

LiAlSiO₄ 改性高电压 LiCoO₂ 正极材料的电化学性能

申 斌¹, 徐 星², 刘万民¹, 秦牡兰¹, 王伟刚¹

(1. 湖南工程学院材料与化工学院, 湖南 湘潭 411100;

2. 特种化学电源国家重点实验室, 贵州梅岭电源有限公司, 贵州 遵义 563003)

摘 要: 钴酸锂因其高体积能量密度、优异的倍率容量和良好的循环性能, 是 3C 类电子产品的主导正极材料, 且目前实际应用的钴酸锂材料克容量约为理论容量的 65%, 还具有进一步开发的潜力。采用溶胶-凝胶法对正极材料 LiCoO₂ 进行锂离子导体材料 LiAlSiO₄ 包覆, 研究了 LiAlSiO₄ 及热处理温度对材料结构、形貌和电化学性能的影响。结果表明: 热处理过程中 Al³⁺ 可进入 LiCoO₂ 晶格, 形成固溶体 LiCo_{1-x}Al_xO₂; LiAlSiO₄ 在钴酸锂颗粒表面形成惰性的包覆层, 有效地改善了钴酸锂材料在高电压下的循环和倍率性能。当热处理温度为 600 °C 时, LiAlSiO₄ 包覆的钴酸锂材料综合性能达到最优。该样品在 2.75~4.55 V 的电压范围内, 0.5 C 倍率下室温放电比容量为 209.3 mA·h/g, 50 次循环后的放电比容量为 201.6 mA·h/g (容量保留率 96.3%), 且在 8 C 倍率下依然能释放出 160.0 mA·h/g 的比容量。

关键词: 锂离子电池; 钴酸锂; 硅酸铝锂; 高电压; 包覆改性

中图分类号: TM912.9 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)05-1201-08

网络出版时间: 2022-03-29



Electrochemical Performance of LiAlSiO₄ Modified High Voltage LiCoO₂ Cathode Materials

SHEN Bin¹, XU Xing², LIU Wanmin¹, QIN Mulan¹, WANG Weigang¹

(1. College of Materials and Chemical Engineering, Hunan Institute of Engineering, Xiangtan 411100, Hunan, China; 2. State Key Laboratory of Advanced Chemical Power Sources, Guizhou Meiling Power Sources Co. Ltd., Zunyi 563003, Guizhou, China)

Abstract: Lithium cobalt oxide is a leading cathode material for 3C electronic products because of its high bulk energy density, excellent rate capacity and good cycle performance. The existing gram capacity of lithium cobalt oxide material in practical application is approximately 65% of the theoretical capacity, and this material has a potential for further development. In this paper, a lithium ion cobalt oxide cathode material was coated with lithium ion conductor material LiAlSiO₄ by a sol-gel method. The effects of LiAlSiO₄ and heat treatment temperature on the structure, morphology and electrochemical properties of the material were investigated. The results show that during the heat treatment, Al³⁺ enters the LiCoO₂ lattice to form a solid solution LiCo_{1-x}Al_xO₂, and an inert coating layer is formed on the surface of the lithium cobalt oxide particles LiAlSiO₄ coating, effectively improving the cycle and rate performance of the lithium cobalt oxide material at a high voltage. The optimum overall performance of the lithium cobalt oxide material coated with LiAlSiO₄ can be obtained at a heat treatment temperature of 600 °C. In a voltage range of 2.75~4.55 V, the specific discharge capacity at room temperature at 0.5 C rate is 209.3 mA·h/g, and the discharge specific capacity after 50 cycles is 201.6 mA·h/g (at a capacity retention rate of 96.3%), and the specific capacity is 160.0 mA·h/g at 8 C.

