第 48 卷第 10 期
2020 年 10 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 10
October，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200202

$AlPO_4$ 包覆改性 $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ 锂离子电池正极材料及循环性能调控

王同振，曹 骏，杨则恒，张卫新

(合肥工业大学化学与化工学院，可控化学与材料化工安徽省重点实验室，合肥 230009)

摘 要：通过共沉淀法合成 $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ 正极材料，并以 $Al(NO_3)_3·6H_2O$、K_2HPO_4、六亚甲基四胺为反应试剂，以柠檬酸–柠檬酸钠作为缓冲溶液，通过调节溶液 pH 值控制 $AlPO_4$ 的成核与生长速率，从而在富锂材料 $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ 颗粒表面均匀包覆 $AlPO_4$。研究了不同 $AlPO_4$ 包覆量对 $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ 正极材料电化学性能的影响。结果表明：1% (质量分数)$AlPO_4$ 包覆材料表现出高的放电比容量性能(0.1 C 首次放电容量可达到 265.9 mA·h/g)和优异的循环性能(0.5 C 循环 150 次容量保持率为 88%)。材料的优异电化学性能归因于 $AlPO_4$ 包覆改性阻止了电解液与电极材料的直接接触，加速了锂离子扩散并降低电化学阻抗，其 Li^+扩散系数由 3.17×10^{-15} cm^2/s 提高到 9.03×10^{-15} cm^2/s，电化学阻抗值从 152.92 Ω 降低至 62.27 Ω。

关键词：锂离子电池；共沉淀；富锂正极材料；包覆；磷酸铝
中图分类号：TM912　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)10–1512–09
网络出版时间：2020–07–27



Modification of $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ Cathode Materials by $AlPO_4$ Coating for Enhanced Cycling Performance of Lithium Ion Batteries

WANG Tongzhen, *CAO Jun*, *YANG Zeheng*, *ZHANG Weixin*
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Anhui Key Laboratory of Controllable Chemistry and Material Chemical Engineering, Hefei 230009, China)

Abstract: A $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ cathode material was synthesized by a co-precipitation method, and then a composite material with a uniform $AlPO_4$ coating on its particle surfaces was prepared by a pH-controlled chemical deposition process with $Al(NO_3)_3·6H_2O$, K_2HPO_4 and hexamethylenetetramine as reagents and citric acid-sodium citrate as a buffer solution. The effect of $AlPO_4$ coating amount on the electrochemical performance of $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ cathode materials was investigated. The results show that 1% (in mass fraction) $AlPO_4$ coated material exhibits a high initial discharge capacity (*i.e.*, 265.9 mA·h/g at 0.1 C) and an excellent capacity retention (*i.e.*, 88% retention rate after 150 cycles at 0.5 C). The superior electrochemical performance can be attributed to the $AlPO_4$ coating preventing a direct contact between the electrolyte and the electrode material, accelerating the lithium ion diffusion and reducing the electrochemical resistance. As a result, Li^+ diffusion rate increases from 3.17×10^{-15} cm^2/s to 9.07×10^{-15} cm^2/s, and the electrochemical impedance value decreases from 152.92 Ω to 62.27 Ω.

Keywords: lithium-ion battery; co-precipitation; lithium-rich cathode materials; coating; aluminum phosphate

富锂锰基正极材料 $xLi_2MnO_3·(1–x)LiMO_2$ (M=Ni、Co、Fe、Cr 等)与目前商业化的正极材料相比，具有较高比容量(>250 mA·h/g)、较高工作电压(≥4.6 V)、较低成本等优点，成为重要的下一代

收稿日期：2020–03–30。　修订日期：2020–05–14。
基金项目：国家自然科学基金项目(91834301，91534102)；安徽省科技重大专项(201903a05020021)。
第一作者：王同振(1994—)，男，硕士研究生。
通信作者：张卫新(1969—)，女，博士，教授。

Received date: 2020–03–30.　**Revised date:** 2020–05–14.
First author: WANG Tongzhen (1994–), male, Master candidate.
E-mail: wtz820917265@126.com
Correspondent author: ZHANG Weixin (1969–), female, Ph.D., Professor.
E-mail: wxzhang@hfut.edu.cn

锂离子电池正极材料[1−2]。但仍存在诸多问题亟需解决：1) 首圈充电时的不可逆容量损失大。当充电到 4.5 V 电压以上，晶格氧的释放导致脱出的 Li^+ 无法回嵌[3]。2) 容量和电压衰减严重。充放电循环过程中的相转变，活性材料与电解液直接接触导致过渡金属溶解以及发生副反应等导致容量电压衰减[4]。3) 倍率性能差。材料的离子电导率和电子电导率较低，且在充放电循环过程中容易形成较厚的固体电解质膜(SEI)等造成倍率性能降低[5]。

针对上述不足，采取表面包覆是一种有效改善手段。表面包覆是指在材料表面提供保护层来减少活性物质与电解液的直接接触，抑制副反应的发生以及过渡金属的溶解，从而改善材料的电化学性能[6]。Wu 等[7]首先将 $Al(NO_3)_3·6H_2O$、$(NH_4)_2HPO_4$ 溶解于水中形成白色沉淀，然后加入 $Li(Li_{0.2}Fe_{0.1}Ni_{0.15}Mn_{0.55})O_2$ 粉体，加热搅拌蒸干得到 $AlPO_4$ 包覆的复合材料。包覆前后材料形貌并没有明显变化，但是，随着包覆量的增加，材料颗粒表面会出现明显的纳米粒子。电化学测试结果表明：0.2 C 首次放电容量达 267.2 mA·h/g，循环 50 次容量保持率由包覆之前的 65.6%提高到 73.4%，说明 $AlPO_4$ 包覆改性是行之有效的，阻止了电解液与电极材料的直接接触，但过量包覆也会影响材料容量。Xiao 等[8]通过原子沉积法在 $Li_{1.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}O_2$ 材料颗粒表面包覆纳米级 $AlPO_4$，$AlPO_4$ 包覆可以减少 $Li_{1.2}Ni_{0.13}Co_{0.13}Mn_{0.54}O_2$ 与电解液之间的副反应，该方法可以将 Li_2MnO_3 转化为尖晶石相，有效抑制了富锂材料晶格氧的释放，显著提高了材料的首次 Coulomb 效率，0.1 C 首次放电容量达 265.9 mA·h/g，首次 Coulomb 效率从包覆之前的 76.2%提高到 85.2%。此外，因为磷酸盐具有很好的热稳定性，采用 $AlPO_4$ 包覆改性可以使材料具有更高的热稳定性。

