

固相反应法制备 $\alpha\text{-LiAlO}_2$ 包覆 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 的电化学性能研究

张 进 曹高劭 赵新兵* 涂江平
(浙江大学材料系, 杭州 310027)

摘要: 以提高锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 的循环性能为目的, 以 LiNO_3 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为原料, 采用固相反应法制备了 $\alpha\text{-LiAlO}_2$ 包覆 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 正极材料。微观组织结构分析结果表明, 包覆热处理后 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 颗粒表面形成了一层不均匀絮状包覆物 $\alpha\text{-LiAlO}_2$ 。电化学测试表明, $\alpha\text{-LiAlO}_2$ 包覆处理有效减缓了充放电循环过程中总阻抗的增加, 改善了材料的循环性能。3wt% LiAlO_2 包覆的正极材料在室温 1C 充放电循环 100 次后, 平均每次衰减率由包覆前的 0.19% 下降到 0.14%。

关键词: $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$; 锂离子电池; 正极材料; 包覆; LiAlO_2

中图分类号: O614.111; O614.3⁺1 文献标识码: A 文章编号: 101-4861(2008)03-0415-07

Electrochemical Properties of $\alpha\text{-LiAlO}_2$ Coated $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ by Solid Reaction

ZHANG Jin CAO Gao-Shao ZHAO Xin-Bing* TU Jiang-Ping
(Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract: Commercial cathode material, $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$, has been coated with $\alpha\text{-LiAlO}_2$ by solid reaction to improve the cycling properties. Microstructure analyses show a flocculent layer of $\alpha\text{-LiAlO}_2$ formed on the surface of $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ particles after baking with the mixture of LiNO_3 and $\text{Al}(\text{OH})_3$. Electrochemical tests indicate an effective improvement of the cycling performance of the material by $\alpha\text{-LiAlO}_2$ coating. The room temperature cycling at 1C shows that the capacity fading rate decreases from 0.19% per cycle to 0.14% per cycle after the cathode material is coated with 3wt% LiAlO_2 .

Key words: $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$; lithium ion batteries; cathode materials; coating; LiAlO_2

0 引 言

层状结构的 LiCoO_2 因其容量较高、循环性能好、有较高的充放电平台并且制备工艺较简单而成为最早商业化的锂离子电池正极材料^[1]。但由于钴资源有限, 作为正极材料价格昂贵, 且有一定毒性, 实际容量只有理论容量的一半^[2], 所以研究者致力于寻找更好的材料来取代 LiCoO_2 。近年来, 锂镍钴锰氧化物受到了研究者的广泛关注, 文献报道的有 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ^[3-7]、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ^[8] 和 $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ^[9,10] 等体系。这类材料具有比容量高、结构和热稳定性良好等特点, 进一步提高其高倍率充

放电性能和循环性能的关键在于加强正极材料与电解质溶液接触的表面层的稳定性^[7]。一种改善电极材料表面性能的方法是通过表面修饰改性来提高其电化学性能, 近年来可见的报道有 Al_2O_3 ^[3]、 ZrO_2 ^[4]、 LiAlO_2 ^[7] 包覆 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, TiO_2 ^[11] 包覆 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$, TiO_2 ^[12]、 AlPO_4 ^[13] 包覆 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 等, 取得了较好的效果。这些研究多是以金属醇盐或烷基金属盐为前驱体, 用溶胶-凝胶法制备从而得到表面有一层包覆物的正极材料, 工艺比较复杂。本文采用一种简单的固相反应法, 用廉价的包覆源 LiNO_3 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 制备表面有 $\alpha\text{-LiAlO}_2$ 包覆的锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$, 研究了包

收稿日期: 2007-11-06。收修改稿日期: 2007-12-22。

浙江省科技计划资助项目(No.2007C21100)。

* 通讯联系人。E-mail: zhaobx@zju.edu.cn; Tel: 0571-87951451

第一作者: 张 进, 男, 23 岁, 硕士研究生, 师从赵新兵教授、曹高劭副教授; 研究方向: 锂离子电池正极材料。

覆对材料微观组织结构和电化学性能的影响。

1 实验部分

原始正极材料为商业化的 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$, D_{50} 为 7~10 μm , 类球形颗粒。按照 1:1 的物质的量比称取 LiNO_3 (分析纯, 上海恒信化学试剂有限公司) 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (分析纯, 上海兴塔化工厂), 加适量的去离子水将 LiNO_3 溶解, 然后加入 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 混合均匀后在 70 $^\circ\text{C}$ 蒸干水分, 干燥后得到白色的包覆前驱物。按照 3wt% 和 5wt% 的 LiAlO_2 包覆量分别称取上述白色粉末和 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 混合均匀。将上述混合粉末以及作为对比的原始粉末分别在 5 MPa 压力下冷压成片, 放入箱式电阻炉, 升温到 150 $^\circ\text{C}$ 保温 2 h, 然后缓慢升温 3 h 到 500 $^\circ\text{C}$, 保温 20 h 后冷却到室温。本文以下, 分别用 RM、LA0 和 LA3、LA5 表示原始正极材料、随包覆试样热处理的正极材料和包覆 3wt%、5wt% LiAlO_2 的 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 正极材料。

