

文章编号: 1000-324X(2007)06-1037-04

Al₂O₃ 膜表面包覆 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 的微观结构和电化学特性

李新禄, 康飞宇, 白新德, 沈万慈

(清华大学 材料系, 北京 100084)

摘 要: 采用液相浸渍法在球形颗粒 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 的表面包覆上了一层 Al₂O₃ 膜. 结构分析表明, 表面 Al₂O₃ 膜的厚度约 100nm, 具有一定的无定形结构, 核体材料具有纯六方相结构. 实验结果证明, 表面 Al₂O₃ 膜能够有效提高正极材料的耐过充能力和循环稳定性. 在截止电压为 3.0~4.5V, 充放电倍率为 1C 的条件下, Al₂O₃ 表面包覆膜后正极活性物质 50 次循环的容量保持率提高了 11.5%.

关 键 词: 正极材料; 表面包覆; 锂离子电池; Al₂O₃ 膜

中图分类号: TM911 **文献标识码:** A

Microstructure and Electrochemical Properties of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ Coated with Al₂O₃ Film

LI Xin-Lu, KANG Fei-Yu, BAI Xin-De, SHEN Wan-Ci

(Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ is considered as a new-generation cathode material for lithium ion batteries. Al₂O₃ film was coated on the surface of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ in order to prevent irreversible reactions between cathode and electrolytes. The structure analysis indicates that the Al₂O₃ film is amorphous with thickness of about 100nm, the core material has a hexagonal structure. The experiment results show that Al₂O₃ coating is effective to improve overcharge capability and cycle stability. The capacity retention of the coated LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ is increased by 11.5% compared with that of a blank sample after 50 charge-discharge cycles at the cutoff voltage of 3.0–4.5V and 1C rate.

Key words: cathode materials; surface coating; lithium ion batteries; Al₂O₃ film

1 引言

2001 年, 由日本的 Ohzuku 和 Makimura^[1] 利用固相法制备了 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂. 研究发现, 该材料的热稳定性较强, 循环容量较高, 被视为新一代的锂离子电池正极材料, 有望应用到大功率的锂离子电池组中^[2].

LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 的研究引起了各国研究者的兴趣. Wang^[3,4] 等人利用循环伏安和傅立叶红外光谱发现, 首次循环后的 LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 表面附有 Li₂CO₃、R(CH₂CO₂Li)₂ 和 RCO₃Li 等物质, 证明在充放电循环过程中正极材料的表面与电解液发生了不可逆反应, 形成了固相电解质界面膜, 导致了不可逆容量的损失. 在截止电压过高和

充放电倍率高的情况下, 在正极活性颗粒的表面会发生氟化物的侵蚀和过渡金属离子的溶解, 造成表面层状结构塌陷, 循环性能恶化^[5,6]. 因此有必要在正极材料的表面包覆上一层氧化物膜以解决正极材料与电解液的相容性问题^[7,8], 目的在于抑制活性颗粒表面与电解液之间的不可逆反应, 提高活性材料的表面结构稳定性和使用寿命. Y. Wu 等人^[9] 在 Li[Li_{(1-x)/3}Mn_{(2-x)/3}Ni_{x/3}Co_{x/3}]O₂ 的表面修饰一层 Al₂O₃ 膜. 实验发现, 表面包覆后正极材料的循环性能得到明显改善, 不可逆容量损失显著减小. 国内研究者采用非均匀成核法在 LiMn₂O₄ 的表面包覆了 Al₂O₃ 膜, 实验结果表明, 表面处理后的 LiMn₂O₄ 循环性能得到了显著提高^[10,11].

收稿日期: 2006-10-27, 收到修改稿日期: 2006-12-01

作者简介: 李新禄 (1975-), 男, 博士. E-mail: li-xl02@mails.thu.edu.cn

本工作选择美国 3M 公司的 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 产品为包覆对象, 采用液相浸渍法在其表面包覆一层 Al_2O_3 膜, 以保护正极活性物质不与电解液发生恶性反应, 提高材料的耐过充能力和循环稳定性.

2 实验

采用美国 3M 公司的 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 产品为研究对象. 首先将硝酸铝按照浓度为 1g:5mL 的比例溶解在无水乙醇中, 充分搅拌至完全溶解, 再将 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 按照一定的质量体积比与硝酸铝乙醇溶液进行混和, 持续搅拌混合均匀后再进行过滤、干燥, 最后在 600°C 空气气氛中恒温烧结 5h 后可得到最终产品.

利用 $\text{Cu K}\alpha$ 的 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 对最终产物进行物相结构分析, 扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$, 衍射角为 $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$. 利用扫描电镜和透射电镜对复合物的微观结构进行观察.