本工作采用 $AlPO_4$ 对富锂锰基正极材料 $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ 颗粒表面进行包覆。不同于以往的包覆措施，本工作采用柠檬酸–柠檬酸钠缓冲溶液及六亚甲基四胺调节 pH 值控制 $AlPO_4$ 成核与生长速率，有效控制 $AlPO_4$ 在富锂材料表面的化学沉积过程，达到均匀包覆，从而提高了锂离子电池循环稳定性与可逆性。

1　实验

1.1　$Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ 的制备及改性

参考文献[9]报道的方法，采用碳酸盐共沉淀法合成样品，按化学计量比 1:1:3，称取 2.5 mmol $NiSO_4·6H_2O$、2.5 mmol $CoSO_4·7H_2O$ 和 7.5 mmol $MnSO_4·H_2O$ 溶解于 100 mL 蒸馏水，得到溶液 A。称取 100 mmol $NaHCO_3$ 溶解于 100 mL 蒸馏水，得到溶液 B。将溶液 B 迅速倒入溶液 A 中，搅拌反应 3 h 后得到粉红色沉淀。将沉淀离心洗涤数次，烘干得到前驱体 $Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}(CO_3)_{0.833}$，将上述制备的前驱体和 Li_2CO_3 混合充分研磨均匀，在空气气氛下分两步煅烧：450 ℃预烧 6 h，升到 800 ℃继续煅烧 15 h，升温速率为 2 ℃/min。煅烧结束后，自然冷却得到 $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$，命名为样品 LNCM。

分别量取 0.1 mol/L 的柠檬酸溶液 13.1 mL、0.1 mol/L 的柠檬酸钠溶液 6.9 mL 于烧杯中混合，制得柠檬酸–柠檬酸钠缓冲溶液，溶液 pH 值为 4.0。将 1 g 样品 LNCM 置于柠檬酸–柠檬酸钠缓冲溶液中，然后加入一定量的 $Al(NO_3)_3·6H_2O$ 和 K_2HPO_4，再称取约 0.6 g 的六亚甲基四胺加入反应体系中(加热缓慢释放 OH^- 调节溶液 pH 值)。将温度设置为 90 ℃，搅拌反应 6 h，然后离心干燥，在 500 ℃煅烧 5 h 后进行退火处理，升温速率为 2 ℃/min，冷却得到 $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2@AlPO_4$ 复合材料，基于不同质量配比，将加入 1%、3%、5% (质量分数) $Al(NO_3)_3·6H_2O$ 和 K_2HPO_4(相对于样品 LNCM，$Al(NO_3)_3·6H_2O$ 与 K_2HPO_4 摩尔比为 1:1)所制备的样品分别命名为样品 LNCM-1、样品 LNCM-3、样品 LNCM-5。

1.2　正极片的制作与电池组装

按照质量比 8:1:1 分别称取所制备的正极材料、聚偏氟乙烯(PVDF)以及乙炔黑，在研钵内充分研磨之后，加入 1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)调浆，然后用刮刀均匀涂覆在铝箔上。将涂覆的电极片在真空干燥箱中 80 ℃干燥 5 h，用切片机切成直径为 12 mm 的圆形电极片作为正极片，以锂片为负极片，以 1 mol/L $LiPF_6$ 的碳酸乙烯酯+碳酸二甲酯(体积比为 1:1)的溶液作为电解液，Celgard 2400 聚丙烯微孔膜作为隔膜。在手套箱中组装 CR2032 型扣式半电池。

1.3　样品表征与电化学性能测试

采用德国耐驰公司的 Netzsch TG209F3 型热分析仪分析样品的热失重行为。采用荷兰帕纳科公司的 X'PERT PRO MPD 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品进行物相分析。采用日本日立公司的 SU8020 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)对样品进行形貌

表征。采用日本电子株式会社的 JEM-2100F 型高分辨透射电子显微镜(FETEM)观察样品的微观结构、含量及元素分布。采用美国安捷伦公司的 Agilent 7500 型电感耦合等离子质谱仪(ICP-MS)测试样品的含量。采用美国 PE 公司的 LX10-8813 型红外光谱仪分析样品的组成。采用法国 HORIBA Jobin Yvon 公司的 LabRAM HR Evolution 型显微共焦激光 Raman 光谱仪得到样品的 Raman 光谱。采用美国 Thermo 公司的 Escalab250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析样品的化学成分。采用深圳新威尔公司的 BTS-5V/10 mA 型充放电测试仪测试电池充放电性能。采用上海辰华 CHI 660D 型电化学工作站测试电池的循环伏安曲线和交流阻抗。

2 结果与讨论

由于 $AlPO_4$ 的溶度积很小(K_{sp}=6.3×10^{-19})，当 Al^{3+}和 HPO_4^-结合时会迅速生成 $AlPO_4$ 沉淀，见反应式(1)，为了调控 $AlPO_4$ 成核与生长速率，通过设计柠檬酸–柠檬酸钠缓冲溶液控制起始 pH 值为 4.0，保证 $AlPO_4$ 前期不生成沉淀，通过升温加热使六亚甲基四胺分解产生 OH^-，见反应式(2)，OH^-与反应式(1)中产生的 H^+结合，逐渐改变反应体系的 pH 值，促使反应式(1)的平衡向右移，从而有效调节 $AlPO_4$ 的成核与生长速率，实现 $AlPO_4$ 在富锂材料颗粒表面的均匀沉积包覆。