试样的 X 射线衍射 (XRD) 在 Rigaku-D/max-2550PC 型 X 射线粉末衍射仪上进行。使用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射源, 靶电流 250 mA, 靶电压 40 kV, 扫描范围 $10^\circ\sim 80^\circ$; 扫描速度 $5^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, 步长 0.02° 。采用荷兰 Philips-FEI 公司的 Siron 型场发射扫描电镜 (FESEM, 加速电压 5 kV) 和 X 射线能量色散谱仪 (EDS, Phoenix, 加速电压 25 kV) 观察所得粉末试样的表面形貌并进行元素分析。采用日本 JEOL 公司的型号为 JEM-200CX 的透射电镜 (TEM) 来观察粉末样品的微观结构。

采用钮扣型模拟电池进行正极材料的电化学性能测试。电极的正极材料活性物质、导电剂乙炔黑、粘接剂聚偏氟乙烯 (PVDF) 的质量比为 80:10:10。对电极金属锂片, 隔膜为聚丙烯微孔膜 (Celgard-2300), 电解液为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 LiPF_6 的等体积比碳酸乙烯酯 (EC)、甲基乙烯碳酸酯 (EMC)、二甲基碳酸酯 (DMC) 溶液。电池在充满纯氩气的手套箱中装配。正极材料的循环性能采用武汉力兴 PCB-T-138-32D 多通道电池程控测试仪测试, 采用 1C 倍率 ($160\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$) 恒电流充放电方式, 测试电压范围为 3.0~4.5 V。电池的室温性能在 25 $\pm 5^\circ\text{C}$ 空调恒温室内进行; 高温测试时, 被测电池用干燥容器封装后置于 55 $\pm 5^\circ\text{C}$ 恒温水浴箱内。线性扫描循环伏安实验 (CV) 采用美国 Arbin 公司型号为 Arbin-BT2000 的测试仪在室温下进行, 循环电压为 2.8~4.6 V, 扫描速度为 $0.1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。采用上海华辰仪器公司的型号为

CHI660B 电化学工作站记录模拟电池经过不同充放电循环后的阻抗谱, 施加的交流信号振幅为 5 mV, 频率范围为 100 kHz~0.01 Hz。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌分析

LiAlO_2 有 3 种不同结构, 其中 $\alpha\text{-LiAlO}_2$ 为 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型六方层状结构, $R\bar{3}m$ 空间群, $\beta\text{-LiAlO}_2$ 为正交晶系, $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 为四方晶系。考虑到 $\alpha\text{-LiAlO}_2$ 具有与 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 相似的层状晶体结构, 晶格常数^[14]与 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ ^[13]相近, 同时 $\alpha\text{-LiAlO}_2$ 还具有本身含有 Li^+ 、制备工艺比较简单、成本较低等优点, 本文希望得到具有层状结构的 $\alpha\text{-LiAlO}_2$ 包覆物。图 1(a) 是对包覆前驱物进行 500 $^\circ\text{C}$ 烧结不同时间所得粉末的 XRD 图。可以看出, 经烧结 20 h 后, 除了少量的 Al_2O_3 外, 基本上是结晶较好的 $\alpha\text{-LiAlO}_2$, 并且其主要衍射峰位置都非常接近三元系 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ 的衍射峰, 说明 $\alpha\text{-LiAlO}_2$ 具有与包

