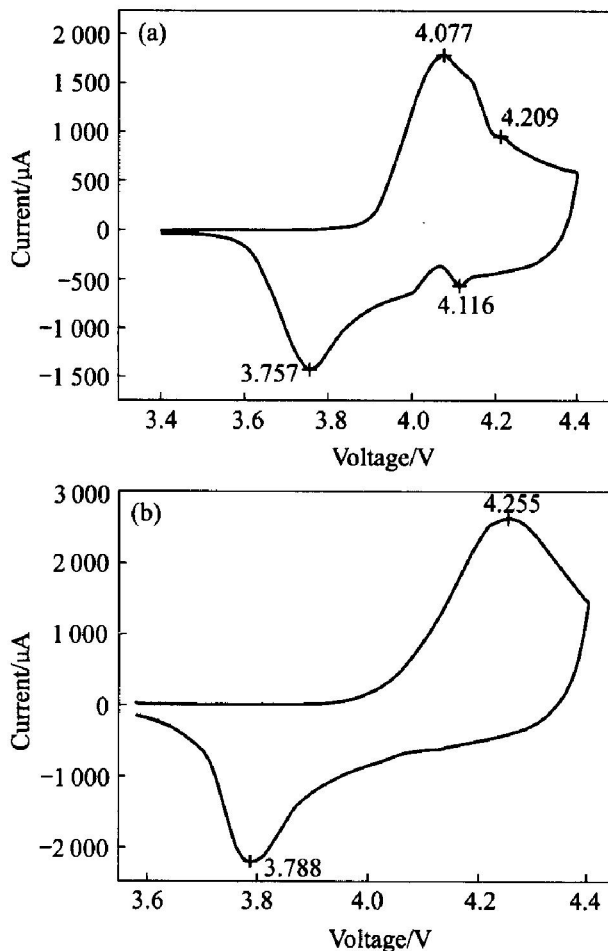


图 3 包覆前后 LiCoO₂ 粉末的循环伏安图

Fig. 3 Cyclic voltammograms of bare and coated LiCoO₂ powder

(scanning rate: 20 μV/s)
(a) —Bare LiCoO₂; (b) —Coated LiCoO₂

2.4 电化学性能测试

包覆前后样品的电化学性能测试结果见表 1。包覆前样品首次充电容量为 170.644 mAh/g, 放电容量为 150.295 mAh/g, 效率为 88.1%; 包覆后首次充电容量为 157.768 mAh/g, 放电容量为 151.024 mAh/g, 效率为 95.7%。可见, 首次充放电效率明显提高了。由表 1 还可以看出循环 30 次后充放电效率达 98.5%, 明显高于未包覆样品的充放电效率。

包覆前后 LiCoO₂ 首次充放电曲线和循环性能曲线如图 4 和图 5 所示。包覆前首次可逆容量为 150.295 2 mAh/g, 30 次后为 126.393 3 mAh/g, 容量保持率为 84.1%。相比之下, 包覆后的容量保

表 1 包覆前后充放电效率与循环次数比较

Table 1 Comparison of charge/discharge efficiency and cycle times of bare and coated LiCoO₂

Bare LiCoO ₂				Coated LiCoO ₂			
Cycle times	Charge capacity/ (mA·h·g ⁻¹)	Discharge capacity/ (mA·h·g ⁻¹)	Efficiency/ %	Cycle times	Charge capacity/ (mA·h·g ⁻¹)	Discharge capacity/ (mA·h·g ⁻¹)	Efficiency/ %
1	170.644	150.295	88.1	1	157.768	151.024	95.7
2	151.048	145.818	96.5	2	150.398	147.725	98.2
3	150.054	141.732	94.5	3	148.817	147.141	98.9
10	145.033	138.652	95.6	10	147.276	145.067	98.5
20	138.635	133.367	96.2	20	144.991	142.986	98.6
30	131.935	126.393	95.8	30	142.926	140.783	98.5

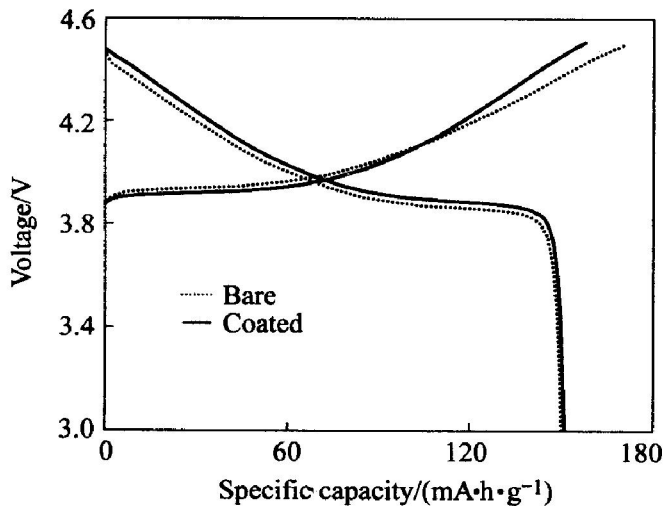


图 4 包覆前后首次充放电曲线

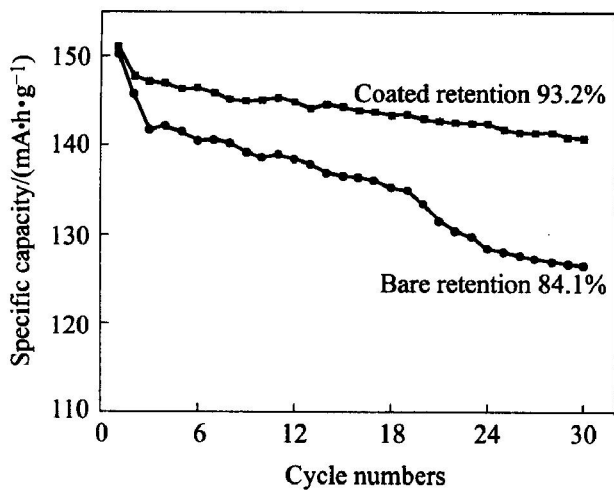
Fig. 4 Charge/discharge curves of bare and coated LiCoO₂ powder in first cycle