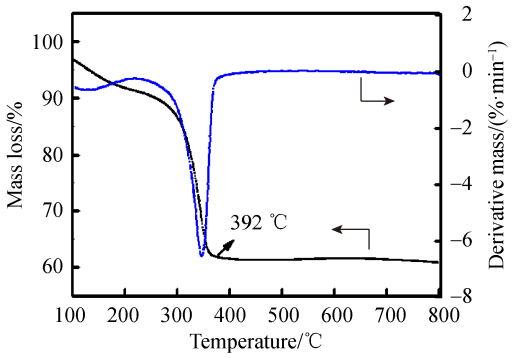
$$Al^{3+} + HPO_4^- \rightleftharpoons AlPO_4 + H^+ \quad (1)$$

$$C_6H_{12}N_4 + 10H_2O \longrightarrow 6HCHO + 4NH_4^+ + 4OH^- \quad (2)$$

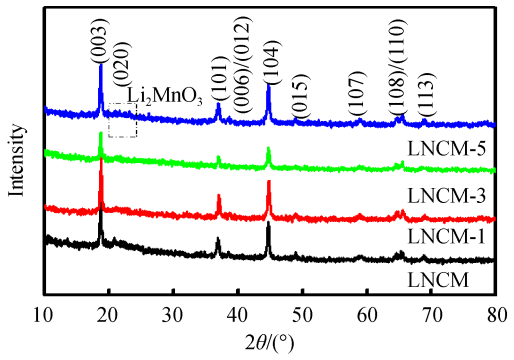
2.1 样品的物相与形貌

为了探究前驱体的合适煅烧条件，图 1a 为前驱体 $Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}(CO_3)_{0.833}$ 的热重(TG)曲线。由图 1a 可见，在 100~392 ℃，热重曲线表现出较为严重的质量损失，质量损失为 34.96%，这对应于材料的一系列分解，包括吸附水和结晶水的脱去、碳酸盐的分解，对应差热分析曲线中的一个明显的吸热峰。在 392 ℃后材料基本没有质量损失，对应于物相形成和晶体发育阶段[10]。因此，通过 TG 曲线可以得出，前驱体的预煅烧温度要高于 392 ℃。

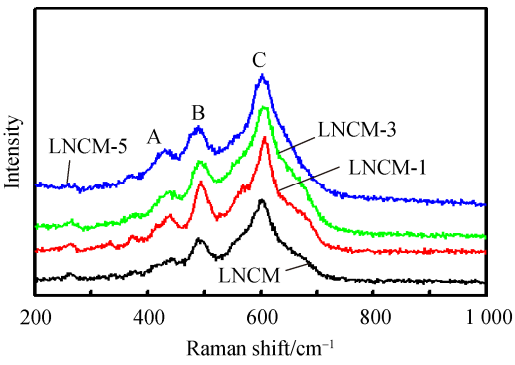
图 1b 是样品的 XRD 谱。从图 1b 可见，原始富锂材料与 3 种不同包覆量的包覆改性材料的结晶度均较好，主要衍射峰均具有典型的 α-$NaFeO_2$ 型层状结构，属于六方晶系，对应于 $LiMO_2$ 相，和文献[11]报道的完全吻合，无明显杂相。此外，在 2θ=20°~25°观察到一些微弱的超晶格峰，这是由于 Li_2MnO_3 相过渡金属层中 Li 原子和 Mn 原子形



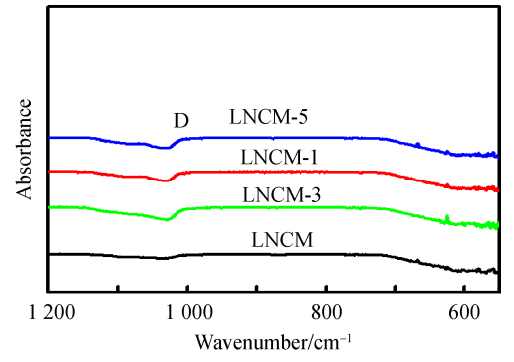
(a) Thermogravimetric curves



(b) XRD patterns



(c) Raman spectra



(d) FTIR spectra

图 1 样品的热分析曲线、XRD 谱、Raman 及红外光谱

Fig. 1 Thermogravimetric (TG) curves、XRD patterns、Raman spectra and Fourier transformed infrared (FTIR) spectra of samples

成的有序阵列所致，也就是 Li_2MnO_3 相的特征峰，空间群为 C/*2m*，包覆改性并没有影响材料的层状结构[12]。表 1 为样品的晶格参数，*c*/*a*>4.9，说明包覆前后材料仍具有很好的层状结构，并且所有样品的 *I*(003)/*I*(104)均大于 1.2，说明合成材料的锂镍混排程度较小，样品 LNCM-1 具有最大的 *I*(003)/*I*(104)比值，同时可以观察到晶胞参数 *c* 以及晶胞体积相比于样品 LNCM 有所增加，说明可能有少量 Al 掺杂到晶体结构内，这有利于锂离子脱嵌，在一定程度上有利于改善材料电化学性能。

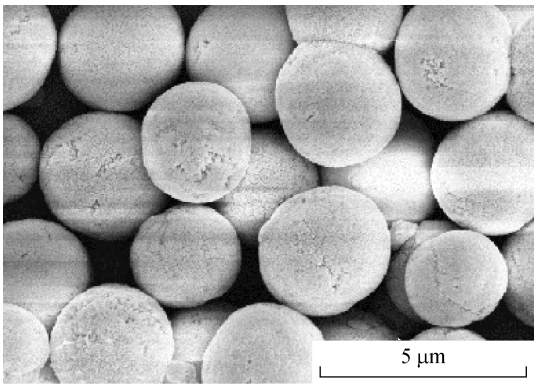
图 1c 是样品的 Raman 光谱。由图 1c 可见，原始富锂材料与 3 种包覆改性材料均出现 3 个特征峰：A(423 cm^{-1})、B(475 cm^{-1})、C(593 cm^{-1})，A 峰对应于单斜的 Li_2MnO_3 组分，B 峰和 C 峰分别对应于 $LiMO_2$ 相的 E_g 弯曲模和 A_{1g} 伸缩模，Raman 光谱证明了 4 种样品均具有层状固溶体结构[9]，说明包覆改性并没有对材料的体相结构造成明显的影响，这与图 1b 的 XRD 分析结果是一致的。图 1d 是样品 LNCM、样品 LNCM-1、样品 LNCM-3 和样品 LNCM-5 的红外光谱。由图 1d 可见，包覆之后的 3 种复合材料在特征峰 D(1 050 cm^{-1})附近出现了特征峰，对应于 PO_4^{3-}的反对称伸缩振动，证明复合材料中存在 PO_4^{3-}基团[13]。