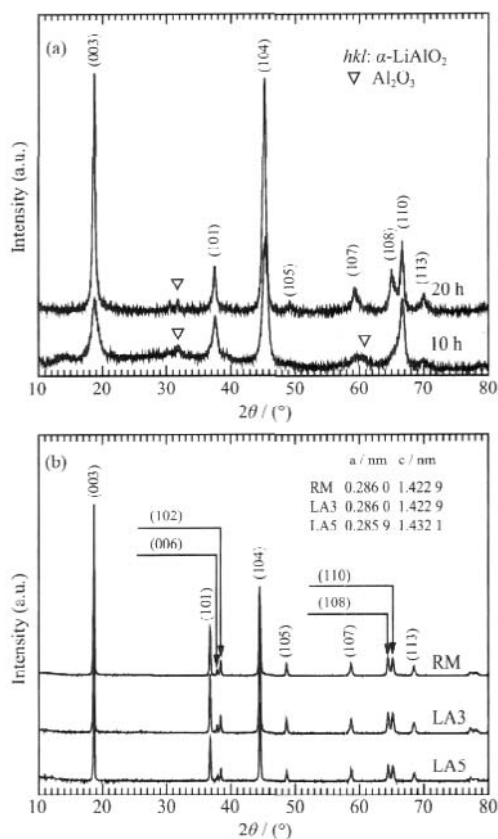


图1 (a)前驱物 500 $^\circ\text{C}$ 烧结不同时间所得 $\alpha\text{-LiAlO}_2$ 的 XRD 图; (b) 包覆前后 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of (a) $\alpha\text{-LiAlO}_2$ sintered at 500 $^\circ\text{C}$ for different time and (b) the as-received (RM) and the coated $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ (LA3, LA5)

覆对象晶格良好匹配的晶体结构。图 1(b) 为 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 包覆前后的 XRD 图, 从图上可以看出, 经 LiAlO_2 包覆后的材料只有 $R\bar{3}m$ 点群衍射峰出现, 没有发现其他峰。根据 XRD 数据计算表明 (见图 1b 中的数据), 3wt% LiAlO_2 包覆的 LA3 试样晶格常数与原始试样相同; LA5 试样的晶格常数在 a 轴方向缩短 0.035%, 在 c 轴方向增长 0.014%, 但都在测量误差范围内。说明添加包覆前驱物烧结后 Al^{3+} 没有进入正极材料晶格的明显迹象, 而主要以 LiAlO_2 相存在。

从图 2(a) 可以看出, 初始正极材料 RM 为粒径

2~10 μm 的类球形颗粒, 将 1 个颗粒放大后可以看出这种颗粒是由短棒状和多面体状纳米晶粒团聚而成。从图 2(b) 和图 2(c)、(d) 可以看到, 经过 500 处理后的试样 LA0 和包覆后的试样 LA3、LA5 的颗粒形状都没有明显变化。但能谱数据表明, 颗粒表面有 Al 的存在。观察对比内嵌放大图可看到, 包覆后 (图 2c、d) 球形颗粒表面的二次颗粒之间的缝隙变得不明显, 从图 2(e) 的 TEM 照片可看到颗粒表面有一层厚度不均匀的絮状包覆物。结合图 1 的 XRD 分析结果, 可以认为通过烧结处理, αLiAlO_2 已包覆于正极材料表面。

