

石墨烯包覆钴铝酸锂的制备及其在高电压下电化学性能的研究

陈俊辉 陈均青 卑凤利*

(南京理工大学化工学院, 南京 210094)

摘要 采用溶胶-凝胶法制备钴铝酸锂,用氧化石墨烯将其包覆,然后通过溶剂热法将氧化石墨烯还原,最终得到石墨烯包覆钴铝酸锂正极材料($\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2/\text{GO}$)。通过 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)、扫描电镜(SEM)和循环充放电测试了 $\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2/\text{GO}$ 的晶体结构和电化学行为。结果表明,在电压范围为 3~4.5 V, 0.2 C 倍率下, $\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2/\text{GO}$ 的首次放电比容量为 178 mAh/g,循环 50 次后容量保持率为 93.6%。

关键词 锂离子电池,钴铝酸锂,石墨烯,高电压

Preparation of graphene-coated $\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2$ and its electrochemical property at high voltage

Chen Junhui Chen Junqing Bei Fengli

(College of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology,
Nanjing 210094)

Abstract Cobalt lithium aluminate ($\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2$) obtained by sol-gel method was coated with graphene. Graphene was reduced by solvothermal method, and finally, graphene-coated lithium cobalt aluminate anode material ($\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2/\text{GO}$) was obtained. Both the crystal structure and electrochemical behavior of $\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2/\text{GO}$ were studied by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM) and cyclic charge-discharge. The results shown that the first discharge specific capacity of $\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2/\text{GO}$ was 178 mAh/g at a voltage range of 3~4.5 V and a rate of 0.2 C, and the capacity retention rate was 93.6% after 50 cycles.

Key words lithium ion battery, lithium cobalt aluminate, graphene, high voltage

自 1990 年代初日本 Sony 公司研制出以钴酸锂 (LiCoO_2) 为正极材料的锂离子电池并将其商业化后,锂离子电池在移动电话、笔记本电脑、数码相机等电子移动设备领域得到广泛应用。如今,锂离子电池的应用已不仅仅局限在中小型电子设备领域,开始向电动汽车、航天等领域进军。相应地,锂离子电池也面临着新领域对其更高的要求和挑战。

LiCoO_2 为 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构,具有 $R\bar{3}m$ 空间群^[1]。 O^{2-} 为面心立方紧密堆积, Li^+ 和 Co^{3+} 交替占据 3a 和 3b 位置。电池充电时, LiCoO_2 会脱锂,生成 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 。当 $x \leq 0.5$ 时, O 原子之间的静电排斥使得 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 的晶格沿着 c 轴方向膨胀;当 $x \approx 0.5$ 时(此时对应的充电电压为 4.2 V), $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 开

始从具有电化学活性的六方晶系,转变成不具有电化学活性的单斜晶系;当 $x > 0.5$ 时,脱锂态的 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 具有较高的强氧化性,容易与电解液发生反应,导致电解液被腐蚀,而 Co 在电解液中溶解,以及释放氧气,从而会带来安全隐患^[2]。提高 LiCoO_2 比容量最简单的手段之一是提高充放电电压。但是高电压充放电时, LiCoO_2 中 Li 的脱嵌量最高会超过 0.5,此时 LiCoO_2 的结构极不稳定,循环衰减加快且存在安全隐患。通过对 LiCoO_2 进行掺杂改性和表面包覆等手段,可以有效地提高 LiCoO_2 材料的晶体结构稳定性,减少 LiCoO_2 中 Co 的溶出,从而提高材料的电化学性能。目前,对 LiCoO_2 进行不同元素的掺杂或者各种化合物的包覆都有了

基金项目:国家自然科学基金(51472119)

作者简介:陈俊辉(1993-),男,硕士研究生,主要研究方向为锂离子电池正极材料。

联系人:卑凤利,副教授,主要研究方向为锂离子电池。

很多的尝试。例如,叶双雄等^[3]采用高温固相法制备掺镍钴酸锂正极材料($\text{LiNi}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_2$), $\text{LiNi}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_2$ 的首次放电比容量可达到 150.2 mAh/g。除此之外,铝掺杂也常用于 LiCoO_2 改性。蔡宇^[4]采用高温固相法合成 $\text{LiAl}_{0.02}\text{Co}_{0.98}\text{O}_2$, 测得其在 3.0~4.4 V 电压范围内, 0.5C 倍率下的首次充放电比容量为 150 mAh/g。马国胜等^[5]也用铝掺杂 LiCoO_2 , 发现掺杂前后物理性能变化不大, 比容量明显提高, 但循环性能下降。庞佩佩等^[6]用机械球磨-高温煅烧法制备 LiCoO_2 , 并用磷酸铝包覆, 发现在 3.0~4.5 V 下其放电比容量提升到 166.6 mAh/g, 而且循环性能得到提高。

