

LiNi_xMn_{2-x}O₄ 对锂离子电池材料 LiCoO₂ 的表面改性研究

姚晓林¹, 张承平², 陈春华²

(1. 安徽农业大学理学院, 安徽合肥 230036; 2. 中国科学技术大学化学与材料科学学院, 安徽合肥 230026)

摘要: 在锂离子电池正极材料 LiCoO₂ 表面上修饰 LiNi_xMn_{2-x}O₄ 来改善 LiCoO₂ 在循环过程中的容量衰减问题. 对所得产物进行了 XRD、SEM 表征, 并进行了充放电容量测试和交流阻抗测试. 通过 XRD 和 SEM, 发现 LiNi_xMn_{2-x}O₄ 修饰没有改变材料的晶体结构. 在电化学性能测试中, 由于包覆 LiNi_xMn_{2-x}O₄ 可以减少材料与电解液的直接接触, 最大程度地减缓电极材料在电化学循环时结构遭到破坏, 在修饰量较小(3.5%)时, 该改性方法改善了 LiCoO₂ 电极的循环性能, 69 次循环后放电比容量没有衰减, 且大大地提高了平台效率.

关键词: 锂离子电池; LiCoO₂; 表面修饰; LiNi_xMn_{2-x}O₄; 平台效率

中图分类号: O646.21; TM911 **文献标识码:** A

Research on LiNi_xMn_{2-x}O₄ surface modification of LiCoO₂ as cathode materials for Li-ion batteries

YAO Xiao-lin¹, ZHANG Cheng-pin², CHEN Chun-hua²

(1. School of Science, Anhui Agriculture University, Hefei 230036, China;

2. School of Chemistry and Materials, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: LiCoO₂ was coated with a thin layer of LiNi_xMn_{2-x}O₄ on its surface to improve its structural stability as cathode materials of lithium ion batteries during cycling. XRD, SEM and electrochemical tests were performed to investigate the surface morphology, structure and electrochemical properties of the LiNi_xMn_{2-x}O₄-coated LiCoO₂. It is found that the surface modification has improved the cycle stability of the material significantly. The results show that LiCoO₂ coated with a small amount (3.5%) of LiNi_xMn_{2-x}O₄ exhibits good charge-discharge properties, and retains its initial reversible capacity after 69 cycles. The layer of LiNi_xMn_{2-x}O₄ prevents the LiCoO₂ from getting in touch with electrolyte directly, thus reducing capacity loss, and greatly increasing its plateau efficiency.

Key words: lithium ion batteries; LiCoO₂; surface modification; LiNi_xMn_{2-x}O₄; plateau efficiency

0 引言

锂离子电池由于具有比能量高、工作电压高、无

记忆效应及污染少等优点, 现已广泛应用于移动电话、笔记本电脑、电动汽车等高能电源领域. 目前已经商品化的锂离子蓄电池主要选用 LiCoO₂ 作为正

收稿日期: 2008-03-28; 修回日期: 2008-06-28

基金项目: 国家自然科学基金(50372064)资助.

作者简介: 姚晓林, 男, 1974 年生, 博士/讲师. 研究方向: 锂离子电池. E-mail: yaoxiaolin@ahau.edu.cn

通讯作者: 陈春华, 博士/教授. E-mail: cchchen@ustc.edu.cn

极材料^[1]. 工业上多采用高温固相法制备 LiCoO_2 材料. 高温固相法虽然工艺简单, 但若长时间在高温条件下工作会导致正极材料电化学性能下降, 尤其在高电压下, 更容易致使材料极化, 在放电过程中内阻能耗大, 3.6V 平台效率下降, 使锂离子电池的应用受到制约^[2,3]. 因此正极材料 LiCoO_2 的研究与改进一直是锂离子电池材料研究的重要问题.