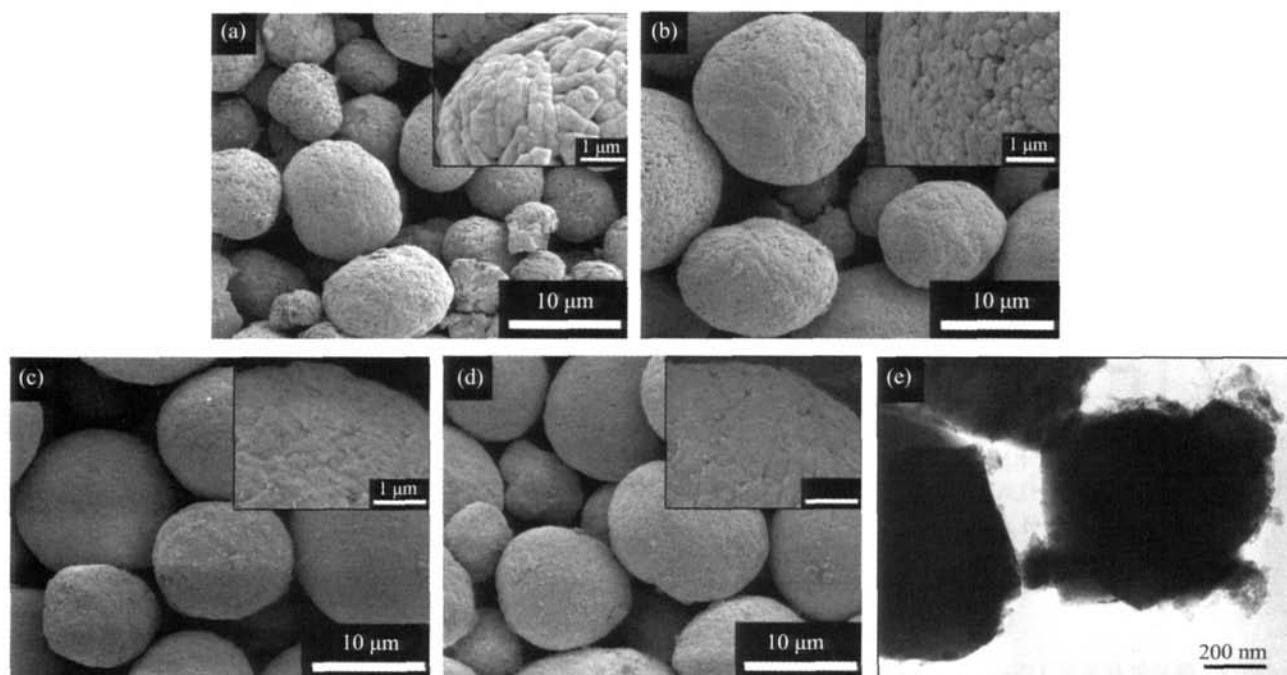


图 2 包覆热处理前后 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 的 SEM 照片, (a) RM, (b) LA0, (c) LA3, (d) LA5; (e) 为 LA3 的 TEM 照片

Fig.2 SEM images of sample RM (a), LA0 (b), LA3 (c), LA5 (d) and the TEM photo of LA3 (e)

2.2 电化学性能分析

图 3 为包覆前后 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 的充放电曲线, 电压范围为 3.0~4.5 V。从图 3(a) 上可以看出, 包覆后试样的初始容量有所降低, 放电容量由试样 RM 的 $174 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 下降到 3wt% LiAlO_2 包覆时的 $161 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 当包覆量达到 5wt% 时则减少到 $132 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由于表面包覆层的存在, 首次循环电压差增大, 且随着包覆量的增加而增加, 这在文献^[7,15]中都被观察到。这是因为包覆层增加了电极界面层, 其厚度随包覆量增加而增加, 这阻碍了充放电过程中锂离子的嵌入和脱出, 从而增加首次循环过程中的极化。从图 3(b) 的 1C 循环性能曲线可以看出, 试样 LA0 循环性能最差, 循环 90 次后容量只剩下 48

$\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 说明热处理对循环性能也具有不利影响。试样 LA3 具有最佳的循环性能, 100 次循环后, 由初始的 $140 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 降到 $120 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 次衰减率为 0.14%; 而试样 RM 由最初的 $136 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 降为 $110 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 次衰减率达 0.19%; 当 LiAlO_2 包覆量达到 5wt% 时, 容量下降速率反而加快。这与文献报道结果^[7,16]类似。Kim 等人^[7]认为, 通过包覆 LiAlO_2 , 在 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 颗粒表面形成含有 Li^+ 的 Li-Al-O 固溶体壳层, 它可以作为锂离子嵌入/脱出过程的媒介, 稳定电极反应界面并提高循环性能。当包覆层过厚时, 增加了 Li^+ 扩散迁移的障碍, 不利于电极反应动力学过程的进行。经过 50 次循环之后, 包覆后的衰减都明显减小, 此时包覆界面层已经达到了最

佳的电化学活性状态, 电池性能趋于稳定。

图 4 为试样 RM 和 LA3 不同充放电次数时的循环伏安(CV)图, 扫描范围为 2.8~4.6 V。从图上可以看出, 2 种试样多次循环后仍然只有一对氧化、还原峰, 说明材料仍然维持层状结构没有破坏。图 4(a)中第 2 到第 51 次循环之间, 氧化峰位移动较大, 并且峰值电流减小较快, 相比之下, 图 4(b)中试样 LA3 则变化不大, 说明包覆 LiAlO_2 后, 提高了材料的循环稳定性。试样 RM 第 101 次循环的氧化、还原峰峰值电流之比为 1.45, 大于试样 LA3 的峰值电流之比 1.25, 表明包覆后 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 脱出和嵌入锂离子的可逆程度得到了提高。

图 5 为试样 RM 和 LA3 不同循环状态下的交流阻抗谱。文献报道^[4,17,18], 在高频区的实验点构成了一个较小的压缩半圆, 对应于锂离子在 SEI 膜中的

扩散; 中频区的较大半圆则与 Li^+ 在 SEI 膜和活性物质的界面发生电子交换有关; 低频区与实轴成 45° 的直线则对应于 Li^+ 在固相体中的扩散过程。采用图 5(c)的电路图对阻抗谱进行拟合。其中 R_s 表示溶液电阻, R_{SEI} 和 R_{ct} 分别表示电极表面 SEI 膜电阻和反应电阻, Q_{SEI} 和 Q_{d} 可近似表示为 SEI 膜容抗和电极界面的双电层容抗^[18]。用 Zsimpwin 软件对图谱进行拟合所得数据如表 1 所示, 可以看出, 循环前两种试样的 R_{SEI} 值都较大, 这是因为此时 SEI 膜还未形成。经过充放电后形成了 SEI 膜, 具有较好的电化学活性, 因而 R_{SEI} 值很小。此外相同状态下包覆试样的 SEI 膜阻抗比未包覆试样略大, 这是由于包覆层的存在导致的。10 次和 100 次循环后, 试样 RM 的 R_{ct} 值分别增加到 106.2 Ω 和 567.2 Ω , 而试样 LA3 则分别增加到 87.5 Ω 和 136.8 Ω , 增加较

