

脉冲激光沉积掺杂二氧化硅的钴酸锂正极薄膜材料

吴济今 孙 乾 傅正文*

(复旦大学化学系激光化学研究所,上海市分子催化和功能材料重点实验室,上海 200433)

摘要: 采用脉冲激光溅射的方法成功制备了掺杂二氧化硅的钴酸锂薄膜电极。结合 SEM, XRD, HRTEM, SAED, EDX, 充放电, 以及循环伏安等手段对其形貌、结构与电化学性能进行了研究。结果表明, 掺杂了二氧化硅的钴酸锂电极薄膜在电化学反应的过程中具有结构刚性, 放电平台稳定, 极化较小等优点, 因此可能成为一种优良的二次锂离子正极材料。

关键词: 锂电池; 二氧化硅; 钴酸锂; 脉冲激光沉积; 薄膜

中图分类号: O646.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2009)07-1262-05

Nano-SiO₂ Doped Lithium Cobalt Oxide Thin Film as A Novel Electrode Material

WU Ji-Jin SUN Qian FU Zheng-Wen*

(Department of Chemistry & Laser Chemistry Institute, Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysts and Innovative Materials, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract: Nano-SiO₂ modified lithium cobalt oxide thin film has been successfully synthesized by pulsed laser ablation of a mixture of SiO₂, cobalt acetate and lithium carbonate. EDX revealed that the SiO₂ content of the film is about 10wt%. By employing charge/discharge and cyclic voltammetry (CV) measurements, the electrochemical properties of as-deposited film with lithium has been investigated. Our results demonstrated that the addition of SiO₂ into LiCoO₂ should play an important role in the reversibility of the crystalline structure and morphological changes by using ex situ HRTEM, SAED and SEM. The nano-SiO₂ modified lithium cobalt oxide film could be a promising candidate of cathode material for lithium ion battery due to its good reversibility.

Key words: lithium batteries; SiO₂; lithium cobalt oxide; pulsed laser deposition; thin film

由于具有放电平稳, 比容量高, 可逆性好等特点, 钴酸锂是一种应用广泛的二次锂离子电池正极材料^[1-5]。但是, 钴酸锂类电极材料一个较大的弱点是在不断的脱锂放电过程中会发生体积膨胀, 导致结构坍塌, 引起容量的迅速衰减。如何才能最大程度的减少钴酸锂这种因脱锂而产生的膨胀, 从而有效的遏制容量衰减一直是储能领域研究的热点和难点之一。一般认为在正极材料表面包覆一层如 TiO₂^[6]、SiO₂^[6,7]、ZrO₂^[8]、CeO₂^[9]等氧化物进行表面改性

能有效的阻止结构坍塌, 从而提高电化学反应的可逆性。同时, 这一类改性材料还能抑制有机电解液在钴酸锂表面分解形成高阻层^[10], 从而进一步改善循环性能。在所有这些改性材料中, 二氧化硅无疑是最具有实际应用价值的。这一方面是由于二氧化硅的来源广泛, 价格低廉; 另一方面, Atsushi 等^[7]的交流阻抗数据表明, 二氧化硅能有效减少被改性钴酸锂电池的总电阻。

用二氧化硅改性钴酸锂主要分为表面包覆^[6,7]

收稿日期: 2009-04-27。收修改稿日期: 2009-05-05。

国家自然科学基金(No.20773031), 973 项目子课题(No.2007CB209702), 863 课题(No.2007AA03Z322)和上海科学技术委员会(No.08DZ2270500)项目资助。

*通讯联系人。E-mail: zhengwen@sh163.net, Tel: 021-65642522

第一作者: 吴济今, 男, 24 岁, 硕士研究生; 研究方向: 新型锂离子电池材料。

和体相掺杂^[2]。相对于前一种方式而言,关于制备体相掺杂二氧化硅钴酸锂薄膜电极材料工作的报道的比较少。Chen 等^[2]曾通过静电喷雾法成功的制备了含不同质量百分数二氧化硅的钴酸锂薄膜并对其电化学性能进行了研究。