表 1　样品的晶格常数

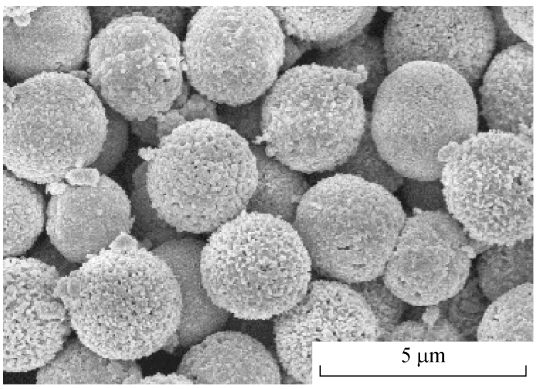
Table 1　Lattice parameters of samples

Sample No.	*a*/nm	*c*/nm	*c*/*a*	*V*/nm^3	*I*(003)/*I*(104)
LNCM	0.285 00	1.412 57	4.956	0.099 32	1.49
LNCM-1	0.284 96	1.419 53	4.981	0.099 79	1.53
LNCM-3	0.286 03	1.422 15	4.972	0.100 04	1.45
LNCM-5	0.283 83	1.409 22	4.965	0.098 30	1.34

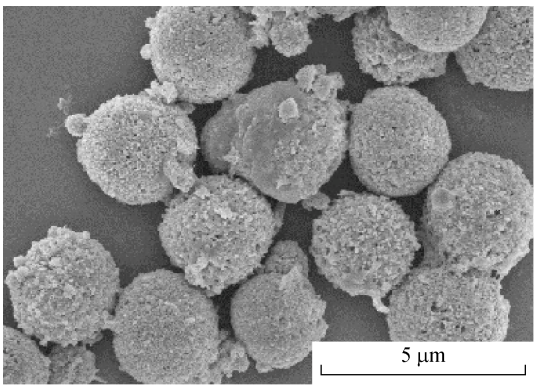
图 2a 为前驱体的 FESEM 照片，呈现为形貌均匀、粒径统一的球形颗粒形貌，粒径约为 2 μm。图 2b 为煅烧生成的样品 LNCM，维持了前驱体的微米球形形貌，球形颗粒表面呈现多孔结构，这主要是在高温烧结过程中，前驱体分解伴随着 CO_2 和 H_2O 的释放而产生的，同时也可以看到少量纳米颗粒附着在球形颗粒表面。图 2c 为样品 LNCM-1 的微观形貌，包覆后的材料也保持球形形貌，与样品 LNCM 相似，球形颗粒表面也存在少量纳米粒子。图 2d 为样品 LNCM 和样品 LNCM-1 的粒度分布曲线。由图 2d 可见，样品 LNCM 中位粒径(d_{50})为 2.788 μm，而样品 LNCM-1 的 d_{50} 为 2.857 μm，包覆改性后样品的粒径略微增大。