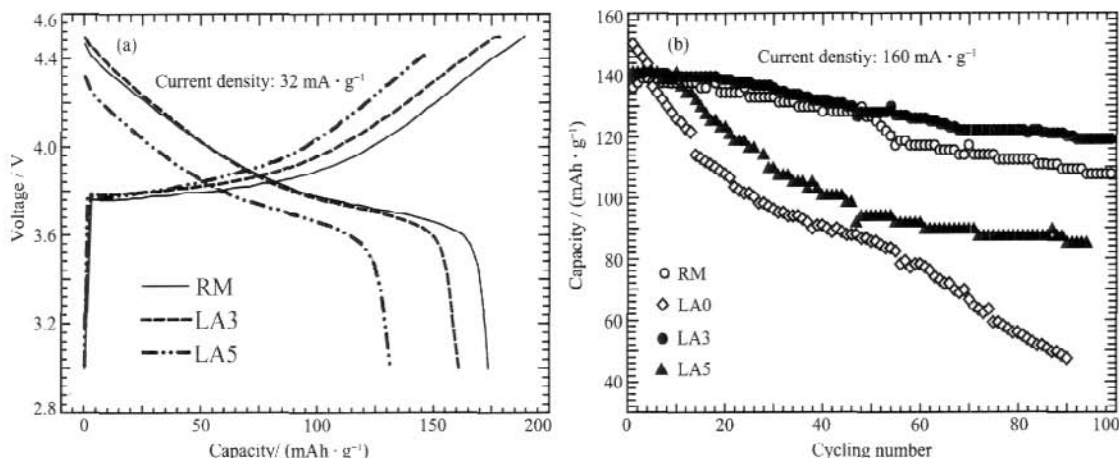


图 3 覆热处理前后 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 包的室温电化学性能曲线: (a) 0.2C 倍率下的首次充放电曲线, (b) 1C 循环性能曲线

Fig.3 Initial charge/discharge voltage profiles at 0.2C rate (a) and cycling performance profiles at 1C rate (b) of the as-received and coated $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ samples tested at room temperature

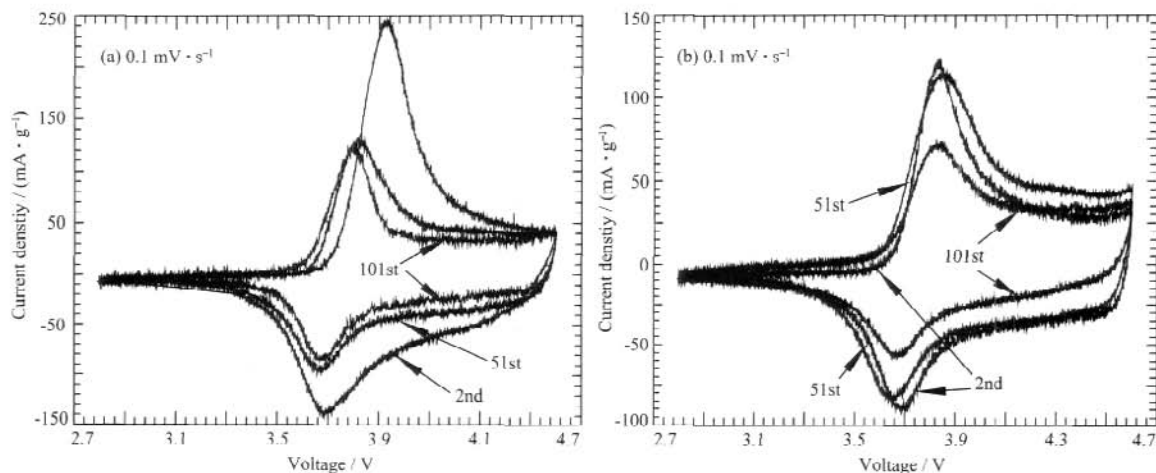


图 4 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 初始材料和经 3wt% LiAlO_2 包覆后不同循环次数的 CV 比较

