

高电压钴酸锂的改性及其储能特性探讨

吕鑫

(惠州亿纬锂能股份有限公司, 广东 惠州 516000)

摘要: 社会经济不断发展的同时,人们消费的产品也更加多样化,不仅追求高质量的衣食住行方面的消费,对高速更新换代的电子产品和电动交通工具的消费也呈现螺旋式上升趋势,在对电子产品追求高质量时,需要对产品的高质量 and 寿命长的储能设备来满足日益增长的消费需求。锂电池的质量高、寿命长、自己放电的效率低和对环境污染少等优点成为了现代大部分电子产品的储能设备,因为对锂电池的应用广,需要它能够有更高的性能。而钴酸锂作为锂电池的正极材料,在对锂电池的高质量要求时就必须提高改进钴酸锂的性能,但是在高电压情况下,钴酸锂会受到影响而降低性能,那么我们就需要及时克服这些缺陷。文章将会从钴酸锂的特点和改性原因着手,详细讨论高电压钴酸锂的改性方法,并且针对改性后的钴酸锂在高电压的条件下的储能特性进行探究,对钴酸锂性能的提升作相关的参考。

关键词: 钴酸锂; 高电压; 改性; 储能特性

1 钴酸锂的特点及改性原因

(1) 钴酸锂的特点。钴酸锂是一种与机体无关的化合物,化学式是 LiCoO_2 , 一般被用作锂离子电池的正电极材料。它是一种灰黑色粉末,人吸入或者是皮肤接触会产生过敏,有很大的毒性。钴酸锂的电化学特性非常特别,首次放电比容量在 135mAh/g 以上,加工性能十分优越,有较高的一致性,性能稳定,适合作为优质的储能材料。

(2) 钴酸锂改性的原因。一般来说,当充电的电压变高后,晶体的结构会发生很大的变化,钴酸锂中的锂离子就会受到影响而无法回到层次的结构中,不仅如此,锂电池中的有害副反应也会增加,在它的表面会生成一层厚厚的固体电解质,也就是通常所说的 SEI 膜,钴酸锂中的锂离子消耗就会大大增加,那么锂电池的可逆容量就会减少而影响到它的质量和性能。另外,由于 SEI 膜的厚度较厚,锂离子在电极中传输时就会受到更大的阻碍而不能顺利传输,电池的消耗会进一步增大。电解液在高电压情况下会加速分解产生氟化氢 (HF), 氟与钴酸锂会发生反应,生成氟化锂,这种物质会腐蚀电极的材料,电极表面的活性减少后影响到性能。所以,在高电压状况下,我们需要改变钴酸锂的性能满足电池材料使用的要求。

2 高电压钴酸锂的改性方法及其储能特性

(1) 钴酸锂的改性方法。由上文的特点和改性原因可以看出,钴酸锂在高电压下会有一定的劣势,需要及时查出缺陷的原因对症下药,全面分析去解决缺陷,我们需要采取改变性能的方法,进一步提升钴酸锂在高电压下的综合性能,提升锂电池的使用度,所以我们运用了掺杂法和包覆法来应对。

① 掺杂法。掺杂法,顾名思义就是掺一些其他可以相中和的元素来改性。在合成钴酸锂时,加入一些镁、钙、铝等金属元素或稀土元素,这些元素的中和就相当于酸碱中和的办法,对于杂相生成能有效地抑制,防止相转变,那么晶体结构更加稳定而不受影响,那么钴酸锂在脱锂的状态之下也能够提升稳定性。

② 包覆法。对于电极材料,包覆是最有效的一种改性方法。其技术优势体现在:经过包覆之后,电极材料的性能获得大幅度提升,随着表面理化性能的改变,还可以抑制副反应,由此可使锂电池的循环稳定性显著增强。

(2) 钴酸锂包覆改性的实现。为了解决钴酸锂在高电压下的不稳定性,可以采用湿化学包覆法进行改性。在钴酸锂的表面上使用氧化锌可以有效地防止电极与电解液的接触,从而避免了腐蚀问题,大大提高了钴酸锂的倍率性能。同时,钴酸锂表面被氧化铝覆盖形成固溶体,晶格结构更加稳定。