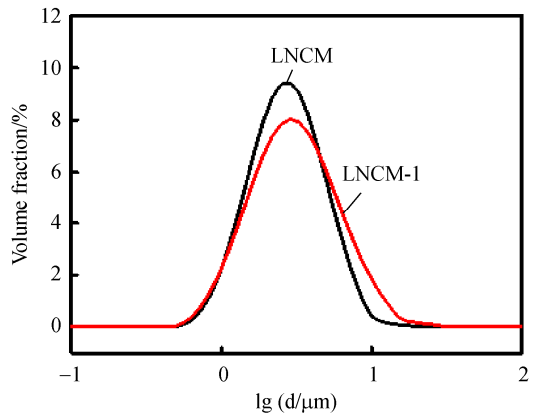
(a) Precursor of LNCM



(b) LNCM



(c) LNCM-1

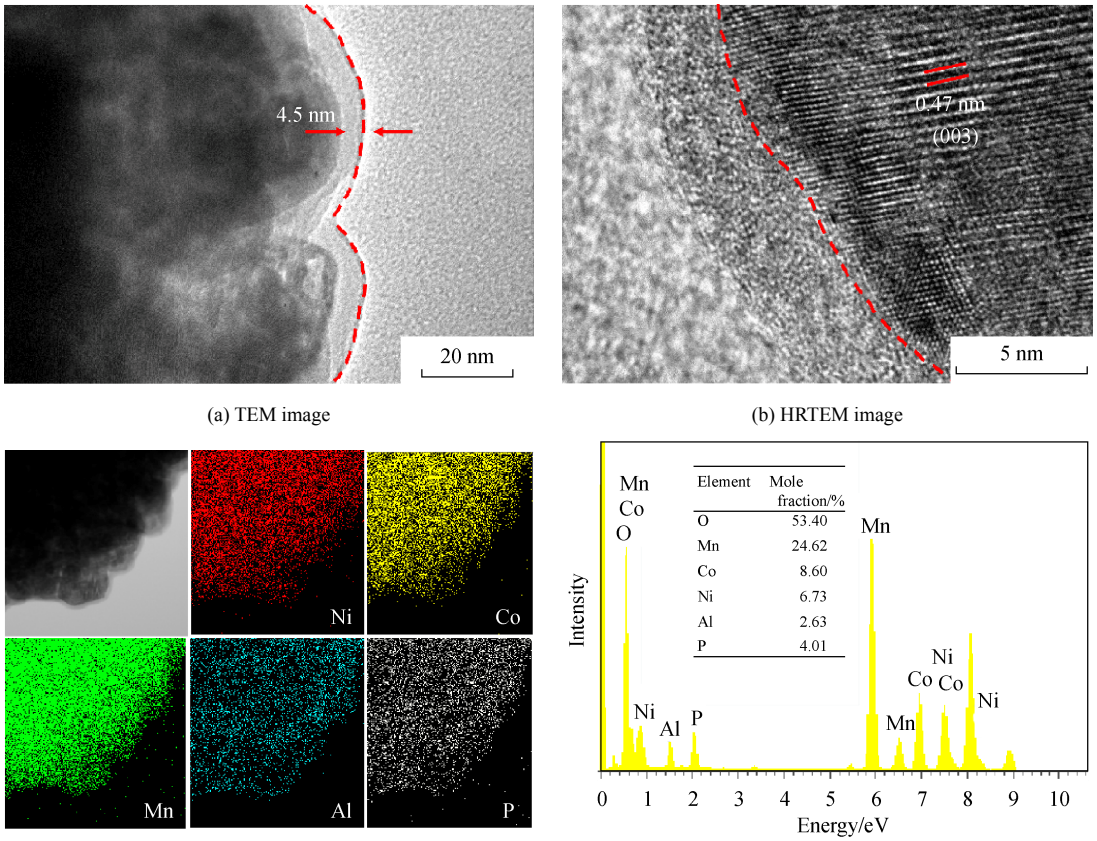


(d) Distribution of particle size

图 2　样品的 FESEM 照片及粒度分布

Fig. 2　Field-emission SEM images and particle size distribution of samples

图 3a 是样品 LNCM-1 的 TEM 照片。由图 3a 可见，样品颗粒表面有一层均匀的包覆层，其厚度约为 4.5 nm。由图 3b 可见，样品的晶格条纹的晶面间距为 0.47 nm，经过指标化，它对应着样品 LNCM 的(003)晶面，表明材料主体为层状结构的富锂材料，其边缘部分包覆了一层非晶态 $AlPO_4$。图 3c 为选定区域的元素分布图，Ni、Co、Mn、Al、P 均匀分布在颗粒表面上。图 3d 为 X 射线能量色散谱(EDS)。由图 3d 可见，样品中的 Ni、Co、Mn 元素的摩尔比近似等于 0.78:1.00:2.86，接近材料的理论比值 1:1:3。表 2 列出了电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测试结果，样品 LNCM-1、样品 LNCM-3 和样品 LNCM-5 中的 $AlPO_4$ 含量分别为 0.8%、2.4%和 4.3% (质量分数，下同)，非常接近实验设计的 1%、3%、5%包覆比例。



(a) TEM image (b) HRTEM image

(c) Elemental mappings (d) EDS spectrum

图 3 样品 LNCM-1 的表征

Fig. 3 Characterization of LNCM-1 sample

表 2 样品的 ICP-MS 测试结果

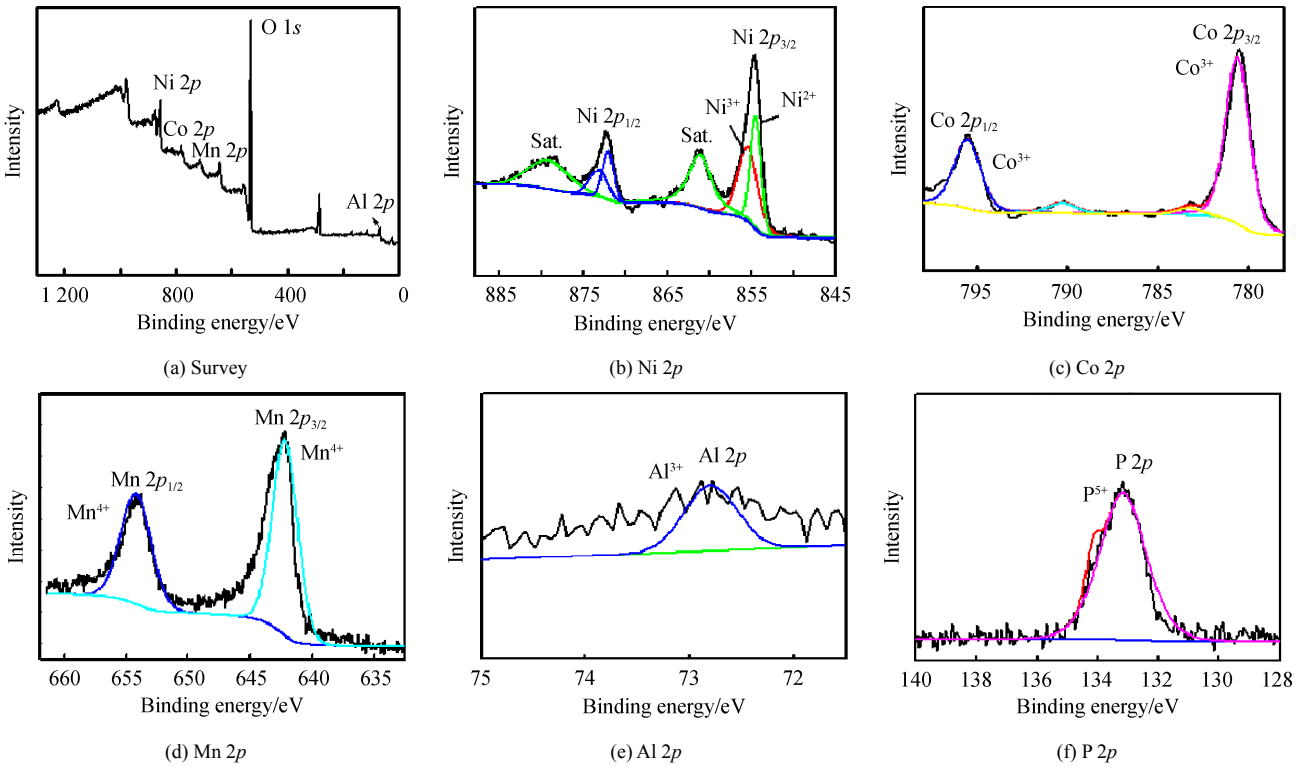
Table 2 Inductively coupled plasma-mass spectroscopy (ICP-MS) results of samples

Sample No.	c(Ni)/(mg·L^{-1})	c(Co)/(mg·L^{-1})	c(Mn)/(mg·L^{-1})	c(Al)/(mg·L^{-1})	n(Ni):n(Co):n(Mn)	w($AlPO_4$)/%
LNCM	24.1	26.7	74.7		0.906:1.000:3.005	
LNCM-1	29.8	32.1	88.2	0.6	0.932:1.000:2.949	0.8
LNCM-3	27.8	29.9	83.0	1.7	0.930:1.000:2.970	2.4
LNCM-5	32.3	37.2	102.0	3.7	0.871:1.000:2.933	4.3

w is mass fraction.

