

DOI: 10.13208/j.electrochem.130355

文章编号:1006-3471(2013)06-0585-05

多元醇法合成纳米 LiCoPO_4 及其电化学性能

王 飞^{1,2}, 杨 军^{2*}

(1. 淮北师范大学化学与材料科学学院, 安徽 淮北 235000; 2. 上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

摘要: 采用多元醇法合成了高电位 LiCoPO_4 正极材料. 以甲苯为碳源, 在 LiCoPO_4 表面化学气相沉积包覆一层厚度约 3 nm 的导电碳层. 通过 XRD、SEM、TEM、CV 以及恒流充放电曲线等方法分析、观察和测试样品的晶体结构、微观形貌以及电化学性能. 结果表明, 多元醇法合成的样品为纯相 LiCoPO_4 , 碳包覆 LiCoPO_4/C 电极 0.1C 倍率首次放电容量达到 $132 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 50 周期循环容量保持 78%. 循环伏安和微分容量曲线表明 LiCoPO_4/C 电极的充放电过程 Li^+ 脱出和嵌入均为两步步骤.

关键词: 多元醇法; LiCoPO_4 ; 化学气相沉积; 碳包覆

中图分类号: O646

文献标识码: A

橄榄石型结构的 LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$) 正极材料因具有突出的安全性能、较高的比容量和优异的循环稳定性而备受研究者的关注. LiCoPO_4 电位平台 4.8 V (vs. Li/Li^+), 理论比容量 $167 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 能量密度 $800 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$, 在小型高能化学电源领域具有极大的应用前景^[1].

LiCoPO_4 的电子电导率极低 ($< 10^{-10} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), 其电化学活性较差, 而高电位下循环时电解液在电极表面不断氧化分解, 致使电极的循环性能迅速恶化, 限制了材料的应用^[2]. 为了提高 LiCoPO_4 的电化学性能, 可减小颗粒尺寸和碳包覆^[3], 以缩短 Li^+ 传输距离、降低颗粒间的接触电阻, 提高材料的放电容量和倍率性能. Li 等^[4]采用微波固相法合成了粒径约 150 nm 的 LiCoPO_4/C 材料, 其首次放电容量达到 $144 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 30 周期循环容量衰减 50%. 除开发在 5 V (vs. Li/Li^+) 电位下稳定的电解液外, 材料表面保护性改性以减少电极/电解液界面副反应, 已成为 5 V 高电位材料的主要研究途径^[5]. Ni 等^[6]报道 LiCoPO_4 表面包覆了 15 ~ 20 nm 厚的碳壳, 40 周期循环容量保持率达 78%.

本文采用多元醇法合成纳米 LiCoPO_4 正极材料, 通过化学气相沉积法 (CVD) 在材料表面包覆均匀、完整的碳层, 以期改善电极放电容量和循环寿命.

1 实 验

1.1 试剂与仪器

$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.5%)、 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99.5%)、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (99.5%) 和二甘醇 (99%) 均购自上海晶纯试剂公司. 高真空 CVD 管式炉 (OTF-1200X-80-HVC2 型).

1.2 材料制备

将 0.03 mol $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于 20 mL 水和 100 mL 二甘醇的混合溶液, 并置于有回流冷凝管和搅拌装置的两颈烧瓶中. 滴加 20 mL 的 0.03 mol $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 0.03 mol $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 水溶液, 用氨水调节 pH 值至 8.5, 200 °C 下回流 6 h, 冷却至室温, 过滤、洗涤、干燥后即得 LiCoPO_4 样品. 采用 CVD 法在其表面包覆碳层, 以甲苯为碳源, 氩气载气, 流速 $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 800 °C 处理 10 min 可得 LiCoPO_4/C 样品, 然后将该样品于 800 °C 下 Ar 气氛中焙烧 4 h.

1.3 形貌和结构分析

使用 X-射线衍射仪 (XRD, 日本 D/max 2550VL/PC 型) 分析样品的物相结构, Cu 靶, 管电压 40 kV, 管电流 200 mA. 使用扫描电镜 (SEM, 日本 JSM-7401F 型) 和透射电镜 (TEM, 日本 JEM-2100 型) 观察样品的形貌和微观结构.