Keywords: lithium-ion battery; lithium cobalt oxide; lithium aluminum silicate; high voltage; coating modification

近年来随着笔记本电脑、手机及其他消费类电子产品的发展, 对锂离子电池能量密度的要求越来越高^[1-4]。而在目前的锂离子电池体系中, 限制其能量密度提升的关键因素在于正极材料的比容量。作

为第 1 种商用的锂离子电池正极材料, 钴酸锂 (LiCoO₂, LCO) 由于其高体积能量密度、优异的倍率容量和良好的循环性能, 仍然是 3C 类电子产品的主导正极材料^[5-6]。虽然钴酸锂的理论容量约为

收稿日期: 2021-08-11。 修订日期: 2021-10-02。

基金项目: 湖南省教育厅科研项目(19A111, 20C0490); 湖南省自然科学基金(2021JJ30183)。

第一作者: 申 斌(1986—), 男, 博士。

通信作者: 刘万民(1979—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-08-11. Revised date: 2021-10-02.

First author: SHEN Bin (1986—), male, Ph.D..

E-mail: shenbin1986@126.com

Correspondent author: LIU Wanmin (1979—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: 26016@hnice.edu.cn

273 mA·h/g, 目前实际应用的钴酸锂材料的克容量约为理论容量的 65%, 故钴酸锂材料还具有进一步开发的潜力。当钴酸锂的充电电压提升到 4.55 V 时, 其放电容量可达 215 mA·h/g, 为理论容量的 78%^[7]。但是充电电压的提升会导致循环性能的急剧衰退。这主要是因为一方面钴酸锂表面不稳定性问题在高压下变得更加严重, 深度脱锂的 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 催化氧化碳酸盐电解质, 且副产物积累在钴酸锂颗粒表面形成高电阻界面层, 导致循环性能下降^[8]。另一方面, 由于钴酸锂层状晶格的过渡金属(Co)层在脱出锂离子后具有强烈的滑动倾向, 导致不可逆相变发生, 例如在高电压(约 4.55 V vs. Li/Li^+)下 O3 相转化为到 H1-3 相, 这是导致 LiCoO_2 在高压(>4.5 V vs. Li/Li^+)下循环性能快速下降的主要原因之一^[9]。因此, 开发高压下性能优异的钴酸锂材料是目前消费类锂离子电池研究的热点及关键技术。

目前, 针对高压钴酸锂的性能优化方法中, 表面包覆改性因工艺简单易行, 效果明显更受到人们的关注^[10]。而且, 包覆改进的热处理过程中, 包覆层中的一些非电化学活性的金属离子与钴酸锂晶格中离子的交换起到一定的掺杂作用, 改善材料的结构, 从而达到包覆和金属离子掺杂的双重效果。常用于高压的钴酸锂包覆改性材料有氧化物^[11–12]、氟化物及磷酸盐等^[13–14]。Dai 等^[15]采用磁控溅射的方法在在钴酸锂电极的表面沉积了一层 Li_2CO_3 , 这种电子绝缘但离子导电的包覆层对高压下的钴酸锂材料起到了较好的保护作用, 且降低了电荷转移阻抗。改性后的钴酸锂电极在 3.0~4.5 V 之间初始容量为 161 mA·h/g, 循环 60 次后, 复其容量保持率从未包覆材料的 64.4% 提高到 87.8%。Cheng 等^[16]通过设计多层结构包覆层来改善钴酸锂材料在 4.6 V 高压下的电化学性能。该多层结构的表面改性方法包括外层富锌氧化物包覆层, 岩盐相缓冲层和界面铝浓度梯度掺杂层。改性后的钴酸锂材料在 3.0~4.6 V 的电压范围内表现出较为优异的电化学性能, 在 1 C (185 mA/g) 电流下, 初始放电容量约为 184 mA·h/g, 50 次循环后容量保持率约为 88%; 且在 10 C 的较大电流下, 放电容量约为 80 mA·h/g, 远高于未改性钴酸锂材料。钴酸锂高压性能的提升主要来源于无序岩盐相和铝的掺杂提高了钴酸锂脱锂态结构的稳定性, 而表层富锌氧化物的完全包覆层抑制了高压下电解质的界面副反应, 提升了界面在充放电过程中的稳定性。Wang 等^[17]采用化学沉积法成功