本研究采用溶胶-凝胶法制备钴铝酸锂($\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2$), 用氧化石墨烯将其包覆, 然后将氧化石墨烯还原, 最终得到石墨烯包覆钴铝酸锂正极材料($\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2/\text{GO}$), 考察了其在 3.0~4.5 V 电压下的首次放电比容量和循环性能, 并用 XRD、TEM、SEM、EDS 等手段表征了材料的晶体结构和形貌。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

二水乙酸锂、四水乙酸钴、九水硝酸铝、丙烯酸、氧化石墨烯、乙醇和 *N*-甲基吡咯烷酮均为分析纯, 来自国药集团化学试剂有限公司; 乙炔黑(化学纯), 太原力之源有限公司; 聚偏氟乙烯(PVDF, 分析纯), 阿拉丁化学试剂有限公司。

LAND 电池测试系统(BT2013A 型), 武汉市蓝博测试设备有限公司; 气氛炉(MXQ1000-90 型), 上海微行炉业有限公司; X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance 型), 德国 Bruker 公司; 分析型热场发射扫描电镜(SEM, SU-70), 日本日立公司; 透射电子显微镜(TEM, JEM 1200EXII), 日本 JEOL 公司; X 射线光电子能谱仪(EDS, ESCALAB 250Xi 型), 赛默飞世尔公司。

1.2 样品制备和性能表征

将二水乙酸锂、四水乙酸钴和九水硝酸铝作为锂钴的铝源物质, 按物质的量比 $\text{Li}:\text{Co}:\text{Al}=1.05:0.85:0.15$ 分别溶于去离子水中; 将上述 3 种溶液混合, 在搅拌状态下缓慢加入丙烯酸, 持续搅拌若干小时后即得到钴铝酸锂前驱体溶液; 加热前驱体溶液蒸发大部分水分得到凝胶, 在经烘箱干燥后, 转移至马弗炉中, 在 450℃ 下预烧 2h; 再将预烧产物研磨, 在马弗炉中于 850℃ 下高温煅烧 20h, 即得到钴

铝酸锂($\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2$)。

取氧化石墨烯(质量为钴铝酸锂质量的 5%) 加入到乙醇中, 超声 2h; 再加入上述制备的钴铝酸锂粉末, 持续搅拌若干小时; 将悬浊液转移至聚四氟乙烯内衬中, 于 200℃ 下加热 20h, 然后经离心过滤, 洗涤, 干燥, 即得到石墨烯包覆钴铝酸锂正极材料($\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2/\text{GO}$)。

用 X 射线衍射仪观察产品物相结构, 物相分析条件是 Cu 靶 $K\alpha$ 辐射, 50kV, 步长 0.01°, 扫描范围(2 θ)为 10~80°。并用扫描电镜和透射电镜分析产品形貌。

按 $\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2/\text{GO}$ 、乙炔黑和 PVDF 的质量比为 80:10:10 将 3 种物质加入到 *N*-甲基吡咯烷酮溶剂中, 搅拌均匀后, 在铝箔均匀涂片并将涂覆后的铝箔放入鼓风干燥箱中在 70℃ 下干燥 5h; 干燥完全后, 用压片机冲片, 得到正极片; 将正极片转入手套箱中准备电池的组装; 再以金属 Li 片为对电极, 1mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ ($\text{EC}:\text{DEC}=1:1$, EC 为碳酸乙酯, DEC 为碳酸二乙酯) 为电解液, Celgard 2400 为隔膜, 在手套箱中组装 CR2032 型扣式电池; 电池组装完成后, 在手套箱中陈化 24h, 待测。

使用 LAND 电池测试系统测试电池充放电性能。电压范围为 3.0~4.5 V。以 0.2C 倍率进行循环充放电 50 次, 再以不同倍率进行循环充放电 5 次。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌表征分析