1.4 电池与性能测试

将 LiCoPO_4/C 、Super P 导电碳和 PVDF 粘结剂按 8:1:1 (by mass) 混合, 加入一定量 N-甲基吡咯烷酮搅匀涂覆于铝箔上, 烘干即得正极极片, 与金属锂片负极、Celgard 2400 聚丙烯微孔膜隔膜, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ (1:1, by volume) 电解液, 在充满氩气的手套箱中组装成 2016 型扣式电池. 使用 LAND 电池测试仪 (武汉蓝电) 室温恒流充放电测试电池性能, 电位范围为 3 ~ 5.1 V. CHI650C 电化学工作站 (上海辰华) 测试电极循环伏安曲线, 扫描 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 材料表征

图 1 为 LiCoPO_4 和 LiCoPO_4/C 样品的 XRD 谱图. 由图 1 可知, 多元醇法制得的 LiCoPO_4 衍射峰尖锐, 说明其结晶度好. 与 LiCoPO_4 标准谱图 (JCPDS No. 32-0552) 特征峰相一致, 无其它杂质峰, 其纯度较高, 属单一的正交晶系橄榄石型晶体结构. 经 CVD 法的碳包覆 LiCoPO_4 又进一步焙烧, 其 LiCoPO_4/C 谱图在 40.8° 、 43.3° 、 44.1° 和 48.7° 呈现强度较弱的 Co_2P 的特征衍射峰, 这是由高温碳还原 LiCoPO_4 所致. Co_2P 导电性 ($\sim 2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) 很高, 故其少量 Co_2P 的存在可显著提高材料的电子导电性^[7].

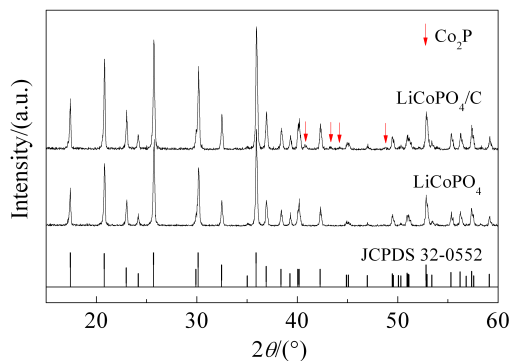


图 1 LiCoPO_4 和 LiCoPO_4/C 样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of LiCoPO_4 and LiCoPO_4/C samples

图 2 为多元醇法制得的 LiCoPO_4 样品的 SEM 照片. 可以看出, 样品颗粒大多呈现片状形貌, 薄片厚度在 50 ~ 100 nm 之间. 小部分样品呈颗粒状, 粒径多分布于 100 ~ 150 nm. 其样品分散性好, 几乎不因团聚而形成二次大颗粒, 这种纳米粒子更利于电解液在电极材料内部的渗透, 缩短了 Li^+ 扩散

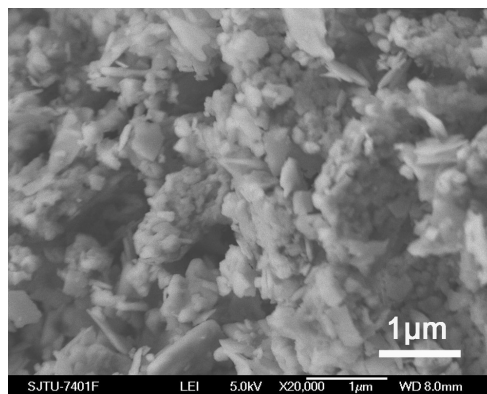


图 2 LiCoPO_4 样品的 SEM 照片

Fig. 2 SEM image of LiCoPO_4 sample

途径, 有助于提高电极的电化学性能.

图 3 给出 CVD 碳包覆得到的 LiCoPO_4/C 样品的 TEM 照片. 可以看出, 碳包覆的 LiCoPO_4 表面形成一厚度均匀、包覆完整的碳层, 碳层厚度约 3 nm. 传统高温分解有机物的碳包覆, 其往往有部分表面未覆盖, 且极难控制碳层厚度的均匀性. CVD 法碳包覆, 则可调节工艺参数 (处理时间、气体流量等) 控制碳层厚度, 使其粒子完全由均匀的碳层包覆, 这是一种极高效的碳包覆方法.