脉冲激光沉积法(PLD)是一种制备纳米尺度薄膜的优良方法^[11-16]。在本文中,研究了使用 PLD 制备体相掺杂二氧化硅的钴酸锂电极薄膜的电化学性能。并结合 XRD、HRTEM、SEM、EDX 和 SAED 数据研究了原始沉积薄膜的以及充放电以后薄膜的组成和表面形态。

1 实验部分

脉冲激光沉积(PLD)实验装置如前所述^[11-16]。将一定比例的草酸钴,二氧化硅和碳酸锂粉末(均为分析纯)使用高能球磨研磨 10 h。充分混合的粉末在 700 °C 煅烧 10 h 后压成直径为 13 mm 的小圆片,作为激光脉冲沉积的靶。采用清洁的不锈钢片(1 cm×1 cm)作为基片,基片与靶的距离为 38 mm,基片温度 450 °C,通入氩气,维持腔内压强为 2 Pa。355 nm 激光由 Nd:YAG (DCR-190, Spectra Physics) 产生的 1 064 nm 基频经 3 倍频后获得,重复频率 10 Hz,脉宽 6 ns,能量密度约为 2 J·cm⁻²,沉积时间为 1 h。沉积后的薄膜在流速为 2 L·s⁻¹ 的高纯氮中,600 °C 退火 2 h,自然冷却后取出。

薄膜的 X 射线衍射谱是在 D8 Advance 型 X 射线衍射仪获得的,能谱元素分析(EDX)和表面形貌用 Cambridge S-360 型扫描电子显微镜进行表征。采用全自动电子天平(Sartorius, BP-211D)测量薄膜的质量。高分辨电子透射显微镜(HRTEM)和选区电子衍射(SAED)是在 Phillips CM200-FEG TEM 进行的,加速电压是 160 kV。充放电性能测试采用双电极系统,循环伏安测试采用三电极系统,其中制备的薄膜作为工作电极,高纯金属锂片作为对电极和参比电极,电解液为 1 mol·L⁻¹ LiPF₆/(EC+DMC)(体积比 1:1)(LB-301,张家港市国泰华荣化工新材料有限公司),电池的装配是在干燥的手套箱中操作,电池的恒电流充放电测试是在 LAND 电池测试系统(CT2001A,武汉金诺电子有限公司)上进行的。充放电条件:电压范围 3.0~4.3 V,电流密度 0.002 mA·cm⁻²。循环伏安测试采用电化学工作站(CHI660A,上海辰华仪器有限公司),电压范围 0~3.5 V,扫描速率 0.1 mV·s⁻¹。

2 结果与讨论

图 1(a)是原始沉积薄膜的 XRD 图,在 XRD 的结果中除去星号标记的不锈钢基片衍射峰 ($2\theta=43.6^\circ$)外,几乎不存在其他物质的衍射峰,这说明原始沉积薄膜中的物质多为非晶态。图 1(b)是经过 600 °C 退火 2 h 自然冷却以后薄膜的 XRD 图。通过对比,可以清楚的看出,经过退火的薄膜具有更好的晶型。在图 1(b)中,不锈钢基片衍射峰外,经过退火的薄膜 XRD 图显示 4 个较为明显的峰:其中 2θ 为 27.74° 和 35.58° 可以分别归属为正交结构的 SiO₂ 的 (400) 和 (002) 晶面 (PDF No.84-0791), 2θ 为 17.85° 和 41.37° 的 2 个衍射峰可以归属为六方结构的 Li_{0.73}CoO₂ 的 (002) 和 (102) 晶面 (PDF No.37-1162), 并且 (002) 晶面的强度远远大于 (102) 的强度,这说明高温退火过程中,掺杂了二氧化硅的钴酸锂的结晶过程中具有择优取向。这个现象在前人的工作中也有报道^[4]。图 1(c) 和图 1(d) 中薄膜的衍射峰除了整体发生一些微小的位移外,和图 1(b) 中的大体相似。XRD 数据证明了通过 PLD 可以制备掺杂二氧化硅的钴酸锂薄膜,通过氮气保护的高温退火程序可以改善薄膜的晶型。掺杂二氧化硅的钴酸锂薄膜在充放电以后的结构基本保持不变。