图 1 为 $\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2$ 和 $\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2/\text{GO}$ 的 XRD 谱图, 由图可见, 采用溶胶-凝胶法制备的 $\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2$ 具有明显的 (003)、(101) 和 (104) 衍射峰, 没有出现杂质峰, 且和 LiCoO_2 标准卡片各衍射峰峰位置均相同, 表明制备的 $\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2$ 具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (空间群 R3m) 的六方相层状结构, 掺杂的 Al^{3+} 完全进入 LiCoO_2 晶格内部, 并没有改变晶体的结构。在 $\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2/\text{GO}$ 的

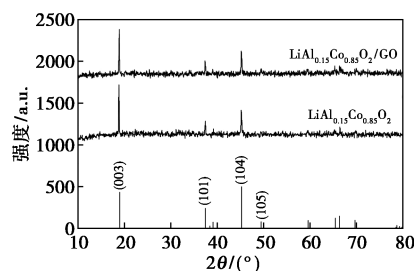


图1 $\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2/\text{GO}$ 、 $\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2$ 和 LiCoO_2 标准卡片的 XRD 谱图

XRD 衍射图中,没有发现石墨烯的衍射峰,这可能是包覆材料的含量很低的缘故。

图 2 是纯相 LiCoO_2 、 $\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2$ 和 $\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2/\text{GO}$ 的 SEM 和 $\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2/\text{GO}$ 的 TEM 图。由图 2(a) 可以观察到,纯相 LiCoO_2 具有明显的层状结构;在图 2(b) 中可以观察到, $\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2$ 拥有和纯相 LiCoO_2 相同的层状结构;两种产物的颗粒粒径均比较大,为微米级。这是因为 LiCoO_2 和 $\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2$ 是通过 850°C 高温煅烧得到的,高温煅烧容易导致产物团聚,粒径变大。由图 2(c、d) 可见,有絮状物质均匀包覆在 $\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2$ 表面,这表明石墨烯层均匀地包覆在 $\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2$ 表面。

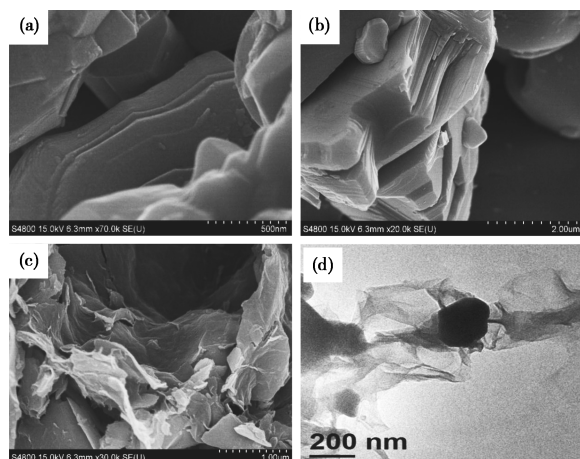


图 2 样品的 SEM 和 TEM 图

[(a) LiCoO_2 , SEM; (b) $\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2$, SEM;
(c) $\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2/\text{GO}$, SEM; (d) $\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2/\text{GO}$, TEM]

图 3 是 $\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2$ 和 $\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2/\text{GO}$ 喷金后的 EDS 谱图。从图 3(a) 中可以看出,制

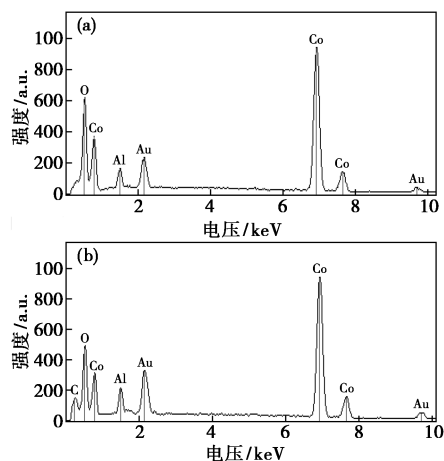


图 3 $\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2$ 和 $\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2/\text{GO}$ 喷金后的 EDS 谱图

[(a) $\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2$; (b) $\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2/\text{GO}$]

备的钴铝酸锂中确实存在 Al 元素,而图 3(b) 也表明制备的产物中有 C 元素的存在。结合之前的结论,进一步说明成功制备了石墨烯包覆钴铝酸锂正极材料。由于 EDS 谱图无法观测到元素周期表中相对原子质量较低的元素衍射峰,所以图中没有发现元素 Li 的衍射峰。