为了提高锂离子电池正极材料 LiCoO_2 的综合性能, 人们做了多方面的努力, 其中表面修饰是一种简便有效的方法^[4~9]. 该方法就是在正极材料表面包覆一层薄而稳定的阻隔物, 使正极材料和电解液隔离开来, 以有效阻止二者之间的恶性相互作用, 提高材料的结构稳定性、循环性和倍率放电特性等. 与体相掺杂相比, 表面修饰由于包覆量少, 且包覆物集中于电极材料的表面, 对电极材料本体的电化学性能影响较小, 而抑制其与电解液反应的效果较显著, 是改善锂离子电池正极材料循环性能的有效途径.

我们采用湿化学法对商品粉 LiCoO_2 材料进行 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 包覆改性, 研究在正常的使用范围内 LiCoO_2 材料的电化学性能, 尤其是工业上最看重的 3.6 V 平台效率, 以期达到保护正极材料与电解液的界面而提高正极材料 LiCoO_2 性能的目的, 以便最大程度地利用材料的放电容量.

1 实验部分

1.1 LiCoO_2 的修饰改性

采用湿化学法用不同含量(相对于 LiCoO_2 , 质量比)的 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 化合物对 LiCoO_2 修饰, 然后分别在马弗炉中(850 °C)烧结 7 h. 按计量从小到大的顺序, 包覆含量分别为: 3.5%, 6.5%, 10% 和 15%.

1.2 LiCoO_2 的结构表征

采用 Philips X'Pert PRO SUPER 型 X 射线衍射仪(Cu $K\alpha$ radiation)分析 LiCoO_2 的晶体结构, 衍射角(2θ) 范围为 15°~75°. 采用 X-650 型扫描电镜(日立公司)观察 LiCoO_2 的颗粒形貌和粒径大小.

1.3 电化学性能测试

将活性材料、12% 的 PVDF 溶液、导电炭黑、1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP), 按所需比例(电极材料: 乙炔黑: PVDF = 8:1:1)在研钵中混合均匀, 然后用刮刀均匀地涂敷在集流箔上, 在 70 °C 的恒温烘箱中放置 2 h, 用滚压机碾压烘干后的电极片, 在 70 °C 抽真空 1 h, 迅速放进手套箱中等待组装成

电池.

将制备好的电极片作为正极, 高纯锂片作为负极, 隔离膜为聚乙烯微孔膜(Celgard 2400), 通常情况下, 使用的电解液 1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DEC}$ (LB302)(张家港国泰华荣化工)为标准电解液, 组装成 CR2032 型扣式电池. 该过程中所有操作均是在氩气气氛下的手套箱(MBRAUN LAB Master 130, Germany)中进行. 在室温下, 用 Neware 测试系统电池测试仪(BTS-610, 深圳新威)对电池于 2.7~4.3 V 之间进行充放电循环测试, 测试条件: 初始条件是小电流(约 0.2C)三次, 然后改变成大电流(约 1C)测试电化学性能. 交流阻抗测试系统为 CHI 电化学分析仪(上海辰华仪器), 通过电脑由 CHI604a 软件控制. 测定参数一般为: 选用 0.005 V 电位幅值, 测试频率为 100 kHz~0.01 Hz.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 是 LiCoO_2 以及按修饰量不同而在 850 °C 烧结 7 h 所得到样品的 XRD 图谱. 从图中可以看到: 各样品的衍射峰形状相同, 具有标准的 LiCoO_2 特征衍射峰, 峰形尖锐, 无杂峰存在, 说明包覆层只是覆盖在 LiCoO_2 的表面, 并未影响到 LiCoO_2 的内部结构, 只起到隔离材料与电解液的接触的作用. 在 LiCoO_2 层状六方结构中, 衍射峰强度比 $I(003)/I(104)$ 是材料结晶性能优劣的重要参数, 该比值越大, 结晶性能越好. 图中各谱线的 $I(003)/I(104)$ 都大于 1.3, 这说明修饰前后材料都具有优良的结晶性能. 随着修饰量的增加, 材料的结构发生变化. 当修饰量增加到 6.5% 时, 在 37.3° 处的 101 峰发生分裂, 分裂生成的很微弱的新峰向小角度偏移; 随着修饰量的增加, 该峰分裂越来越明显. 当修饰量增加到