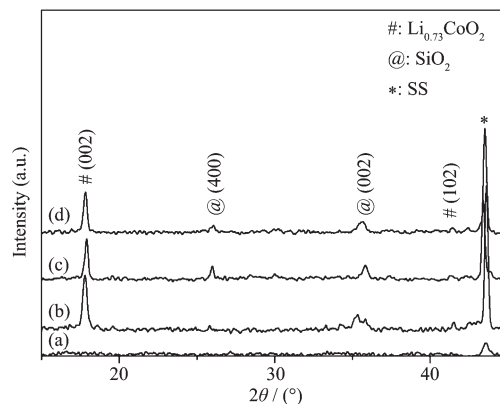


图 1 (a) 原始沉积薄膜, (b) 经过 600 °C 退火薄膜, (c) 首次放电薄膜, (d) 首次充电薄膜的 XRD

Fig.1 XRD profile of films: (a) as-deposited, (b) after annealed, (c) after first charged to 4.3 V, (d) after first discharged to 3 V

原始沉积薄膜中钴酸锂和二氧化硅的比例是薄膜重要的物性参数之一。通过在薄膜表面任意取点,然后将所得的 EDX 结果求平均的方法对这个参数进行表征。图 2 显示,整个薄膜表面 Co/Si 的物质的量比约为 85:15,折算成重量比, SiO₂ 约占薄膜

重量的 10%。根据 Chen^[2]等人的工作,具有这个质量比的二氧化硅钴酸锂混合物兼有较高的容量和较好的循环性能。

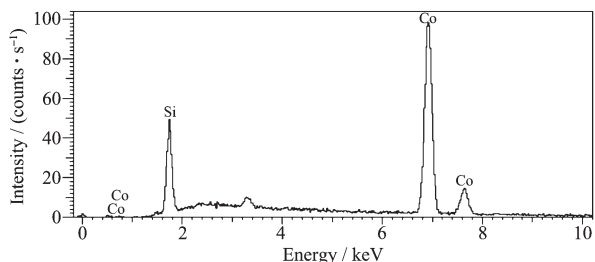


图 2 原始沉积薄膜 EDX 点测求平均的结果

Fig.2 EDX result of the pristine film, in which the average atomic ratio(Co/Si)=85:15

图 3 是经过退火的电极薄膜在 3.0~4.3 V 的充放电曲线。本实验中充放电电流都控制在 $0.002 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。可以明显观察到首次充电的过程中在 4.1 V 存在一个较稳定的平台,这个平台随着充电次数的增加,略有上移。首次放电的平台出现在 3.88 V,在随后的反应中放电平台也略有上升。经过 30 次循环后,该薄膜的充电容量衰减不到 15%,具有较好的稳定性。

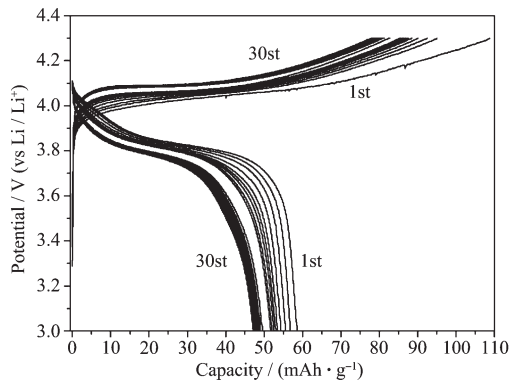


图 3 掺杂二氧化硅的钴酸锂薄膜的充放电曲线

Fig.3 Charge-discharge cyclic curves of SiO_2 doped LiCoO_2 film

图 4 是经过退火的薄膜在 3.0~4.3 V 的循环伏安曲线,扫描速率是 $0.05 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。在首次充电过程中,在 4.08 V 有一个明显的充电峰,随着充放电反应的进行,充电峰向高电位稍稍移动,这和充放电曲线是吻合的。在首次放电的过程中,在 3.88 V 左右存在还原峰。还原峰随着反应过程的深入向低电位略有移动,和充放电曲线一致。循环伏安数据表明,采用 PLD 制备的电极薄膜在放电过程中有极化现象发生,但其极化明显小于采用静电喷雾法方法制备的掺杂 SiO_2 的钴酸锂正极薄膜^[2]。