2.2 电化学性能表征分析

图 4 为样品在 0.2C 倍率下的首次放电的比容量对比。由图可见,在恒流 0.2C,电压 3.0~4.5V 下,纯相的 LiCoO_2 材料的首次放电比容量最低,为 155mAh/g。经 Al 掺杂后得到的 $\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2$ 的放电比容量提升到 172mAh/g。而在 Al 掺杂 LiCoO_2 的基础上,再包覆一层石墨烯后, $\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2/\text{GO}$ 的首次充放电又有所提升,达到了 178mAh/g。在高电压下充电时, LiCoO_2 开始从具有电化学活性的六方晶系向不具有电化学活性的单斜晶系转变。而掺杂 Al 后, Al^{3+} 单一稳定的化合价使得掺 Al 后 LiCoO_2 的层状结构变得更加稳定^[7],减小了 LiCoO_2 晶系的转变程度,从而提高了材料的比容量。石墨烯具有良好的导电性,能够提高材料整体的导电能力,同时,石墨烯良好的机械强度也能抑制了 $\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2$ 的晶型转变,从而进一步提高了材料的电化学性能。

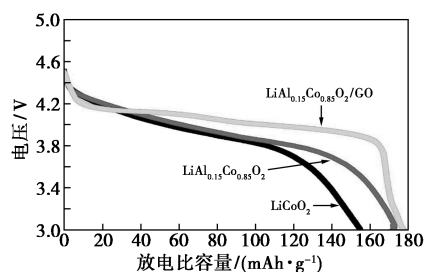


图 4 样品在 0.2C 倍率下的首次充放电曲线图

图 5 显示 $\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2$ 和 $\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2/\text{GO}$ 在 0.2C 倍率下的 50 次充放电比容量对比。由图可见,在恒流 0.2C,电压 3.0~4.5V 下, $\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2$ 的首次充放电比容量为 172mAh/g,在第 50 次循环时还有 128mAh/g 的比容量,仅有 77.4% 的保持率。而在用石墨烯包覆后, $\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2/\text{GO}$ 的首次充放电比容量为 178mAh/g,经 50 次循环后还有 167mAh/g 的比容量,容量保持率为 93.8%。这说明,石墨烯包覆能有效地改善 $\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2$ 的循环性能。材料在高电压下充电时, LiCoO_2 在脱锂的同时,会有与锂脱嵌量相等的 Co^{3+} 被氧化成具有强氧化性的 Co^{4+} , Co^{4+} 与电解液发生副反应,会造成电解液的腐蚀,而 Co^{4+} 的

溶出最终导致电池容量快速衰减。而石墨烯包覆 $\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2$, 减少了 $\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2$ 与电解液的直接接触, 有效地防止 Co^{4+} 与电解液之间的反应, 从而提高了材料的循环性能。

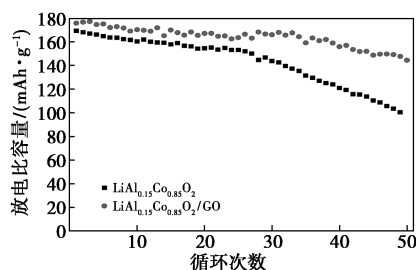


图5 样品在 0.2C 倍率下的 50 次循环充放电曲线图

3 结论

(1) 采用溶胶-凝胶法和溶剂热还原氧化石墨烯法, 成功制备了石墨烯包覆钴铝酸锂 $\text{LiAl}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_2/\text{GO}$, 其电化学性能在比容量和循环性能上都明显有所提高。