Fig.4 Cyclic voltammogram of the as-received (a) and 3wt% LiAlO_2 coated $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ (b) after cycling at different times

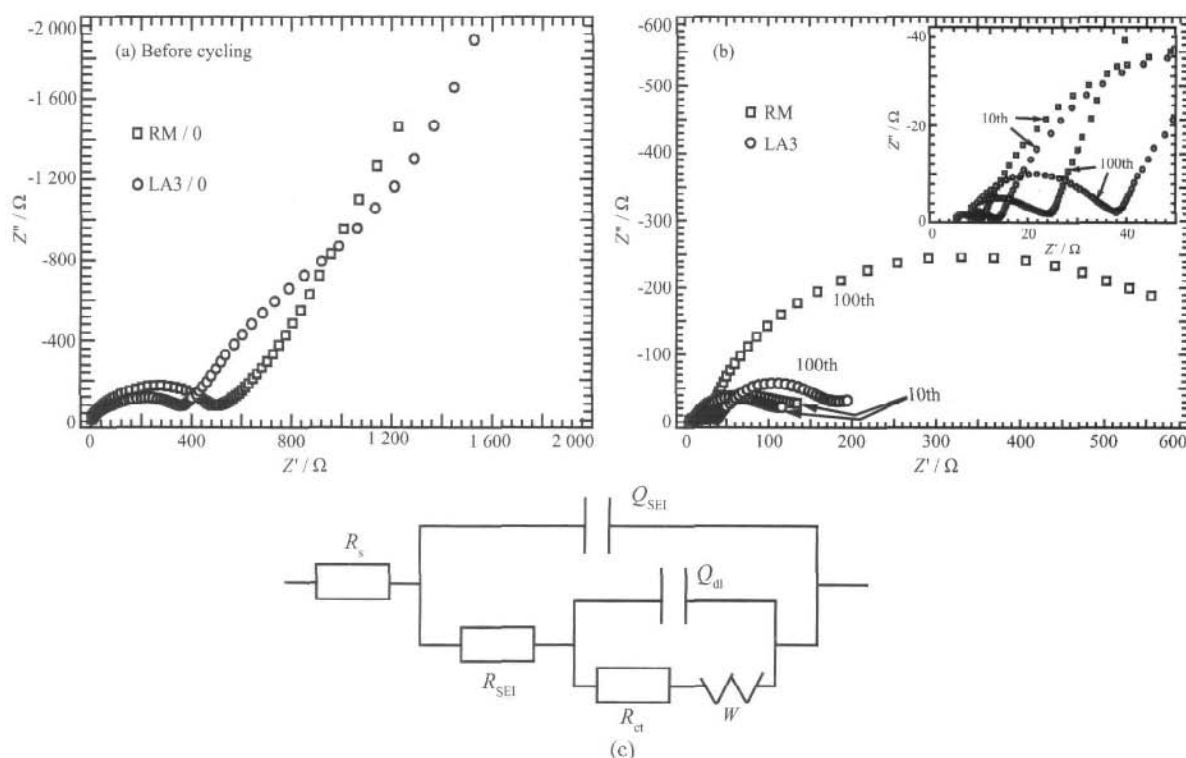
图5 初始 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 和经 3wt% LiAlO_2 包覆后不同状态下的 EIS 图谱

Fig.5 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of the as-received (a) and 3wt% LiAlO_2 coated $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ (b) at different cycling state, (c) equivalent circuit.

表1 对图5中不同状态下的电池拟合所得的各元件参数

Table 1 Parameters obtained for simulation of the elements in equivalent circuit shown in Fig.5

Samples / Cycle	R_s / Ω	R_{SEI} / Ω	$Q_{SEI} / \mu\text{F}$	n_{SEI}	R_{ct} / Ω	Q_{dl} / mF	n_{dl}
RM / 0	3.1	489.6	0.152	0.8	58.4	3.3	0.7
RM / 10th	4.6	5.8	0.77	0.8	106.2	6.6	0.8
RM / 100th	4.7	20.2	0.55	0.7	567.2	4.3	0.8
LA3 / 0	3.4	335.4	0.21	0.7	59.4	1.4	0.6
LA3 / 10th	5.0	8.7	0.75	0.7	87.5	6.2	0.8
LA3 / 100th	5.1	28.7	0.18	0.8	136.8	3.7	0.8

少, 表明 LiAlO_2 包覆后有效的抑制了电池循环过程中电荷传递阻抗的增加, 这和 Li^[4]等人的研究结果是一致的。随着循环的进行, R_{ct} 值在总 Z 值占的比例逐渐增加, 因此抑制电荷传递电阻的增加就可以有效地抑制总 Z 值的增加, 进而提高了循环稳定性。