地在 LiCoO_2 正极材料表面均匀地包覆了一层氟氧化物 ZrO_xF_y 。包覆后的材料在高截止电压下表现出更优异的电化学性能, 在 3.0~4.5 V 和 3.0~4.6 V 的电压范围内 200 次循环后容量保持率分别达到 56.4%、32.8%, 远高于未包覆材料的 30.3%、10.5%。可见, 通过包覆改性可以有效地提升钴酸锂在高电压下的电化学性能。

本工作选择锂离子导体材料硅酸铝锂(LiAlSiO_4)对钴酸锂进行包覆改性, 这是由于硅酸盐在高压下具有较好的电化学稳定性, 可以在钴酸锂颗粒表面形成稳定的包覆层, 且硅酸铝锂具有优异的锂离子传导特性, 可显著改善包覆后钴酸锂颗粒表面的锂离子电导率。此外, 在热处理过程中, Al^{3+} 可与钴酸锂中的 Co^{3+} 进行离子交换, 形成固溶体 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$, 从而提升钴酸锂的高电压下的结构稳定性。采用溶胶凝胶的方法制备了不同温度热处理的 LiAlSiO_4 包覆钴酸锂材料, 并通过 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)及 X 射线光电子能谱仪(XPS)等物理表征手段分析了包覆后材料的晶体结构、包覆层形貌及组成等性能, 研究了高压下 LiAlSiO_4 包覆改性钴酸锂材料的电化学性能。

1 实验

1.1 LiAlSiO_4 包覆钴酸锂材料的制备

将等物质的量的二水合乙酸锂($\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 天津市科密欧化学试剂有限公司, 分析纯)、异丙醇铝($\text{C}_3\text{H}_7\text{AlO}_3$, 天津市科密欧化学试剂有限公司, 分析纯)和正硅酸乙酯[($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$) $_4\text{Si}$, 天津市科密欧化学试剂有限公司, 分析纯]溶解在无乙醇溶液中, 加入乙醇胺($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$, 天津市科密欧化学试剂有限公司产, 分析纯)作为分散剂。将所得溶液在磁力加热搅拌器上 65 °C 搅拌 2 h, 并在室温老化 24 h, 以产生透明溶胶。称取 10 g 钴酸锂粉末(北京北大先行科技产业有限公司, 电池级), 按照 LiAlSiO_4 进行配方设计, 称取质量分数为 2% 所需上述制备的溶胶与钴酸锂粉末进行充分混合, 然后将浆料在烘箱中在 100 °C 干燥 10 h, 最后在分别在 500、600 °C 和 700 °C、空气气氛中煅烧 4 h, 经研磨后过 0.1 mm 孔径的筛子, 得到硅酸铝锂包覆的钴酸锂正极粉体, 分别命名为样品 LAS-LCO_500、样品 LAS-LCO_600 和样品 LAS-LCO_700, 未包覆钴酸锂命名为样品 Bare LCO。

1.2 扣式电池组装

按 85:5:10 的质量比称取正极粉末样品、导电炭黑 Super-P (东莞市科路得实验器材科技有限公司, 电池级) 和黏结剂聚偏氟乙烯(东莞市科路得实验器材科技有限公司, 电池级), 充分混合后加入适量 N-甲基吡咯烷酮(天津市科密欧化学试剂有限公司产, 分析纯), 搅拌均匀制成浆料。将浆料涂覆于铝箔上, 充分干燥后裁切成直径为 14 mm 的圆片。以金属锂片为负极, 1 mol/L LiPF₆/碳酸乙烯酯(EC)+碳酸二乙酯(DEC)+碳酸甲乙酯(EMC) (体积比 1:1:1) 为电解液(东莞市科路得实验器材科技有限公司, 电池级), Celgard 2400 膜为隔膜(东莞市科路得实验器材科技有限公司, 电池级), 在氩气手套箱中组装成 2032 型扣式电池。