① 氧化锌包覆。先称取钴酸锂粉体 2g , 根据摩尔比,氧化锌与钴酸锂 $3:100$ 的比例,称取 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 取 50ml 去离子水加入烧瓶,将称取的 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于其中,加入称好的钴酸锂,加热至 60°C 后进行搅拌,等水分完全挥发,对剩余的粉末进行收集,放入管式炉内,在高温下进行烧结,时间控制在 5h , 最后制

得氧化锌包覆钴酸锂粉体的样品。

② 氧化铝包覆。取钴酸锂粉体 2g , 根据摩尔比,氧化铝与钴酸锂 $3:100$ 的比例,称取异丙醇铝溶于甲苯溶液当中,然后取 50ml 去离子水,倒入烧瓶之中,并将 2g 钴酸锂粉体投到装有去离子水的烧瓶内,进行超声处理,时间控制在 30min , 将处理后的钴酸锂与去离子水混合物,放入水浴中,加热至 60°C , 进行搅拌,时间为 30min , 再将溶解的异丙醇铝甲苯溶液滴入,经加热搅拌,水分挥发后,对粉体进行收集和研磨,置入管式炉中,在高温下烧结,时间控制在 5h , 便可制得氧化铝包覆钴酸锂粉体的样品。

③ 改性效果。包覆改性,是对钴酸锂外表包裹一层物质,可以保护钴酸锂内部性能不受影响,晶体结构稳定后循环稳定性也可以得到提升,对钴酸锂实行包覆改性方法后,钴酸锂受到的腐蚀程度大幅度降低,分解产物的沉积和 SEI 膜也不断减少,那么钴酸锂在高电压下的传输受到的阻碍也减弱了,整体的改性使得储能特性也提高了。

(3) 改性后高电压下的储能特性。经过氧化物包覆改性后,钴酸锂的性能有所提高。为了验证它在高压下的储能特性,将电压设定为 4.6v 和 4.7v 。在 $3.0\text{--}4.5\text{v}$ 的电压下,改进后的钴酸锂具有优良的性能。在 4.6v 和 4.7v 的电压下,镀层能否保护钴酸锂免受电解液的腐蚀,保持晶格结构稳定?通过电化学测试方法验证了结论。使用改进后的钴酸锂组装电池并测量其循环寿命(篇幅有限过程省略),在电压 4.6v 和 4.7v 的条件下,电池的比容量分别为 210mAh/g 和 220mAh/g 。当包覆电池的循环寿命达到 1000 周时,其性能开始下降。在 4.6v 的电压下,没有包覆的电池在 300 周循环后会失效,在 4.7v 的电压下, 150 周的循环后会失效。可以看出,经过包覆改性后,锂电池的循环寿命大大提高。

3 结束语

综上所述,在电子产品和电子交通工具消费需求改变的时代,产品的储能设备要求更大,作为现代应用最广泛的锂电池,它的正电极材料中的钴酸锂是重要的组成,而钴酸锂的性能和高电压状态有关,会受到影响而降低性能,所以需要探究它的改性和储能特性才能更好地提升自身性能,提高电池的高质量密度和使用周期。有缺陷就有解决方法,我们主要对钴酸锂使用元素掺杂和包覆来实现改变性能适应高电压的目的。可以看出,经过改性后的钴酸锂性能显著提升,而且在高电压的状态下也能有很好的储能特性,并且对锂电池的性能提升也有更大的促进作用。因此,对高电压钴酸锂的改性和储能特性的分析探究尤为必要。

参考文献

- [1] 靳佳, 魏进平. 异丙醇铝包覆对正极材料钴酸锂高电压性能的影响[J]. 南开大学学报(自然科学版), 2019(6): 78-82.
- [2] 谭铭. 高能量密度锂离子电池 4.6V 高电位钴酸锂正极材料研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2018.