按照质量比为 90:5:5 的比例将正极活性物质、导电碳黑和聚偏二氟乙烯 (polyvinylidene fluoride, PVDF) 在 N-甲基吡咯烷酮 (N-methyl-2-pyrrolidone, NMP) 溶剂中充分混合均匀成糊料, 然后将其涂覆在厚度为 $20\mu\text{m}$ 的铝箔上, 将该铝箔置于真空烘箱于 150°C 下干燥 12h, 然后进行辊压、冲片制得正极膜片. 以所得的正极膜片为工作电极, 以 1mol/L LiPF_6 溶于体积比为 1:1 的乙烯碳酸脂 / 二乙基碳酸脂 (ethyl carbonate/dimethyl carbonate, EC/DEC) 为电解液, 锂片为对电极, Celgard 2500 为隔膜, 在充满氩气的手套箱内进行 2032 型扣式模拟电池的装配, 在 LAND 电池测试系统 CT2001A 上进行恒电流的充放电测试.

3 实验结果和讨论

对比图 1 中正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 包覆 Al_2O_3 膜前后的 XRD 谱图可以发现, 包覆膜前后样品的 XRD 衍射峰保持一致, 由衍射峰的峰位可以确定包覆膜后的材料依然保持 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型六方晶层状结构, 并且 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 峰强度比值较高, 两组劈叉峰 (006)/(102) 和 (108)/(110) 分裂较明显, 说明样品的六方晶层状结构保持较为完善. 从 XRD 可以看出, 由硝酸铝经 600°C 烧结 5h 制成的 Al_2O_3 具有无定形结构, 因此可以推测包覆后材料表面的 Al_2O_3 膜具有一定的无定形结构.

图 2 和图 3 可以证明 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的颗

粒表面包覆上了一层 Al_2O_3 膜. 从能量散射谱 EDS 图可以看出, Al、Ni、Co 和 Mn 元素成分存在于颗粒的表面并且分布均匀. 对比包覆膜前后的透射电镜照片可以看出, 表面 Al_2O_3 膜的厚度约 100nm. 表面包覆膜后的复合正极材料具有核壳结构, 根据 XRD 的测试结果可以认为壳体材料 Al_2O_3 膜具有无定形的结构, 核体材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 具有六方晶的晶体结构.

如图 4 所示, 在充放电截止电压为 3.0~4.5V, 充放电倍率为 C/10 的条件下, 空白样品的首次放电容量为 183mAh/g, 首次循环效率为 85.5%, 50 次循环后空白样品的容量保持率为 84.7%, 可见在高截止电压的条件下, 空白样品的容量衰减较大; 表面包覆 Al_2O_3 膜后, 首次放电容量变为 158mAh/g, 首次循环效率为 82.7%, 50 次循环后放电容量为 162mAh/g, 相对于最高放电容量 (171mAh/g) 50 次循环的容量保持率为 94.7%. 在开始的 10 次循环内, 放电容量有增加的趋势. 这可能是由于 Al_2O_3 膜不具有电化学活性, 并且导电性差, Al_2O_3 膜附着在活性物质的表面增加了活性颗粒之间的接触电阻, 导致充放电过程中极化电压的升高; 另外, Al_2O_3 在 600°C 烧结 5h 的过程中, 不可避免地存在着少量 Al^{3+} 与晶体结构发生了反应, 形成类似晶格掺杂物 Li-Al-Ni-Co-Mn-O 的固溶体^[11-13], 这些因素都能够导致材料在初始循环时的放电容量降低. 经过几次充放电循环后, 锂离子插入脱出 Al_2O_3 膜的通道被打开, 活性物质的电化学活性增强, 放电容量有所提高. 在 1C 的充放电倍率下, 表面包覆 Al_2O_3 膜后材料的循环稳定性得到显著提高, 较之空白样品, 包覆后的样品在 50 次循环后的容量保持率提高了 11.5%.