图 5 包覆前后的循环性能曲线

Fig. 5 Cyclic performances of bare and coated LiCoO₂ powder (Cutoff voltage is from 3.0 V to 4.5 V)

持率高达 93.2%，包覆后循环性能明显改善。这是由于包覆前充到高电压时，Co³⁺ 被氧化为 Co⁴⁺，Co⁴⁺ 为强氧化剂^[15]，会与电解液反应，导致容量损失。而包覆后，Al³⁺ 取代部分 Co³⁺，Al—O 键比 Co—O 键能大，而且 Al³⁺ 稳定，无氧化还原反应发生，表面形成了 Al₂O₃ 或固溶体 LiAl_xCo_{1-x}O₂ 稳定了结构，起到阻挡层的作用，有效地抑制了锂过多脱出时 Co⁴⁺ 与电解液发生反应引起的性能恶化，从而提高了电化学循环性能，这与循环伏安测试的结果一致。

3 结论

采用有机溶剂醇热法在 LiCoO₂ 表面包覆 Al₂O₃，显著改善了该材料的循环性能，抑制了 LiCoO₂ 相转变过程，稳定了表面结构。材料的首次充放电效率由包覆前的 88.1% 提高到包覆后的 95.7%，循环过程中容量保持率明显改善，30 次后由包覆前的 84.1% 提高到包覆后的 93.2%。这主要是由于表面形成了 Al₂O₃ 或 LiAl_xCo_{1-x}O₂，Al³⁺ 取代部分 Co³⁺，稳定了结构，有效抑制了锂过多脱出时 Co⁴⁺ 与电解液发生反应引起的性能恶化，从而提高了电化学循环性能。

REFERENCES

- [1] Amatucci G G, Tarascon J M, Klein L C. Cobalt dissolution in LiCoO₂-based non-aqueous rechargeable batteries [J]. Solid State Ionics, 1996, 83(1-2): 167-173.
- [2] Chua D, Ebner W B, Lin H W. An improved Li/Li_xCoO₂ rechargeable cell [J]. J Electrochem Soc, 1989, 136(7): 1865-1869.

- [3] WANG H F, JIANG Y I, HUANG B Y. TEM study of electrochemical cycling-induced damage and disorder in LiCoO_2 cathodes for rechargeable lithium batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 1999, 146(2): 473 - 480.
- [4] Reimers J N, Dahn J R. Electrochemical and in situ X-ray diffraction studies of lithium intercalation in Li_xCoO_2 [J]. *J Electrochem Soc*, 1992, 139(8 - 9): 2091 - 2097.
- [5] Tukamoto H, West A R. Electronic conductivity of LiCoO_2 and its enhancement by magnesium doping[J]. *J Electrochem Soc*, 1997, 144(9): 3164 - 3168.
- [6] Julien C, Nazri G A, Rougier A. Electrochemical performances of layered $\text{LiM}_{1-y}\text{M}'_y\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Ni, Co; M}' = \text{Mg, Al, B}$) oxides in lithium batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2000, 135(1 - 4): 121 - 130.
- [7] Myung S T, Kumagai N, Komaba S, et al. Effects of Al doping on the microstructure of LiCoO_2 cathode materials [J]. *Solid State Ionics*, 2001, 139(1 - 2): 47 - 56.
- [8] Holzappel M, Schreiner R, Ott A. Lithium-ion conductors of the system $\text{LiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$: a first electrochemical investigation[J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46: 1063 - 1070.
- [9] Jiang Y, Huang B, Sadoway D R, et al. $\text{LiAl}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ (R3m) intercalation cathode for rechargeable lithium batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 1999, 146(3): 862 - 868.
- [10] Amatucci G G, Martinsviue J M. Rechargeable battery cell having surface-treated lithiated intercalation positive electrode[P]. US5705291, 1998.
- [11] Kweon H J, Kim S J, Park D G. Modification of $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ by applying a surface coating of MgO [J]. *J Power Sources*, 2000, 88: 255 - 261.
- [12] 赵方辉, 应皆荣, 何向明, 等. $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的表面包覆 MgO 及其性能[J]. *电源技术*, 2003, 27(1): 14 - 16.
- ZHAO Fang-hui, YING Jie-rong, HE Xiang-ming, et al. Surface modification and characterization of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ coated with MgO [J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2003, 27(1): 14 - 16.
- [13] WANG Zhao-xiang, LIU Li-jun, CHEN Li-yuan, et al. Structural and electrochemical characterizations of surface-modified LiCoO_2 cathode materials for Li ion batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2002, 148: 335 - 342.
- [14] Mladenov M, Stoyanova R, Zhecheva E, et al. Effect of Mg doping and MgO -surface modification on the cycling stability of LiCoO_2 electrodes[J]. *Electrochemistry Communication*, 2001, 3: 410 - 416.
- [15] Zhang D, Haran B S, Durairajan A. Studies on capacity fade of lithium-ion batteries [J]. *J Power Sources*, 2000, 19(2): 122 - 129.

(编辑 袁赛前)