2.3 高温性能研究

图6为试样 RM 和 LA3 在 1C 倍率下的高温 (55 $^{\circ}\text{C}$) 循环性能曲线, 电压范围为 3.0~4.5 V。由于有一层 LiAlO_2 包覆物的存在, 试样 LA3 的初始容量比 RM 稍低, 但稳定性却得到了改善。150 次循环后, 试样 RM 由初始的 $171 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 降到 $121 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 而试样 LA3 则由 $160 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 降到 $125 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 次衰减率分别为 0.19% 和 0.15%。与室温循环性能

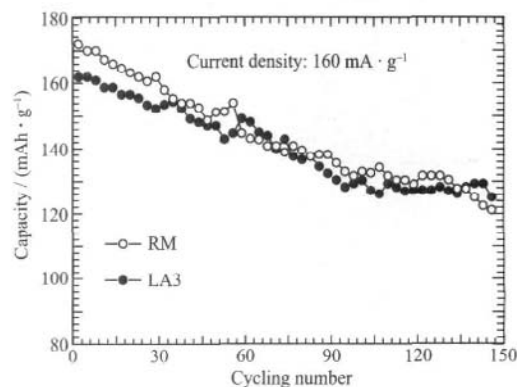
图6 试样 RM 和 LA3 在 1C 倍率下的高温 (55 $^{\circ}\text{C}$) 循环性能曲线

Fig.6 Cycling performance profiles of RM (a) and LA3 (b) tested at 1C rate of 55 $^{\circ}\text{C}$

曲线类似, 循环 100 次后衰减逐渐减小, 表明电池性能趋于稳定。与文献报道^[16,17]类似, 初始循环过程中, 包覆层的存在会成为 Li^+ 在正极材料中脱出和嵌入的障碍, 但随着循环的进行, 在包覆层中会逐渐形成 Li^+ 运动的通道, 因而后续循环性能会趋于稳定。

为了观察表面包覆改性对 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 在电解液中过渡金属溶解的影响, 分别称取 100 mg 试样 RM 和 LA3, 在充满 Ar 的手套箱中浸泡在装有 5 mL 电解液的玻璃试剂瓶中, 密封后在 60 °C 的干燥箱中放置 20 d。图 7 为经过电解液浸泡后颗粒的 SEM 图。可以看出, 颗粒形貌都发生了明显变化, 表面都出现一些腐蚀坑。反应前试样 RM 的 1 个颗粒上可以看到明显的短棒状和多面体状纳米晶粒, 表面比较光滑, 浸泡后颗粒的表面则变得很粗糙并且有许多细小的纳米颗粒(图 7(a)), 这是由于 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 和电解液反应导致过渡金属的溶解所造成的, 是造成电池容量衰减的原因之一。利

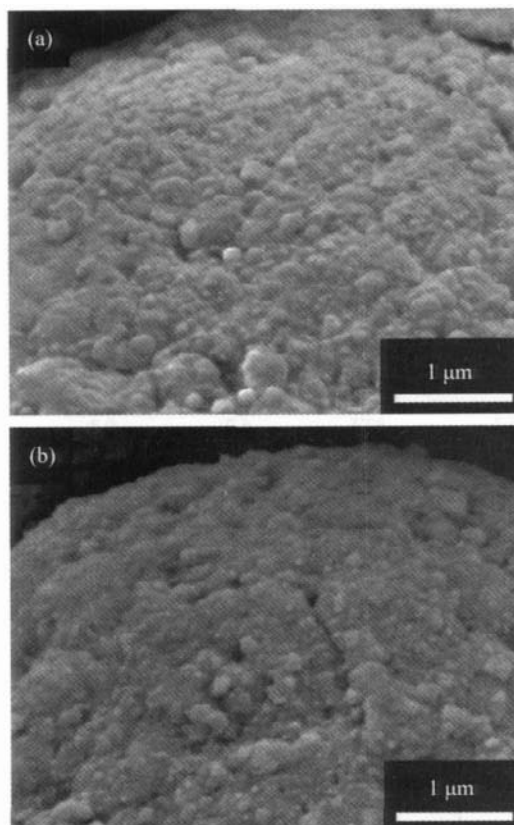


图 7 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 初始材料(a)和经 3wt% LiAlO_2 包覆后(b)在电解液中于 60 °C 浸泡 20 d 后的粉末颗粒 SEM 照片

Fig.7 SEM images of the as-received and 3wt% LiAlO_2 coated $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ particles after aging in the electrolyte for 20 days at 60 °C