采用 X 射线光电子能谱(XPS)研究正极材料的元素价态。图 4a 为样品 LNCM-1 的 XPS 谱。由图 4a 可见，样品中除含有 Ni、Co、Mn、O 元素，还存在 Al 元素。图 4b 为样品 LNCM-1 的 Ni 2p 高分

辨 XPS 谱，853.8 eV 和 872.3 eV 处的峰代表 Ni^{2+}，855.3 eV 和 873.8 eV 的峰代表 Ni^{3+}。861.1 eV 和 880.2 eV 处的 2 个卫星峰分别与镍的氧化物 Ni $2p_{3/2}$ 和 Ni $2p_{1/2}$ 吻合[14]。此外，图 4c 和图 4d 中 780.3 eV 以及 642.1 eV 分别对应 Co^{3+}和 Mn^{4+}，与文献[15]报道一致。与此同时，样品 LNCM-1 具有 Al $2p$ 峰(位于 72.8 eV)(图 4e)与 P $2p$(位于 133.2 eV)(图 4f)，分别对应于 Al^{3+}和 P^{5+}，证实了 $AlPO_4$ 的存在[16–17]。



Sat. is satellite peak.

图 4　样品 LNCM-1 的 XPS 谱

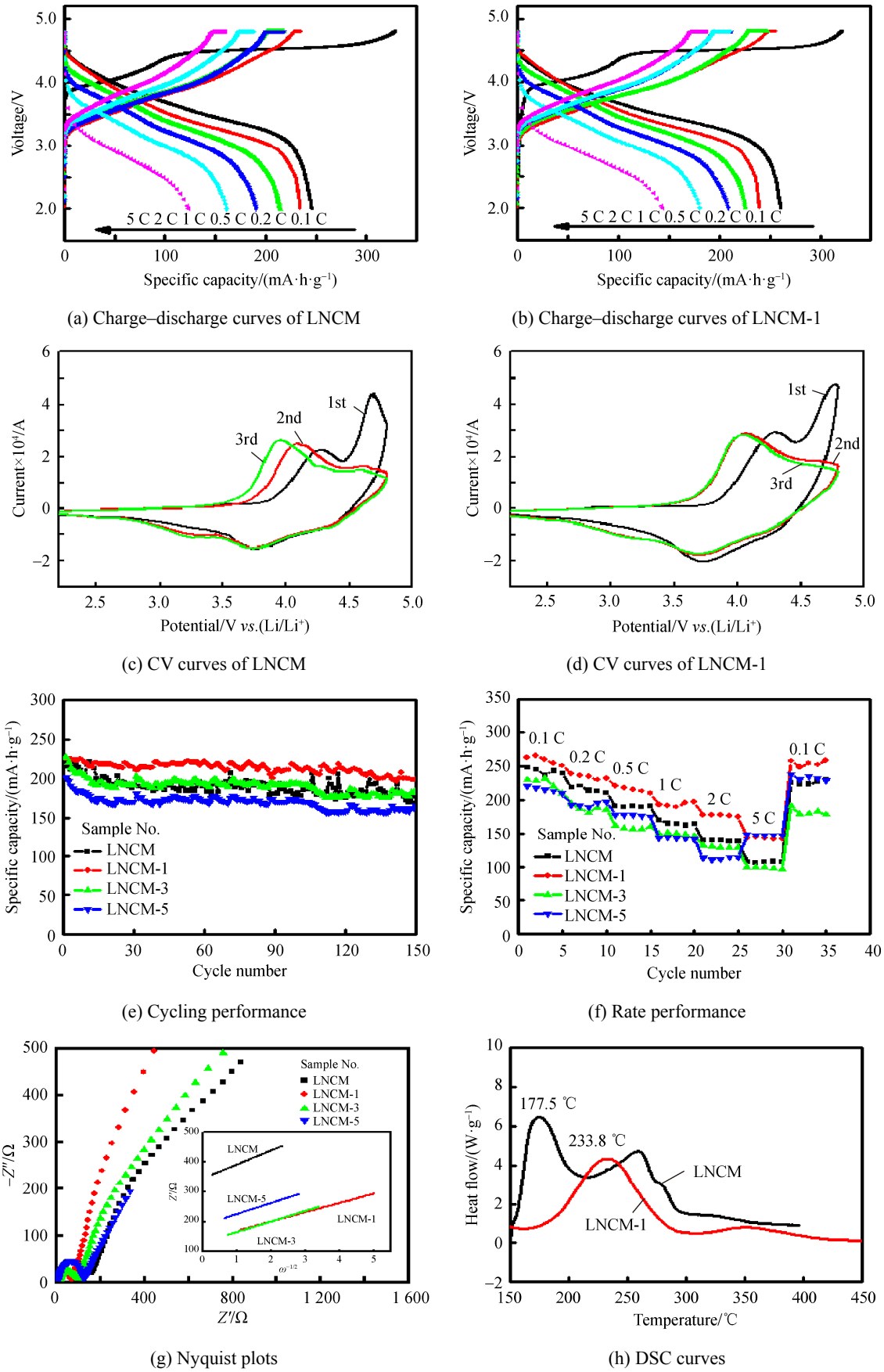
Fig. 4　XPS spectra of LNCM-1 sample

2.2　样品的电化学性能

图 5a 和 5b 为样品 LNCM 与样品 LNCM-1 在不同倍率下的充放电曲线。两样品均有明显的充放电平台，包覆后的样品的首次 Coulomb 效率为 81.2%，明显高于未包覆材料的 74.4%。图 5c 和图 5d 为样品 LNCM 和样品 LNCM-1 的循环伏安(CV)曲线。首次循环曲线中 4.5 V 以上的氧化峰对应 Li_2MnO_3的活化，3.7~4.5 V 对应 Ni^{2+}和 Co^{3+}的氧化。而 3.75 V 左右的还原峰对应于 Ni^{4+}和 Co^{4+}的还原。样品 LNCM-1 的 CV 曲线后 2 圈的重合度明显高于未包覆的样品 LNCM，说明包覆改性显著提高了材料的循环稳定性与可逆性。图 5e 是 4 个样品在 0.5 C 倍率下的循环性能图。由图 5e 可见，样品 LNCM 首次放电容量为 220.0 mA·h/g，循环 150 次的放电容量降为 177.1 mA·h/g，容量保持率为 80.4%。而包覆改性的 LNCM-1 材料首次放电容量为 225.6 mA·h/g，循环 150 次的放电容量为 198.5 mA·h/g，容量保持率提高到 88.0%。图 5f 是样品的倍率性能图，样品 LNCM-1 在 0.1 C 下首次放电比容量由未包覆的 246.7 mA·h/g 增加到 265.9 mA·h/g，在其它不同电流密度下，其放电容量均比原始材料高，主要归因于 $AlPO_4$ 包覆在材料表面，阻止电解液与正极材料的直接接触，抑制了副反应的发生，减小了 SEI 膜的厚度，降低电荷转移电阻，从而有利于 Li^+脱嵌，提高首次充放电容量。当电流密度恢复到 0.1 C 时，样品 LNCM-1 的放电容量几乎恢复到起始容量，说明材料具有良好的结构稳定性。由图 5g 的交流阻抗曲线计算出样品 LNCM、样品 LNCM-1、样品 LNCM-3 和样品 LNCM-5 的电荷转移电阻 R_{ct} 分别为 152.92、62.27、85.16 Ω 和 118.64 Ω。随着包覆量的增加，电导率出现先提升后降低的趋势。

此外，由对应的频率倒数的平方根($\omega^{-1/2}$)与阻抗实部(Z')的线性拟合图的斜率，依据式(3)，可以计算锂离子扩散系数(D)：

$$D = R^2T^2/2A^2n^4F^4c^2\sigma^2 \quad (3)$$



(a) Charge–discharge curves of LNCM

(b) Charge–discharge curves of LNCM-1

(c) CV curves of LNCM

(d) CV curves of LNCM-1

(e) Cycling performance

(f) Rate performance

(g) Nyquist plots

(h) DSC curves

图 5 样品的电化学性能及差热分析表征

Fig. 5 Electrochemical performances and differential scanning calorimetry (DSC) curves of samples