(2) 实验中因采用溶胶-凝胶法, 需要高温烧结, 导致材料颗粒粒径较大, 这限制了材料电化学性能

的提高。下一步可以尝试在通过降低烧结温度和时间来改善颗粒粒径的基础上, 再次提高其电化学性能。

(3) 通过石墨烯包覆减少材料与电解液的直接接触的方式, 理论上可以提高钴酸锂电池的安全性能, 今后可进行相应的实验来进一步验证并进行优化。

参考文献

- [1] 王力臻, 王红芳, 谷书华, 等. 锂离子电池正极材料掺杂 Al 的研究进展[J]. 电池, 2005, 35(2): 155-157.
 - [2] 明博, 韩虹羽. 锂离子电池正极材料进展[J]. 化工生产与技术, 2012, 19(4): 24-33.
 - [3] 叶双雄, 何炜乐, 姚颖璐, 等. 掺镍钴酸锂正极材料的合成与性能研究[J]. 广州化工, 2017, 45(15): 48-50.
 - [4] 蔡宇. 高能量密度锂离子电池 4.5V 高电位钴酸锂正极材料研究[D]. 成都: 电子科技大学 2017.
 - [5] 马国胜, 杨国生, 高虹, 等. 锂离子电池正极材料 $\text{LiAl}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ 的制备及其性能研究[J]. 浙江化工, 2005, 36(9): 17-20.
 - [6] 庞佩佩, 王正, 宋晓娜, 等. 无人机用高电压钴酸锂的制备及性能[J]. 电池, 2017, 47(3).
 - [7] 雷圣辉, 陈海清, 刘军, 等. 锂电池正极材料钴酸锂的改性研究进展[J]. 湖南有色金属, 2009, 25(5): 37-42.
- 收稿日期: 2019-01-02
修稿日期: 2019-03-13
- ~~~~~
- (上接第 111 页)
- [14] Zheng G, Wang C P, Cui Y, et al. High-performance lithium metal negative electrode with a soft and flowable polymer coating[J]. ACS Energy Lett, 2016, 1(6): 1247-1255.
 - [15] Thakur V K, Ding G, Ma J, et al. Hybrid materials and polymer electrolytes for electrochromic device applications[J]. Adv Mater, 2012, 24(30): 4071-4096.
 - [16] Tu Z, Kambe Y, Lu Y, et al. Nanoporous polymer-ceramic composite electrolytes for lithium metal batteries[J]. Adv Energy Mater, 2014, 4(2): 1300654.
 - [17] Zhu B, Jin Y, Hu X, et al. Poly(dimethylsiloxane) thin film as a stable interfacial layer for high-performance lithium-metal battery anodes[J]. Adv Mater, 2017, 29(2): 1603755(1-6).
 - [18] Liu W, Li W, Zhuo D, et al. Core-shell nanoparticle coating as an interfacial layer for dendrite-free lithium metal anodes[J]. ACS Central Sci, 2017, 3(2): 135-140.
 - [19] Kozen A C, Lin C F, Noked M, et al. Next-generation lithium metal anode engineering via atomic layer deposition[J]. ACS Nano, 2015, 9(6): 5884-5892.
 - [20] Tu Z, Lu Y, Archer L. A dendrite-free lithium metal battery model based on nanoporous polymer/ceramic composite electrolytes and high-energy electrodes[J]. Small, 2015, 11(22): 2631-2635.
 - [21] Yan K, Lee H W, Gao T, et al. Ultrathin two-dimensional atomic crystals as stable interfacial layer for improvement of lithium metal anode[J]. Nano Lett, 2014, 14(10): 6016-6022.
- 收稿日期: 2020-05-15
- ~~~~~
- (上接第 117 页)
- [13] Li H, Zhu Y, Xu B, et al. Preparation and characterization of all para-position polysulfonamide fiber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 127(1): 342-348.
 - [14] Wang Zhenhua, Shen Henggen. Tensile behavior of polysulfonamide fiber after chemical treatment[J]. Energy Procedia, 2012, 16: 432-437.
 - [15] 任加荣, 王锦, 俞镇慌. 芳纶纤维热处理力学性能分析[J]. 国际纺织导报, 2007(11): 27-33.
 - [16] 张丽, 李亚滨, 刘建中. 芳纶纤维耐热性能的研究[J]. 天津工业大学学报, 2006, 25(6): 17-19.
 - [17] Peng H K, Wang Y T, Li T T, et al. Superhydrophobic/flame retardant/EMI shielding fabrics: manufacturing techniques and property evaluations[J]. Applied Sciences-Basel, 2019, 9(9): 1914.
 - [18] Koprowska J, Pietranik M, Stawski W. New type of textiles with shielding properties[J]. Fibres & Textiles in Eastern Europe, 2004, 3(47): 39-42.
 - [19] Chen H C, Lin J H, Lee K C. Electromagnetic shielding effectiveness of copper/stainless steel/polyamide fiber co-woven-knitted fabric reinforced polypropylene composites[J]. Journal of Reinforced Plastics & Composites, 2007, 27(2): 187-204.
 - [20] Tezel S, Kavusturan Y, Vandenbosch G A, et al. Comparison of electromagnetic shielding effectiveness of conductive single jersey fabrics with coaxial transmission line and free space measurement techniques[J]. Textile Research Journal, 2014, 84: 461-476.
- 收稿日期: 2019-01-09
修稿日期: 2020-02-24