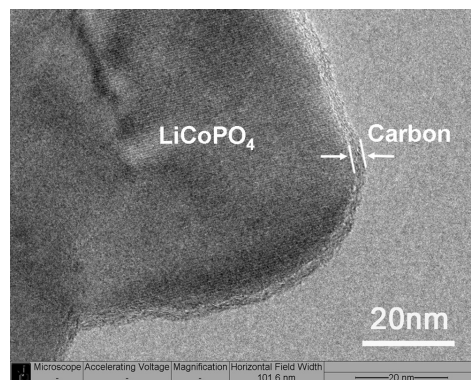


图 3 LiCoPO_4/C 样品的 TEM 照片

Fig. 3 TEM image of LiCoPO_4/C sample

2.2 电化学性能

图 4 为 LiCoPO_4 和 LiCoPO_4/C 电极在 0.1C 倍率首周期充放电曲线. 由图 4 可见, 两种电极均在 4.80 V 附近有一可逆的充放电电压平台, 对应于 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 的氧化还原反应. 纯相 LiCoPO_4 电极充放电比容量分别为 155 和 $101 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 其效率 65%. LiCoPO_4/C 电极的充放电极化明显减小, 充放电比

容量分别达到 165 和 $132 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 其效率提高至 80% . 可见,多元醇法制得的 LiCoPO_4 经 CVD 完整包覆导电碳层,有更高的电化学活性.

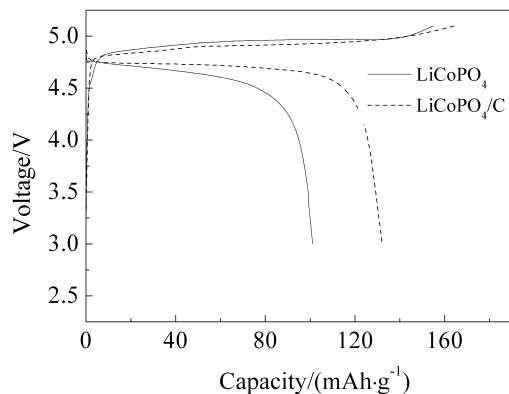


图4 LiCoPO_4 和 LiCoPO_4/C 电极 0.1C 倍率首周期充放电曲线

Fig. 4 Initial charge/discharge curves of LiCoPO_4 and LiCoPO_4/C electrodes at 0.1C rate

图5为 LiCoPO_4 和 LiCoPO_4/C 电极在 0.1C 倍率的循环性能曲线. 由图可知, LiCoPO_4/C 电极保持了较高的放电比容量和较稳定的循环性能. 50 周期循环的放电比容量为 $103 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率达到 78% , 而 LiCoPO_4 电极保持率仅为 42% . LiCoPO_4 表面包覆的完整碳层不仅能够显著改善材料的电子导电性,有助于提高电极的可逆充放电容量,而且避免活性材料与电解液直接接触,有效抑制电极/电解液界面副反应,更利于提高材料的循环稳定性.

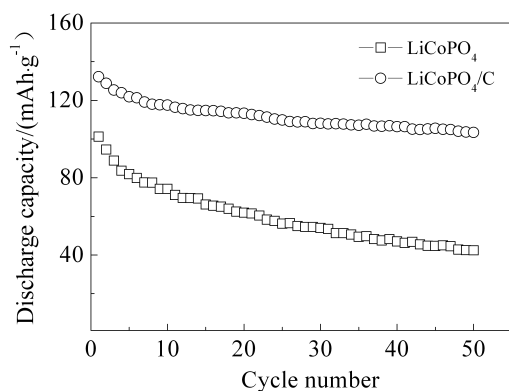


图5 LiCoPO_4 和 LiCoPO_4/C 电极 0.1C 倍率循环性能曲线

Fig. 5 Cycling performances of LiCoPO_4 and LiCoPO_4/C electrodes at 0.1C rate

图6给出 LiCoPO_4/C 电极不同倍率下的放电曲线. 可以看出,放电电流增大,电位平台降低,放电容量随之减小. 从 0.5C 增至 1C , 其放电比容量由 $117 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 减小至 $105 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 而放电平台仍保持约 4.65 V . 多元醇法合成的 LiCoPO_4 颗粒尺寸较小,缩短了 Li^+ 的体相扩散途径. 经 CVD 法包覆完整碳层,不仅提高了电极表面电子导电性,薄碳层更利于 Li^+ 的快速穿越,使其表现出较优异的倍率充放电性能.