其中：R 为气体常数；T 为绝对温度；A 是正极材料的表面积；n 是传递的电子数；F 为 Faraday 常数；c 是锂离子的浓度；σ 为 Z' 与 $\omega^{-1/2}$ 线性拟合的斜率[18]，计算结果如表 3 所示，可得 D(LNCM)=3.17×10^{-15} cm^2/s，D(LNCM-1)=9.03×10^{-15} cm^2/s，包覆改性提高了材料的锂离子扩散系数。图 5h 为充电至 4.8 V (即脱锂态)的差热分析曲线，其中测试的样品是由电池在手套箱中拆解取出正极片并添加 0.1 mL 电解液模拟实际热演变过程。原始材料的初始放热峰为 177.5 ℃，产热量为 689 J/g，而包覆改性的样品 LNCM-1 初始放热峰提高到了 233.8 ℃，产热量降为 302 J/g，表现出更好的热稳定性。热稳定性的提高可以归因于：1) $AlPO_4$ 包覆层减少了电极材料与电解液的直接接触；2) $AlPO_4$ 包覆在材料表面形成$[PO_4]^{3-}$四面体，磷酸盐的热稳定性较高。表 4 为 $AlPO_4$ 包覆改性锂离子电池正极材料的电化学性能对比，与文献[7–8,19]相比，通过 $AlPO_4$ 包覆改性 $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ 的正极材料具有较好的循环稳定性。

表 3　样品的锂离子扩散系数

Table 3　Diffusion coefficients (D) of Li^+ ions for four samples

Sample No.	$D\times10^{15}/(cm^2\cdot s^{-1})$
LNCM	3.17
LNCM-1	9.03
LNCM-3	7.72
LNCM-5	5.06

表 4　$AlPO_4$ 包覆改性锂离子电池正极材料的电化学性能对比

Table 4　Comparison of electrochemical performances of cathodes coated by $AlPO_4$ for lithium-ion batteries

Voltage/V	Rate/C	First discharge capacity/$(mA\cdot h\cdot g^{-1})$	Cyclic stability	Capacity retention/%	Reference
2.0–5.0	0.2	267.2	196.0 mA·h/g at 50th	73.4	[7]
2.0–4.6	0.1	261.9			[8]
3.0–4.3	0.5	153.0	133.0 mA·h/g at 150th	86.9	[19]
2.0–4.8	0.5	225.6	198.5 mA·h/g at 150th	88.0	This work

3　结论

以 $Al(NO_3)_3\cdot6H_2O$、K_2HPO_4、六亚甲基四胺为原料，通过柠檬酸–柠檬酸钠缓冲溶液调控反应体系的起始 pH 值，制备了 $AlPO_4$ 纳米薄膜包覆改性 $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$ 正极材料。1% (质量分数) $AlPO_4$ 包覆改性效果最好：在电化学窗口为 2.0~4.8 V，0.1 C 首次放电比容量由未包覆的 246.7 mA·h/g 增加到 265.9 mA·h/g，0.5 C 循环 150 次后容量保持率由 76.5%提高到 88.0%，具有较好的放电比容量和循环稳定性。改性后的正极材料，Li^+通过 $AlPO_4$ 包覆层扩散到 $Li_{1.167}Ni_{0.167}Co_{0.167}Mn_{0.5}O_2$，具有纳米厚度的包覆层阻止了电解液与电极材料的直接接触，抑制了副反应的发生，稳定了材料晶体结构，从而降低电化学阻抗，加速锂离子的扩散，实现了锂离子电池富锂正极材料的电化学性能的改善与提升。

参考文献:

[1] HU S, PILLAI A S, LIANG G, et al. Li-rich layered oxides and their practical challenges: Recent progress and perspectives[J]. Electrochem Energy Rev, 2019, 2: 277–311.

[2] ZHAN C, YAO Z, LU J, et al. Enabling the high capacity of lithium-rich anti-fluorite lithium iron oxide by simultaneous anionic and cationic redox[J]. Nat Energy, 2017, 2(12): 963–971.