1.3 正极材料和电池的性能表征

采用 X 射线衍射仪(Empyrean 型, 荷兰帕纳科公司)对制备得到的正极粉末进行物相分析[数据的采集角度为 10°~90°, 扫描速率为 10 (°)/min]。用扫描电子显微镜(Nanolab600i 型, 美国 FEI 公司)观察正极粉末形貌。采用电池性能测试仪(Land 2001T 型, 武汉市蓝电电子股份有限公司)对组装的扣式电池进行充放电性能、循环性能和倍率性能测试。采用电化学工作站(PARSTAT 2273, 美国阿美泰克)测试电池的交流阻抗(频率范围为 0.01 Hz~100 kHz, 振幅为 5 mV), 所有电化学性能测试均在室温进行。

2 结果与讨论

2.1 样品 XRD 分析

图 1 为未包覆和不同温度处理的 LiAlSiO₄ 包覆的钴酸锂材料的 XRD 谱。由图 1 可见, 所有未包覆和包覆后材料的特征衍射峰都与标准谱图(JCPDS 50-0653)一一对应。这一结果表明, LiAlSiO₄ 的包覆没有显著改变 LCO 的晶体结构。且包覆材料的 XRD 谱中没有出现新的衍射峰, 既没有其他杂相产生, 也没有出现 LiAlSiO₄ 晶体相, 这主要是因为 LiAlSiO₄ 包覆量为 2%, 且 LiAlSiO₄ 没有形成大的晶体颗粒, XRD 较难表征出来。

为进一步分析包覆后晶体结构的变化, 使用 Jade 软件采用最小二乘法计算了未包覆和不同温度处理的 LiAlSiO₄ 包覆的钴酸锂样品的晶胞参数, 计算结果列于表 1 中。由表 1 可见, 随着热处理温度的提升, 晶胞参数中 *a* 值逐渐减小, 而 *c* 值呈现增大的趋势, 其原因是 Al³⁺ 的半径略小于 Co³⁺ 导致 Me—O 键的平均键长变短, 而随着温度的升高, 钴

酸锂晶格中的 Co³⁺ 和包覆层中的 Al³⁺ 互扩散程度增大, 故晶胞参数呈现相应的变化趋势。而扩散到钴酸锂晶格中的 Al³⁺ 可形成 LiCo_{1-x}Al_xO₂ 固溶体, 有助于稳定晶体结构, 可提高材料的循环性能^[10, 12]。

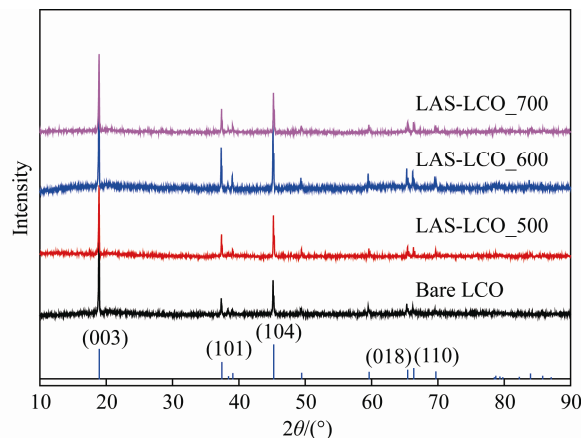


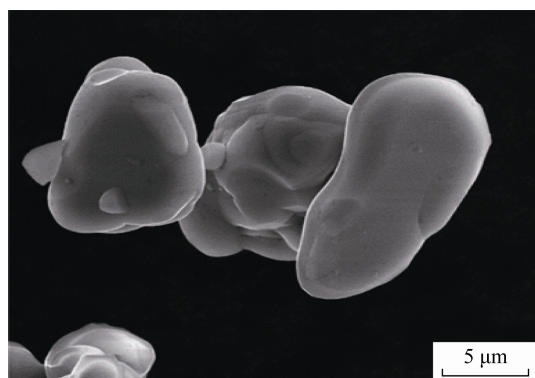
图 1 未包覆和 LiAlSiO₄ 包覆 LCO 样品的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of bare LCO and LiAlSiO₄ coated LCO samples