用等离子体发射光谱(ICP-AES)对电解液中的离子浓度进行分析, 得到试样 RM 的电解液中 Ni、Co、Mn 的含量分别为 510、540、480 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 试样 LA3 的分别为 1873、1909、1691 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 表明包覆试样的高温溶解更加严重。已有的报道中采用 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ^[9]、 SiO_2 ^[19]和 ZnO ^[20]等作为包覆物, 认为它们可以和电解液中的 HF 反应, 从而抑制了过渡金属的溶解。另外, 采用电化学特性相对稳定的化合物(TiO_2 ^[11], ZrO_2 ^[21])包覆, 通过减少活性材料与电解液的接触面积, 可以抑制正极材料与电解液的反应。但在本实验条件下, 絮状 LiAlO_2 不能有效保护 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$, 反而加速了高温时过渡金属的溶解。

3 结 论

(1) 采用固相反应法对锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 进行表面包覆 $\alpha\text{-LiAlO}_2$, 包覆后 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 颗粒表面形成了一层不均匀的絮状包覆物 $\alpha\text{-LiAlO}_2$ 。

(2) LiAlO_2 包覆后循环过程中 CV 图谱上氧化还原峰的峰值电流变化不大, 峰位较循环前更加稳定。EIS 分析表明, 包覆层的存在导致 SEI 膜电阻略有增加, 但电池循环过程中的电荷传递阻抗的增加却得到了有效抑制, 因此减缓了总阻抗的增加, 提高了循环稳定性。

(3) LiAlO_2 包覆提高了 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 的循环稳定性, 3wt% 的 LiAlO_2 包覆后具有最佳的循环性能。在 1C 倍率充放电制度下, 室温循环 100 次后的次衰减率由包覆前的 0.19% 下降到 0.14%, 55 循环 150 次次衰减率由包覆前的 0.19% 下降到包覆后的 0.15%。

(4) LiAlO_2 包覆加速了 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 中的过渡金属元素高温溶解。

参考文献:

- [1] Koksang R, Barker J, Shi H, et al. Solid State Ionics, 1996, 84(1-2):1-21
- [2] Ohzuku T, Ueda A. J. Electrochem. Soc., 1994, 141:2972-2977
- [3] Kim Y, Kim H S, Martin S W. Electrochim Acta, 2006, 52(3):1316-1322
- [4] Li D, Kato Y, Kobayakawa K, et al. J. Power Sources, 2006, 160(2):1342-1348
- [5] Liang Y, Han X, Zhou X, et al. Electrochem. Commun., 2007,

- 9(5):965~970
- [6] Jang S B, Kang S H, Amine K, et al. *Electrochim Acta*, 2005, 50(20):4168~4173
- [7] Kim H S, Kim Y, Kim S H, et al. *J. Power Sources*, 2006, 161(1):623~627
- [8] Na S H, Kim H S, Moon S I. *Solid State Ionics*, 2005, 176(3~4):313~317
- [9] Li D C, Noguchi H, Yoshio M. *Electrochim Acta*, 2004, 50(2~3):427~430
- [10] Li J, Zheng J M, Yang Y. *J. Electrochem. Soc.*, 2007, 154: A427~A432
- [11] YANG Xiao(杨 箫), HUANG You-Yuan(黄友元), ZHOU Heng-Hui(周恒辉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, 2007, 23(5):753~758
- [12] Zhang Z R, Liu H S, Gong Z L, et al. *J. Power Sources*, 2004, 129(1):101~106
- [13] Tan K S, Reddy M V, Rao G V, et al. *J. Power Sources*, 2005, 141(1):129~142
- [14] GAO Zhi-Qiang(高志强), SHEN Xiao-Dong(沈晓冬), CUI Sheng(崔 升), et al. *Materials Review (Cailiao Dabao)*, 2006, 20():145~148
- [15] Liu D Q, Liu X Q, He Z Z. *Mater. Chem. and Phys.*, 2007, 105(2~3):362~366
- [16] Oh S, Lee J K, Byun D, et al. *J. Power Sources*, 2004, 132(1~2):249~255
- [17] Aurbach D, Markovsky B, Rodkin A, et al. *Electrochim Acta*, 2002, 47(27):4291~4306
- [18] YANG Xiao(杨 箫), NI Jiang-Feng(倪江锋), HUANG You-Yuan(黄友元), et al. *Acta Phys.-Chim.Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, 2006, 22(2):183~188
- [19] Zheng Z S, Tang Z L, Zhang Z T, et al. *Solid State Ionics*, 2002, 148(3~4):317~321
- [20] Tu J, Zhao X B, Xie J, et al. *J. Alloy and Compd.*, 2007, 432(1~2):313~317
- [21] Chen Z H, Dahn J R. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2002, 5:A213~A217