[3] YOO H D, LIANG Y, LI Y, et al. High areal capacity hybrid magnesium-lithium-ion battery with 99.9% coulombic efficiency for large-scale energy storage[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7(12): 7001–7007.

[4] PEI Y, XU C, XIAO Y, et al. Phase transition induced synthesis of layered/spinel heterostructure with enhanced electrochemical properties[J]. Adv Funct Mater, 2017, 27(7): 1604349.

[5] YU X, LYU Y, GU L, et al. Understanding the rate capability of high-energy-density Li-rich layered $Li_{1.2}Ni_{0.15}Co_{0.1}Mn_{0.55}O_2$ cathode materials[J]. Adv Energy Mater, 2014, 4(5): 1300950.

[6] LI X, ZHANG K, MITLIN D, et al. Li-rich $Li[Li_{1/6}Fe_{1/6}Ni_{1/6}Mn_{1/2}]O_2$ (LFNMO) cathodes: Atomic scale insight on the mechanisms of cycling decay and of the improvement due to cobalt phosphate surface modification[J]. Small, 2018, 14: 1802570.

[7] WU F, ZHANG X, ZHAO T, et al. Multifunctional $AlPO_4$ coating for improving electrochemical properties of low-cost $Li[Li_{0.2}Fe_{0.1}Ni_{0.15}Mn_{0.55}]O_2$ cathode materials for lithium-ion batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2015, 7(6): 3773–3781.

[8] XIAO B, WANG B, LIU J, et al. Highly stable $Li_{1.2}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O_2$ enabled by novel atomic layer deposited $AlPO_4$ coating[J]. Nano Energy, 2017, 34: 120–130.

[9] GUO B, ZHAO J, FAN X, et al. Aluminum and fluorine co-doping for promotion of stability and safety of lithium-rich layered cathode material[J]. Electrochim Acta, 2017, 236: 171–179.

[10] 黄果, 杨顺毅, 雷钢铁, 等. $Li_{(1+x)}Ni_{0.166}Co_{0.166}Mn_{0.667}O_{(2.175+x/2)}$的喷雾干燥法合成及电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(3):

725–732.
HUANG Guo, YANG Shunyi, LEI Gangtie, et al. Chin J Nonferrous Met (in Chinese), 2014, 24(3): 725–732.

[11] 彭继明, 陈玉华, 李玉, 等. 表面活性剂对$Li_7La_3Zr_2O_{12}$包覆富锂锰基层状正极材料的影响[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(4): 493–497.
PENG Jiming, CHEN Yuhua, LI Yu, et al. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(4): 493–497.

[12] NAYAK P K, GRINBLAT J, LEVI M, et al. Al doping for mitigating the capacity fading and voltage decay of layered Li and Mn-rich cathodes for Li-ion batteries[J]. Adv Energy Mater, 2016, 6(8): 1502398–1502411.

[13] KUMAR P R, VENKATESWARLU M, MISRA M, et al. Carbon coated $LiMnPO_4$ nanorods for lithium batteries[J]. J Electrochem Soc, 2011, 158: A227–A230.

[14] TANG W, CHEN Z, XIONG F, et al. An effective etching-induced coating strategy to shield $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ electrode materials by $LiAlO_2$[J]. J Power Sources, 2019, 412: 246–254.

[15] WU B, YANG X, JIANG X, et al. Synchronous tailoring surface structure and chemical composition of Li-rich-layered oxide for high-energy lithium-ion batteries[J]. Adv Funct Mater, 2018, 28(37): 1803392.

[16] WANG Q, LIU J, MURUGAN A V, et al. High capacity double-layer surface modified $Li[Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O_2$ cathode with improved rate capability[J]. J Mater Chem A, 2009, 19: 4965–4972.

[17] HUANG Z, LI J, WANG K, et al. Synthesis of $LiFe_{0.4}Mn_{0.4}Co_{0.2}PO_4$/C cathode material of lithium ion battery with enhanced electrochemical performance[J]. J Alloy Compd, 2019, 782: 413–420.

[18] LIU Y, YANG Z, LI J, et al. A novel surface-heterostructured $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$@$Ce_{0.8}Sn_{0.2}O_{2-\sigma}$ cathode material for Li-ion batteries with improved initial irreversible capacity loss[J]. J Mater Chem A, 2018, 6: 13883–13893.

[19] QI R, SHI J, ZHANG X, et al. Improving the stability of $LiNi_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ by $AlPO_4$ nanocoating for lithium-ion batteries[J]. Sci China Chem, 2017, 60: 1230–1235.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



张卫新，合肥工业大学化学与化工学院二级教授，博士生导师。中国化工学会储能工程专业委员会委员，中国颗粒学会颗粒制备与处理专业委员会委员，中国化工学会化工新材料委员会委员，中国电子学会化学与物理电源技术分会会员，《电源技术》第五届编委会委员等。重点开展锂离子电池高性能磷酸亚铁锂、富锂锰基、镍钴锰三元正极材料和过渡金属氧化物微纳多级结构阵列负极材料的制备工艺及过程技术研发。先后主持承担国家基金重大研究计划项目（子课题等）、面上项目等 6 项、省部级及企业委托研发课题 10 余项。在 Angew. Chem. Int. Ed.、Adv. Funct. Mater.、Acc. Chem. Res.与 J. Power Sources 等国际重要学术刊物上发表 SCI 论文 120 余篇、EI 论文 90 余篇。授权 9 项国家发明专利，其中 2 项专利有偿转让给合肥国轩高科动力能源有限公司等相关企业，参与研发的磷酸亚铁锂正极材料在电动汽车动力电池上得到成功应用。以第一完成人获安徽省科学技术二等奖、安徽青年科技奖等，享受国务院政府津贴。主要研究方向为高性能锂离子电池、电极材料等。



王同振，合肥工业大学化学工程与技术硕士研究生，研究方向为高性能锂离子电池正极材料的制备与改性研究。所在课题组研究项目包括：高比能量锂离子电池正极材料研究；共沉淀法制备锂离子电池高性能正极材料与性能调控；高性能硅碳负极锂离子电池负极材料的制备与性能调控；片状 LiFePO4/C 正极材料制备及电化学性能研究。