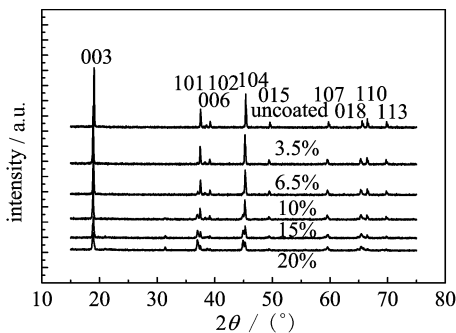
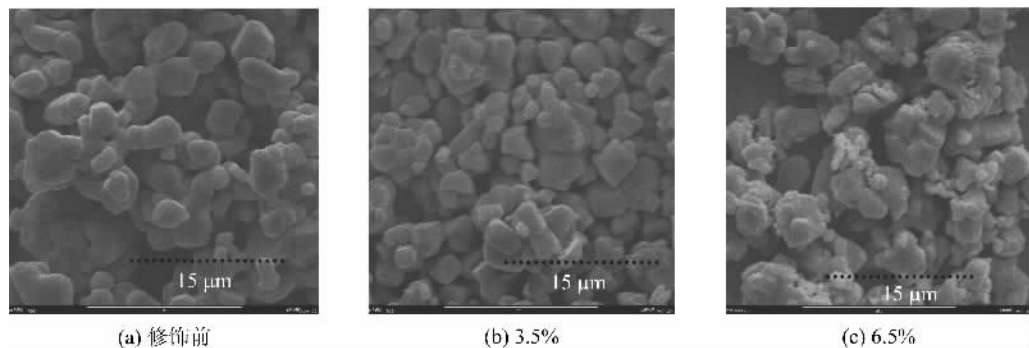


图 1 未修饰的和不同修饰量的 LiCoO_2 样品的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of uncoated and coated LiCoO_2

图2 未修饰的和不同修饰量的 LiCoO₂ 样品的电镜照片Fig. 2 SEM of uncoated and coated LiCoO₂

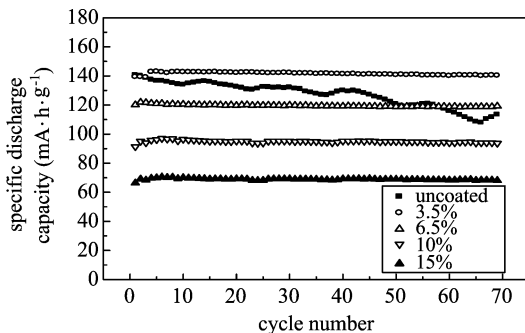
10%时,在角度 45.3° 的 104 峰也发生了分裂;随着修饰量的增加,104 峰的分裂越趋于明显. 101 峰和 104 峰的同时分裂说明了有新相产生^[1]. 从修饰量是 10% 的 XRD 图还能够发现在 32° 有一明显的杂峰,该峰是典型的修饰物 LiNi_xMn_{2-x}O₄ 峰,随着修饰量的增加,该峰越来越强. 从上述分析可推断出 LiCoO₂ 和修饰化合物 LiNi_xMn_{2-x}O₄ 可以形成有限固溶体,该固溶体的极限可能在 6.5%~10% 范围内,表征六方层状特征程度的(006)、(102)、(018) 和(110)在修饰量达到 10% 时分裂逐渐减弱,当修饰量达到 15% 时,分裂的双峰变成单峰,这也证明随着修饰量的增加,有很明显的修饰材料结构物相.