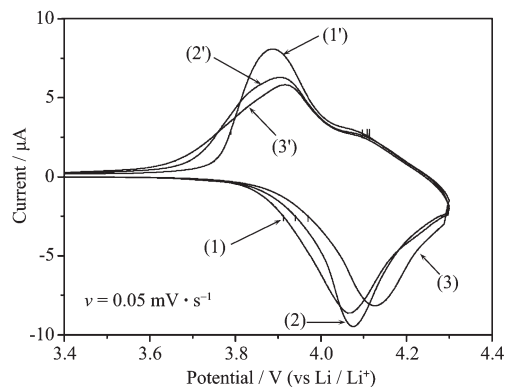


图 4 掺杂二氧化硅的钴酸锂薄膜的循环伏安曲线

Fig.4 Cycle voltammograms profiles of SiO_2 doped LiCoO_2 films

为了更加透彻的了解电极薄膜在充放电前后的变化,采用高分辨电子显微镜(HRTEM)和选区电子衍射(SAED)对反应前后的电极物质进行了表征。图 5(a)是经过退火的薄膜的选区电子衍射结果。除了钴酸锂(002)晶面由于晶面间距较大而显得比较模糊外,其余晶格条纹在结果中都能被清晰的辨认出来。从图 5(a)中分析所得的数据如表 1 所示。通过和标准卡片的数据进行比较,基本上可以证实退火后的薄膜的主要成分是晶化的钴酸锂和二氧化硅。图 5(b)显示出经过退火的薄膜具有面向的晶格,这和 XRD 的结论是一致的。

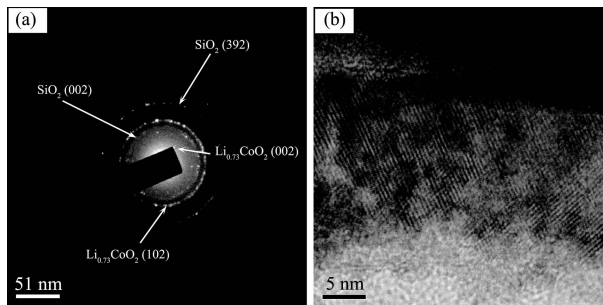


图 5 退火后薄膜的选区电子衍射(a)和高分辨相(b)

Fig.5 SAED (a) and HRTEM image (b) of annealed film

充电到 4.3 V 的薄膜高分辨 TEM 和电子衍射分别如图 6 所示。高分辨像显示,在经过充电以后,薄膜依然具有清晰的晶格条纹,说明在充电的过程中,晶格没有发生很大的变化。图 6(a)中的电子衍射圆环较图 5(a)模糊了一些,说明在充电的过程中,晶体结构发生一定的改变。将从图中得到的信息(如表 1 所示)和标准卡片数据对比,可以发现,在充电后薄膜基本保持了原有的组成和晶型。

还对首次放电到 3 V 的薄膜进行了相同的表征。如表 1 所示,图 7(a)中的清晰的衍射环和衍射点

表 1 晶面间距实验值和标准值的比较

Table 1 Comparison between experiment values derived from SAED analysis and PDF standard d -spacing for SiO_2 doped LiCoO_2 film (nm)

Annealed			
This work	$\text{Li}_{0.73}\text{CoO}_2$	This work	SiO_2
0.489 5	0.496 7(002)	0.253 2	0.252 1(002)
0.219 8	0.218 2(102)	0.145 4	0.145 6(392)
	$a=0.280\ 9$		$a=1.383$
	$c=0.994\ 2$		$b=1.741$
			$c=0.504\ 2$
First charged (to 4.3 V)			
This work	$\text{Li}_{0.73}\text{CoO}_2$	This work	SiO_2
0.486 5	0.496 7(002)	0.141	0.145 6(392)
0.211 2	0.218 2(102)		
	$a=0.280\ 9$		$a=1.383$
	$c=0.994\ 2$		$b=1.741$
			$c=0.504\ 2$
First discharged (to 3 V)			
This work	$\text{Li}_{0.73}\text{CoO}_2$	This work	SiO_2
0.210 8	0.218 2(102)	0.256	0.252 1(002)
		0.143	0.145 6(392)
	$a=0.280\ 9$		$a=1.383$
	$c=0.994\ 2$		$b=1.741$
			$c=0.504\ 2$