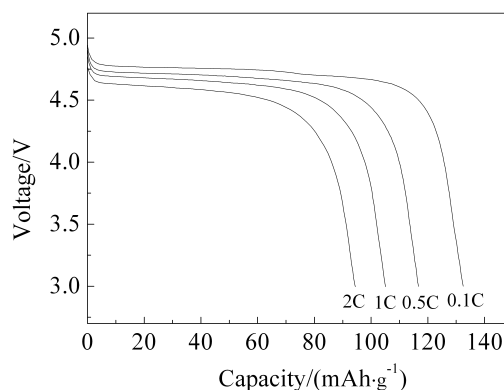


图6 LiCoPO_4/C 电极不同倍率的放电曲线

Fig. 6 Discharge curves of LiCoPO_4/C electrode at various rates

图7是 LiCoPO_4/C 电极第二周期循环伏安曲线. 图中分别在 4.87 和 4.99 V 呈现两个氧化峰,而仅有一个在 4.60 V 的还原峰. 图4充电曲线在 4.91 V 之前和之后分别存在一个明显的电位平台,而放电曲线只在 4.73 V 附近存在一个稍倾斜的电压平台,这与文献报道的类似^[8]. LiCoPO_4 电极 Li^+

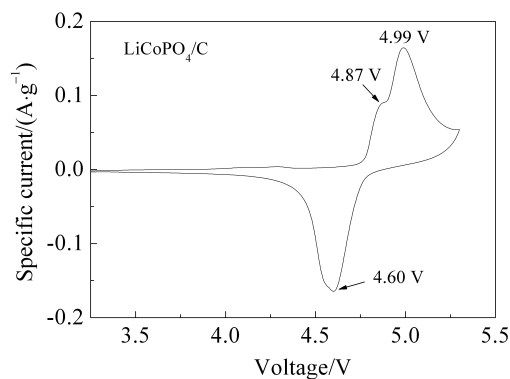


图7 LiCoPO_4/C 电极循环伏安曲线,扫速 $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Fig. 7 Cyclic voltammogram of LiCoPO_4/C electrode at a scan rate of $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

的脱出分两步进行,而 Li^+ 嵌入则难以准确判断。

LiCoPO_4/C 电极的微分容量曲线如图 8 所示。从图 8 中可观察到, LiCoPO_4/C 电极 Li^+ 的脱嵌过程均具有两个尖锐峰,脱锂峰电位分别为 4.84、4.91 V,嵌锂峰电位为 4.75、4.69 V。这清楚地表明 LiCoPO_4 充放电过程 Li^+ 的脱出和嵌入均分为两步,即两个充电平台和两个放电平台^[9]。Imanishi^[10] 和 Bramnik^[11] 等曾报道的 Li^+ 分两步脱出 (即 LiCoPO_4 先形成 $\text{Li}_{0.7}\text{CoPO}_4$, 然后形成 CoPO_4)、一步嵌入机理。与 LiFePO_4 和 LiMnPO_4 电极的一步嵌脱锂机理不同, LiCoPO_4/C 充放电 Li^+ 应均为两步脱嵌步骤,可能因极化效应和/或副反应使嵌入两步电位难以区别。