2.2 SEM 分析

图 2 是修饰前后的扫描电镜照片,我们观察到所有的样品都有一个不错的粒径分布,表面分布十分均匀,基本上无团聚和二次粒子,样品具有相似的表面形貌,呈类球型颗粒分布,粒径分布较窄,微粒尺寸约为 3~10 μm. 边缘清晰、光滑,包覆后的晶粒进一步细化,部分晶粒分裂造成晶粒更加均匀. 包覆量很小(3.5%)时,包覆层很薄,包覆前后粉末二次颗粒的形貌没有明显区别,颗粒表面看不到明显的包覆层. 当包覆量较大时(6.5%),包覆前后粉末的晶粒表面形貌有较大的差别. 包覆前的晶粒轮廓清晰,表面光滑;包覆后的晶粒轮廓比较模糊,晶粒表面沾有许多小颗粒,这说明,已经包覆在 LiCoO₂ 晶粒的表面. 这样可间接证明 XRD 的分析,可能是由于形成了与 LiCoO₂ 结构相同的表面化合物 LiNi_xMn_{2-x}O₄ 包覆物^[12~14].

2.3 电化学性能分析

图 3 为未修饰的和不同修饰量的 LiCoO₂ 样品的放电比容量图. 修饰前的 LiCoO₂ 材料在循环过程中其循环性能不稳定,而且衰减幅度较大,第一次

图3 未修饰的和不同修饰量的 LiCoO₂ 样品的放电比容量图Fig. 3 Variation of specific discharge capacity of uncoated and coated LiCoO₂

循环放电比容量为 140.47 mA·h/g,而在 69 个循环后为 113.22 mA·h/g. 经表面修饰处理后, LiNi_xMn_{2-x}O₄ 正极材料的初始放电比容量略有降低,但循环稳定性显著提高. 在修饰量较低时(3.5%),LiCoO₂ 循环性能优良,第一次循环放电比容量为 139.3 mA·h/g,而在 69 个循环后为 140.1 mA·h/g,几乎没有衰减. 这是由于未修饰的样品充电至高电压时,Co³⁺ 被氧化为 Co⁴⁺,Co⁴⁺ 为强氧化剂,会与电解液反应,导致容量损失. 而修饰后, LiNi_xMn_{2-x}O₄ 取代 LiCoO₂,减少了氧化还原反应发生,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^[4,5].

当修饰量达到 6.5% 以上时,材料的容量剧烈下降,随着修饰量的增加,放电比容量减小,第一次循环放电比容量分别为 120.1 mA·h/g, 91.3 mA·h/g 和 66.4 mA·h/g. 但表面处理循环稳定性有了很大提高,69 个循环后放电比容量分别为 119.2 mA·h/g, 93.6 mA·h/g 和 68.1

$\text{mA} \cdot \text{h/g}$,这是因为修饰后的材料结构稳定性有了很大的提高.造成在修饰量较高时放电比容量偏低的原因可能是:由于包覆层过厚,烧结时间不充分,致使表面包覆材料结晶性能较差,电导率偏低和杂相的产生阻碍了锂离子的脱嵌,导致放电比容量的降低^[10~14].

图 4 为未修饰的和不同修饰量的 LiCoO_2 样品在第 60 次循环时的充放电曲线示意图.包覆前充放电效率为 96.0%,而包覆后充放电效率依次为 96.3%,97.5%,95.1%和 95.1%.从充放电效率来看,不能明显地看到包覆对 LiCoO_2 材料的电化学性能的影响.平台效率是指正极材料放电至平台电压(为 3.6 V)时的放电容量占总放电容量的比率,良好的电压特性可以保证电池的输出功率高,保证电池容量的正常发挥^[15].在未修饰的 LiCoO_2 材料中,第 60 次循环其平台效率达到 85.8%;而在修饰后的 3.6 V 平台效率分别为 98.6%,97.2%,96.8%和 96.8%,相对于未修饰的材料有了很大的提高.但在包覆量较高时其平台效率相对于包覆量为 3.5%时偏低,这是由于在修饰量为 3.5%时形成的 LiMnNiCo-O 中存在不同价态的阳离子,有助于提高材料的电导,从而提高了材料的 3.6 V 平台效率.当包覆量较高时,由于包覆层太厚,容易产生包覆纯物质,导致修饰后充放电容量变低.因此只有在包覆量为 3.5%时,不但有很稳定的充放电循环性能,还保持优良的平台效率.