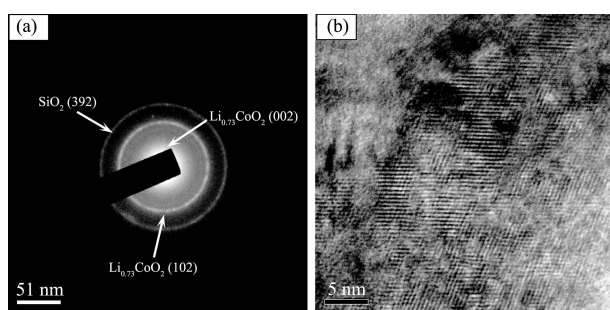


图 6 首次充电到 4.3 V 后薄膜的高分辨相(a)和选区电子衍射(b)

Fig.6 SAED (a) and HRTEM image (b) of SiO_2 doped LiCoO_2 after first charged to 4.3 V

可以归属到钴酸锂和二氧化硅的不同衍射晶面。

从 7(b)可以清楚的观察到放电以后产物的高分辨像依旧清晰,这说明了在放电的过程中,晶格没有发生较大的改变。

那么电极薄膜在退火前后以及充放电的过程

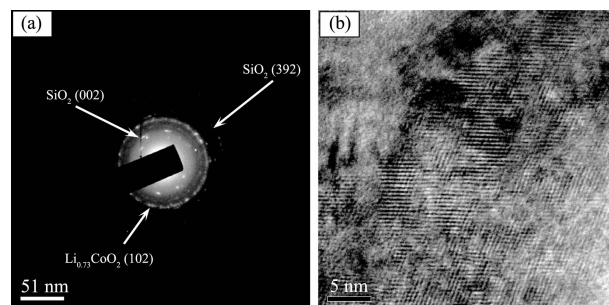


图 7 首次放电后薄膜的高分辨相(a)和选区电子衍射(b)

Fig.7 SAED (a) and HRTEM image (b) of SiO_2 doped LiCoO_2 film after first discharged to 3 V

中形貌发生了哪些改变呢?采用扫描电子显微镜(SEM)对不同状态的薄膜进行了表征。图 8 分别是原始沉积的薄膜,经过高温退火的薄膜,首次充电到 4.3 V 的薄膜和首次放电到 3 V 的薄膜。从图 8 (a)中可以看出,PLD 制备的薄膜比较的致密。少量大粒径(约 $0.5\ \mu\text{m}$)颗粒的出现是由于 PLD 这种方法本身的缺陷造成的。这些颗粒产物产生主要是基于两方面的可能性:(1) 激光烧蚀靶直接飞溅出来的团簇;(2) 激光烧蚀产物在飞行的过程中,在环境气体的作用下发生团聚。与图 7(a)相比,8(b)中经过高温退火的薄膜主要由具备层状结构的钴酸锂组成。综合 XRD,HRTEM 和 SAED 的结果,可以得出经过退火以后生成的钴酸锂具有比较好的晶体结构。图 8(c)显示的是首次充电到 4.3 V 的电极薄膜的表面形貌。它和充电前的形貌相比,没有大的差异,说明在充电的过程中,掺杂了二氧化硅的钴酸锂的晶体结构没有发生大的改变。图 8(d)是首次放

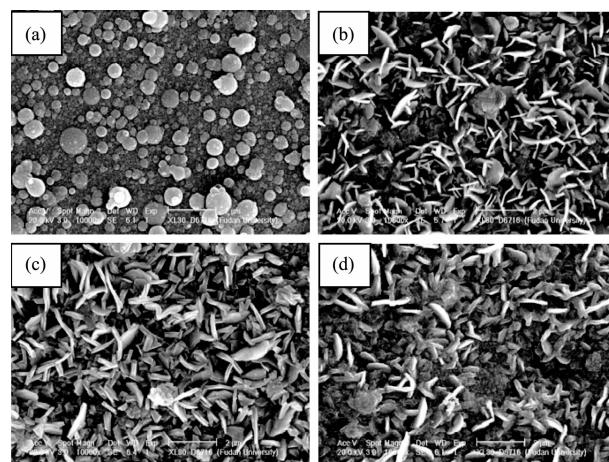


图 8 (a) 原始,(b) 退火后,(c) 首次充电到 4.3 V, (d) 首次放电到 3 V 薄膜的 SEM 图像

Fig.8 SEM of SiO_2 doped LiCoO_2 films of (a) as-deposited, (b) after annealed, (c) after first charged to 4.3 V, (d) after first discharged to 3 V