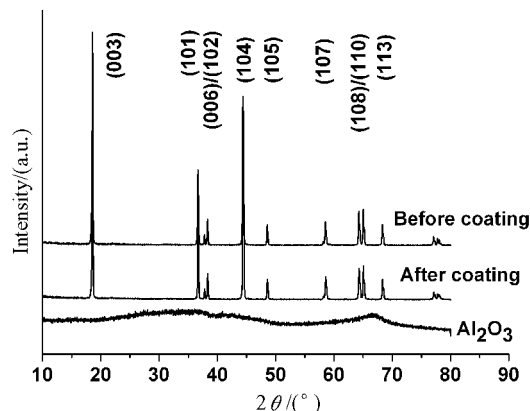


图 1 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 表面包覆 Al_2O_3 膜前后的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ before and after Al_2O_3 coating

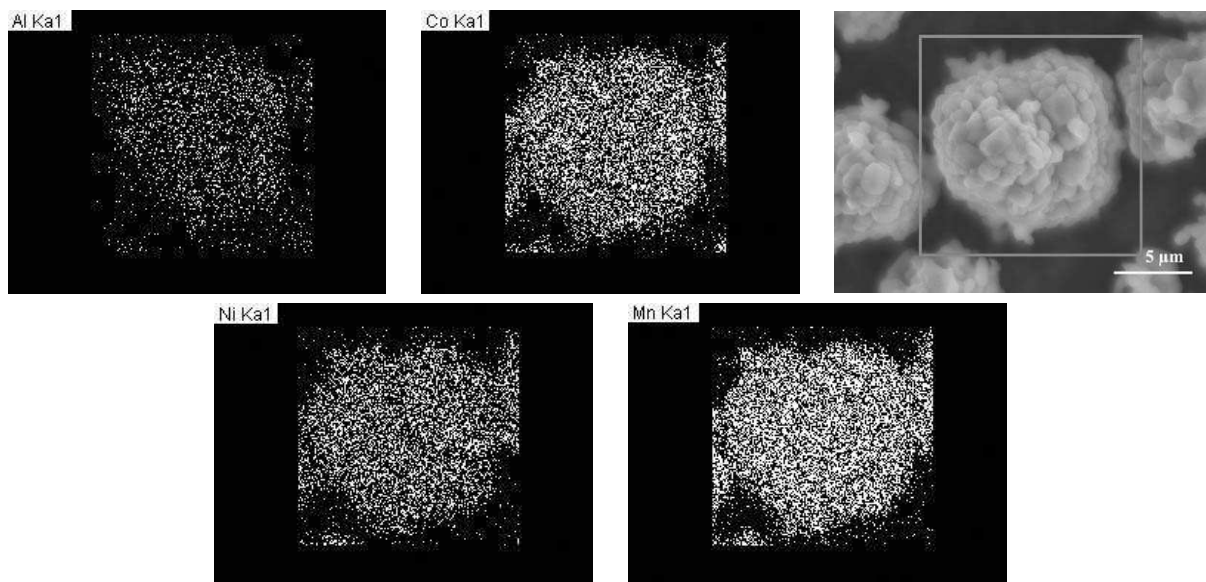


图 2 表面包覆 Al_2O_3 膜的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 中 Al、Ni、Co 和 Mn 的各元素分布图

Fig. 2 Element maps of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ coated with Al_2O_3 film.

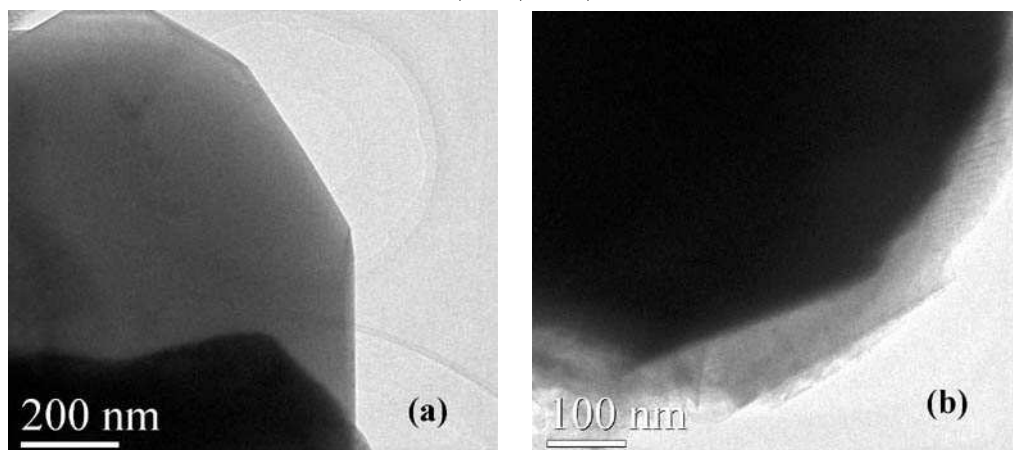


图 3 表面包覆 Al_2O_3 膜的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的 TEM 照片

Fig. 3 TEM images of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ coated with Al_2O_3 film