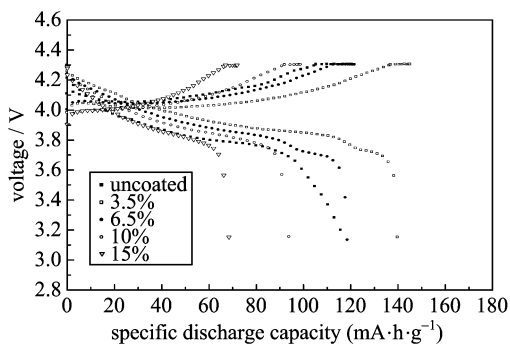


图 4 未修饰的和不同修饰量的 LiCoO_2 样品在第 60 次循环时的充放电曲线

Fig. 4 Charge-discharge characteristic of uncoated and coated LiCoO_2 at 60th cycle

图 5 是未修饰的和修饰量分别为 3.5% 和 6.5% 的 LiCoO_2 在第 3 次和第 50 次循环交流阻抗谱图.第 3 次循环时,修饰量为 3.5% 的电化学阻抗最小,为 26 Ω ;而修饰前的和修饰量为 6.5% 的电化学

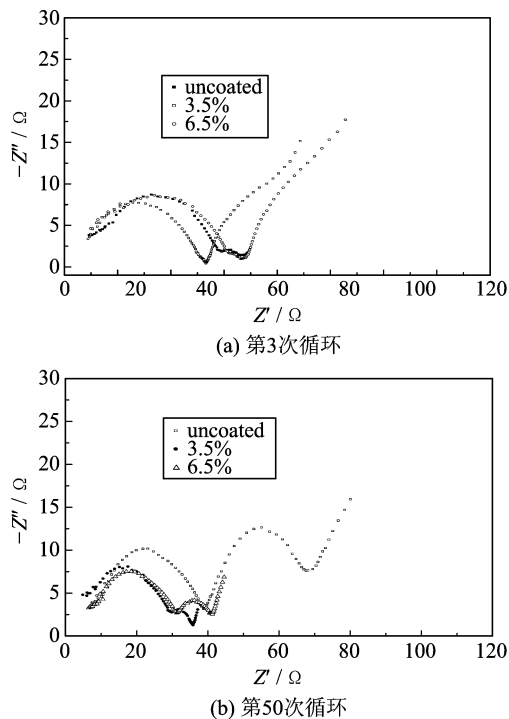


图 5 未修饰的和不同修饰量的 LiCoO_2 样品在循环时的交流阻抗谱图

Fig. 5 AC impedance spectra of uncoated and coated LiCoO_2 at 3rd and 50th cycle

阻抗较大,为 35 Ω .在第 50 次循环时,修饰量为 3.5% 的电化学阻抗同样最小,为 38 Ω ;修饰前的和修饰量为 6.5% 的电化学阻抗分别为 64 Ω 和 41 Ω .比较图 5(a)和图 5(b)可以看到:在循环过程中,没有包覆的 LiCoO_2 材料阻抗值变化很大,而 3.5% 和 6.5% 修饰量的变化较小.造成这种结果的原因是,对没有表面处理的 LiCoO_2 材料,在充电过程中生成的 Co^{4+} 氧化性较强,和电解液发生氧化反应,致使材料中的活性钴变成惰性的钴氧化物,这些都会使循环过程中极化增加.而修饰层能够阻止充电过程中生成的 Co^{4+} 和电解液反应,而在充电状态下的 Mn^{4+} , Ni^{3+} 氧化性较弱,不会致使电解液的氧化,由此避免产生的放热反应和电解液性能在循环过程中发生恶化,降低了电极同电解液间的界面电阻^[16,17].6.5% 的阻抗较大是由于包覆量较大,致使包覆层较厚,锂离子脱嵌困难,阻抗变大.