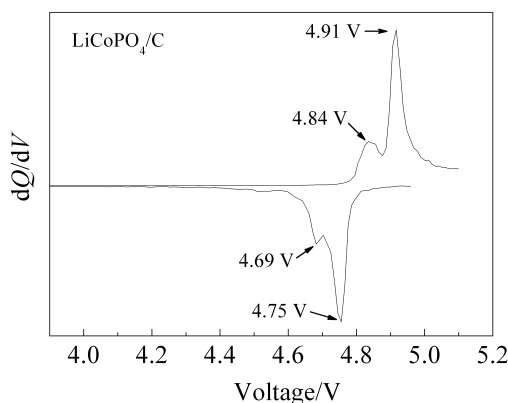


图 8 LiCoPO_4/C 电极的微分容量曲线

Fig. 8 Differential capacitance curve of LiCoPO_4/C electrode

3 结 论

采用多元醇法合成了纳米 LiCoPO_4 正极材料。又用 CVD 法在 LiCoPO_4 表面形成一层厚度均匀、包覆完整的碳层,提高该电极的电子导电性并有效抑制电极/电解液界面副反应。 LiCoPO_4/C 电极首周期充放电比容量分别为 165 和 $132 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 其效率达 80%, 50 周期循环放电比容量 $103 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 保持率仍有 78%。 LiCoPO_4/C 电极充放电 Li^+ 脱出和嵌入均为两步步骤。

参考文献(References):

- [1] Liu J, Conry T E, Song X, et al. Spherical nanoporous LiCoPO_4/C composites as high performance cathode materials for rechargeable lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(27): 9984-9987.
- [2] Markevich E, Sharabi R, Gottlieb H, et al. Reasons for capacity fading of LiCoPO_4 cathodes in LiPF_6 containing electrolyte solutions[J]. Electrochemistry Communications, 2012, 15(1): 22-25.
- [3] Oh S M, Myung S T, Sun Y K. Olivine LiCoPO_4 -carbon composite showing high rechargeable capacity[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(30):14932-14937.
- [4] Li H H, Jin J, Wei J P, et al. Fast synthesis of core-shell LiCoPO_4/C nanocomposite via microwave heating and its electrochemical Li intercalation performances[J]. Electrochemistry Communications, 2009, 11(1): 95-98.
- [5] Eftekhari A. Surface modification of thin-film based LiCoPO_4 5 V cathode with metal oxide[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2004, 151(9): A1456-A1460.
- [6] Ni J, Wang H, Gao L, et al. A high-performance LiCoPO_4/C core/shell composite for Li-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2012, 70: 349-354.
- [7] Wolfenstine J, Read J, Allen J L. Effect of carbon on the electronic conductivity and discharge capacity LiCoPO_4 [J]. Journal of Power Sources, 2007, 163(2): 1070-1073.
- [8] Doan T N L, Taniguchi I. Preparation of LiCoPO_4/C nanocomposite cathode of lithium batteries with high rate performance[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(13): 5679-5684.
- [9] Wang S L(王绍亮), Tang Z Y(唐致远), Sha O(沙鸥), et al. Synthesis and electrochemical performance of LiCoPO_4 by sol-gel method[J]. Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报), 2012, 28(2): 343-348.
- [10] Xie J, Imanishi N, Zhang T, et al. Li-ion diffusion kinetics in LiCoPO_4 thin films deposited on NASICON-type glass ceramic electrolytes by magnetron sputtering[J]. Journal of Power Sources, 2009, 192 (2): 689-692.
- [11] Bramnik N N, Bramnik K G, Baehtz C, et al. Study of the effect of different synthesis routes on Li extraction-insertion from LiCoPO_4 [J]. Journal of Power Sources, 2005, 145(1): 74-81.

Synthesis and Electrochemical Performance of Nano LiCoPO_4 by Polyol Method

WANG Fei^{1,2}, YANG Jun^{2*}

(1. School of Chemistry and Materials Science, Huaibei Normal University, Huaibei 235000, Anhui, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: High potential LiCoPO_4 cathode material was synthesized by polyol method. Carbon layer of ca. 3 nm thick was coated on the LiCoPO_4 surfaces by chemical vapor deposition from methylbenzene. Crystalline structure, morphology and electrochemical performance of the sample were studied by XRD, SEM, TEM, CV and galvanostatic charge/discharge curve. The synthesized material via polyol method showed a pure phase of LiCoPO_4 . The LiCoPO_4/C electrode delivered a high discharge capacity of $132 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ and maintained 78% of the initial capacity after 50 cycles at 0.1C rate. The two-step extraction/insertion behavior of Li^+ in LiCoPO_4/C was observed from cyclic voltammogram and differential capacitance curves.

Key words: polyol method; LiCoPO_4 ; chemical vapor deposition; carbon coating