(a) Before coating; (b) After coating

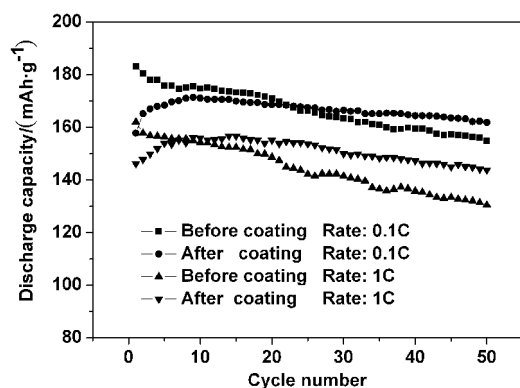


图 4 表面包覆 Al_2O_3 膜前后的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的 50 次循环容量曲线

Fig. 4 Curves of discharge capacity in 50 cycles of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ before and after Al_2O_3 coating

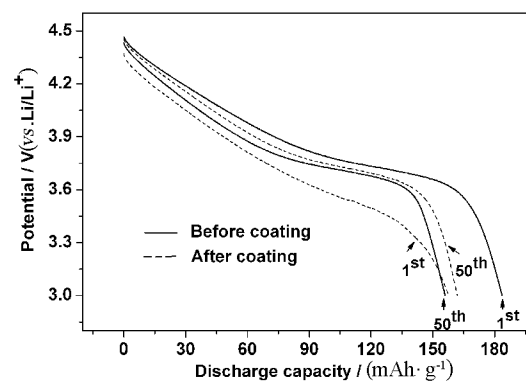


图 5 Al_2O_3 表面包覆膜前后 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 在 0.1C 倍率下的首次和第 50 次放电容量曲线

Fig. 5 The 1st and 50th discharge curves of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ at 0.1C rate before and after Al_2O_3 coating

表 1 表面包覆 Al_2O_3 膜前后的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 在不同倍率下的充放电特性Table 1 Charge-discharge characteristics of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ before and after Al_2O_3 coating

Sample	Rate	1 st discharge capacity /mAh·g ⁻¹	50 th discharge capacity /mAh·g ⁻¹	1 st cycle efficiency /%	50 th capacity retention /%
Before coating	0.1C	183	155	85.5	84.7
After coating	0.1C	158	162	82.7	94.7
Before coating	1C	162	130	83.3	80.2
After coating	1C	146	144	81.2	91.7

从图 5 的充放电曲线可以看出, 50 次循环过后, 表面包覆 Al_2O_3 膜的样品其放电曲线平台率为 87%, 中值电压为 3.81V, 而空白样品的放电曲线平台率则为 77%, 中值电压为 3.75V, 由此可以断定, Al_2O_3 膜有利于保持活性物质的电化学活性, 反映在充放电曲线平台率能够保持在较高的水平。

4 结论

采用液相浸渍法加高温烧结成功地在 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 球形颗粒的表面包覆上了一层 Al_2O_3 膜. 包覆膜后的复合正极材料具有一定的核壳结构. 在充放电过程中表面 Al_2O_3 膜起到了保护核体材料表面结构的作用, 提高了正极活性材料的耐过充能力和倍率充放电能力, 增强了循环稳定性.

参考文献

- [1] Ohzuku T, Makimura Y. *Chem. Lett.*, 2001, **7**: 642.
- [2] Yabuuchi N, Ohzuku T. *J. Power Sources*, 2003, **119**: 171–174.
- [3] Wang Z X, Sun Y C, Chen L Q. *J. Electrochem. Soc.*, 2004, **151** (6): A914–A921.
- [4] Aurbach D. *J. Power Sources*, 2003, **119–121**: 497–503.
- [5] Cho J, Kim Y J, Park B, *et al.* *J. Electrochem. Soc.*, 2001, **148** (10): A1110–A1115.
- [6] Myung S T, Izumi K, Komaba S, *et al.* *Chem. Mater.*, 2005, **17**: 3695–3704.
- [7] 翟金玲, 魏进平, 杨晓亮, 等. 电源技术, 2005, **29**: 765–770.
- [8] 卢星河, 唐致远, 韩冬. 无机化学学报, 2006, **22** (3): 890–894.
- [9] Wu Y, Manthiram A. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006, **9** (5): A221–A224.
- [10] 赵世熙, 刘韩星, 张仁刚, 等 (ZHAO Shi-Xi, *et al.*). 无机材料学报, 2006, **19** (3): 503–509.
- [11] 王志兴, 邢志军, 李新海, 等. 物理化学学报, 2004, **20** (8): 790–794.
- [12] Reddy M V, Subba R G, Chowdari B V R. *Electrochimica Acta*, 2005, **50**: 3375–3382.
- [13] Oh S, Lee J K, Byun D, *et al.* *J. Power Sources*, 2004, **132**: 249–255.