3 结论

通过在 LiCoO_2 材料表面修饰适量的 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$,XRD、SEM 分析测试表明:修饰量较小时未对材料的结构、形貌等造成明显影响,而修

饰后由于表面存在包覆层,减少了 LiCoO₂ 和电解液的接触面积,有效地抑制了与电解液的恶性相互作用,提高了材料与电解液的稳定性,显著地改善了正极材料的循环性能. 而没有修饰的材料性能在循环过程中容量逐渐衰减. 这种方法改善了 LiCoO₂ 材料和电解液的相容性,对锂离子电池具有长时期的稳定作用,大大提高了 LiCoO₂ 粉末的 3.6 V 平台效率,同时对电极的循环性能也有一定的改善. 因此表面修饰是改善锂离子电池 LiCoO₂ 正极材料综合性能的有效途径,具有一定的实用价值.

参考文献(References)

- [1] 田春霞. 电动汽车用先进电池的现状及发展 [J]. 电池, 2000, 30(2): 83-85.
- [2] 史芳, 崔春华, 赖欣, 等. LiCoO₂ 正极材料的制备技术及其进展 [J]. 材料工程, 2006, 增刊 1: 466-468.
- [3] 李丹, 马紫峰, 廖小珍, 等. LiCoO₂ 的制备及电化学性能研究 [J]. 高校化学工程学报, 2002, 5(16): 555-559.
- [4] Arora P, White R E, Doyle M. Capacity fade mechanisms and side reactions in lithium-ion batteries [J]. J Electrochem Soc, 1998, 145(10): 3 647 - 3 667.
- [5] Cao Q, Zhang H P, Wang G J, et al. A novel carbon-coated LiCoO₂ as cathode material for lithium ion battery Electrochemistry [J]. Communications, 2007, 9(5): 1 228-1 232.
- [6] Fey G T K, Huang C F, Muralidharan P, et al. Improved electrochemical performance of LiCoO₂ surface treated with Li₄Ti₅O₁₂ [J]. J Power Sources, 2007, 174: 1 147-1 151.
- [7] Fey G T K, Kao H M, Muralidharan P, et al. Electrochemical and solid-state NMR studies on LiCoO₂ coated with Al₂O₃ derived from carboxylate-alumoxane [J]. J Power Sources, 2006, 163(1): 135-143.
- [8] Fey G T K, Muralidharan P, Lu C Z, et al. Enhanced electrochemical performance and thermal stability of La₂O₃-coated LiCoO₂ [J]. Electrochim Acta, 2006, 51(23): 4 850-4 858.
- [9] Fu L J, Liu H, Li C, et al. Surface modifications of electrode materials for lithium ion batteries [J]. Solid State Sciences, 2006, 8(2): 113-128.
- [10] Zhang D, Haran B S, Durairajan A, et al. Studies on capacity fade of lithium-ion batteries [J]. J Power Sources, 2000, 91(2): 122-129.
- [11] Zhang S S, Xu K, Jow T R. Tris (2, 2, 2-trifluoroethyl) phosphite as a co-solvent for nonflammable electrolytes in Li-ion batteries, [J]. J Power Sources, 2003, 113: 166-172.
- [12] Ostrovskii D, Ronci F, Scrosati B, et al. Reactivity of lithium battery electrode materials toward non-aqueous electrolytes: spontaneous reactions at the electrode-electrolyte interface investigated by FTIR [J]. J Power Sources, 2001, 103(1): 10-17.
- [13] Kannan A M, Rabenberg L, Manthiram A. High capacity surface-modified LiCoO₂ cathodes for lithium-ion batteries [J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2003, 6(1): A16-A18.
- [14] Kim Y J, Cho J, Kim T J, et al. Suppression of cobalt dissolution from the LiCoO₂ cathodes with various metal-oxide coatings [J]. J Electrochem Soc, 2003, 150(12): A1 723-A1 725.
- [15] 郭炳昆, 李新海, 杨松青. 化学电源: 电池原理及制造技术 [M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 2000.
- [16] Chen C H, Liu J, Amine K. Symmetric cell approach and impedance spectroscopy of high power lithium-ion batteries [J]. J Power Sources, 2001, 96: 321-328.
- [17] Chen Z Y, Li Y R, Yu Z L. Charge-discharge behavior of surface-coated cathode materials at high temperature [J]. Chinese Chemical Letters, 2003, 14(12): 1 296-1 298.