电到 3 V 的电极薄膜的 SEM 结果,可以发现它和图 8(b),图 8(c)的差异不是很明显。SEM 的结果再一次证明,高温退火可以使沉积的薄膜晶化,而具有晶体结构的电极薄膜在充电和放电的过程中,表面形貌和结构没有发生明显的改变,具有一定的结构刚性。

3 结 论

通过 PLD 方法,成功制备了掺杂二氧化硅的钴酸锂纳米薄膜,并通过 XRD 和 SAED 分析了退火前后已经充放电产物的组成,通过 HRTEM 和 SEM 揭示了电极材料的形貌变化,通过循环伏安和充放电曲线探究了电极薄膜的电化学性能。通过实验,发现掺杂了二氧化硅的钴酸锂电极薄膜在电化学反应的过程中具有结构刚性,放电平台稳定,极化较小的特点,因此可能成为一种优良的二次锂离子正极材料。

参考文献:

- [1] LIU Wen-Yuan(刘文元), FU Zheng-Wen(傅正文), QIN Qi-Zong(秦启宗). *Chinese J. Chem. Phys.*(Huaxue Wuli Xuebao), **2005**,**18**(6):1043~1047
- [2] Yu Y, Shui J L, Jin Y, et al. *Electrochim. Acta*, **2006**,**51**(16): 3292~3296
- [3] Predoana L, Barau A, Zaharescu M, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2007**,**27**(2~3):1137~1142
- [4] Xia H, Lu L, Ceder G. *J. Alloys Compound.*, **2006**,**417**(1~2): 304~310
- [5] Vaughney J T, Geyer A M, Fackler N. et al. *J. Power Sources*, **2007**,**174**(2):1052~1056
- [6] Hong W, Chen M C. *Electrochem. Solid State Lett.*, **2006**,**9**(2):A82~A85
- [7] Sakuda A, Kitaura H, Hayashi A, et al. *Electrochem. Solid State Lett.*, **2008**,**11**(1):A1~A3
- [8] Lim S, Cho J. *Electrochem. Commun.*, **2008**,**10**(10):1478~1481
- [9] Liu Y, Mi C H, Yuan C Z, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **2009**, **628**(1~2):73~80
- [10] Endo E, Yasuda T, Kita A, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, **147**(4):1291~1294
- [11] WU Ji-Jin(吴济今), SUN Zheng(孙 正), FU Zheng-Wen(傅正文). *Chinese J. Inorg. Chem.*(Wuji Huaxue Xuebao), **2008**, **24**(11):1761~1766
- [12] Wu J J, Fu Z W. *J. Electrochem. Soc.*, **2009**,**156**(1):A22~A26
- [13] XUE Ming-Zhe(薛明喆), CHENG Sun-Chao(陈孙超), YAO Jia(姚 佳) et al. *Acta Phy.-Chim. Sin.*(Wuli Huaxue Xuebao), **2006**,**22**(3):383~387
- [14] ZHOU Yong-Ning(周永宁), ZHANG Hua(张 华), WU Chang-Liang(吴长亮), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(Wuji Huaxue Xuebao), **2007**,**23**(8):1353~1357
- [15] ZHANG Hua(张 华), ZHOU Yong-Ning(周永宁), WU Xiao-Jing(吴晓京), et al. *Acta Phy.-Chim. Sin.*(Wuli Huaxue Xuebao), **2008**,**24**(7):1287~1291
- [16] XUE Ming-Zhe(薛明喆), FU Zheng-Wen(傅正文). *Acta Chim. Sin.*(Huaxue Xuebao), **2007**,**65**(23):2715~2719