表 1 未包覆和 LiAlSiO₄ 包覆 LCO 样品的晶胞参数
Table 1 Cell parameters of bare LCO and LiAlSiO₄ coated LCO samples

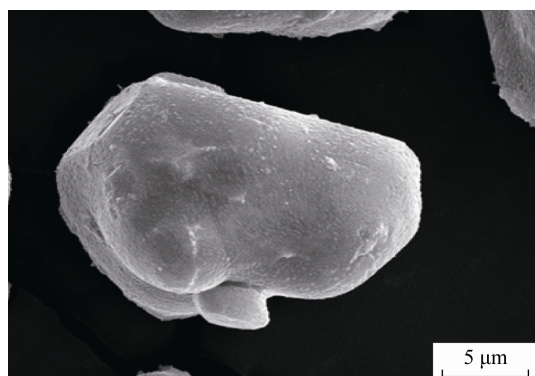
Sample	<i>a</i> /nm	<i>c</i> /nm	<i>c/a</i>
Bare LCO	0.281 59	1.405 26	4.990 45
LAS-LCO_500	0.281 59	1.405 31	4.990 62
LAS-LCO_600	0.281 55	1.405 36	4.991 51
LAS-LCO_700	0.281 41	1.405 42	4.994 21

2.2 样品的形貌及元素组成分析

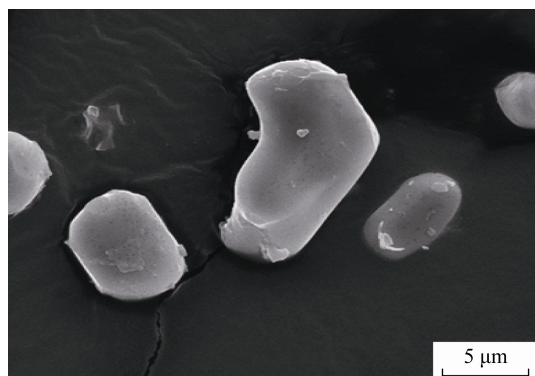
由图 2a~图 2d 所示未包覆和不同温度处理的 LiAlSiO₄ 包覆钴酸锂的 SEM 照片可见, 未包覆钴酸锂颗粒表面十分光滑, 无任何杂质颗粒, 而包覆后材料表面均不同程度的出现沉积物, 其中, 600 °C 处理的钴酸锂表面相对较为光滑, 而 700 °C 处理的钴酸锂表面出现明显的颗粒沉积物。这可能是因为在较高热处理温度下, 钴酸锂表面的 LiAlSiO₄ 团聚形成大颗粒。图 3a~图 3c 所示分别为样品 LAS-LCO_500、样品 LAS-LCO_600 和样品 LAS-LCO_700 的 TEM 照片。由图 3a~图 3c 可见, 样品 LAS-LCO_600 钴酸锂颗粒表面的 LiAlSiO₄ 包覆层较均匀, 厚度为 10~15 nm, 而样品 LAS-LCO_500 表面包覆层为 20~30 nm, 说明其包覆层呈现的是非结晶态疏松层, 而样品 LAS-LCO_700 中的钴酸锂颗粒表面存在明显的颗粒状物质, 这主要是 LiAlSiO₄ 在更高温度下烧结形成的团聚颗粒, 这一



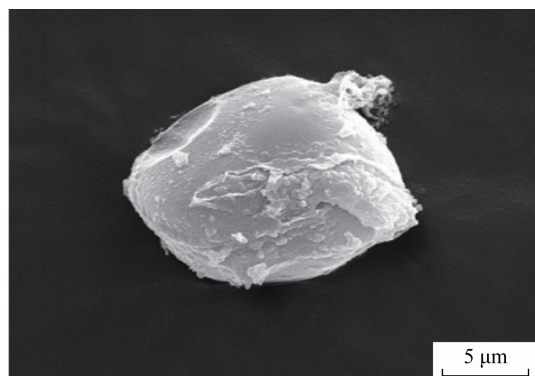
(a) Bare LCO



(b) LAS-LCO_500

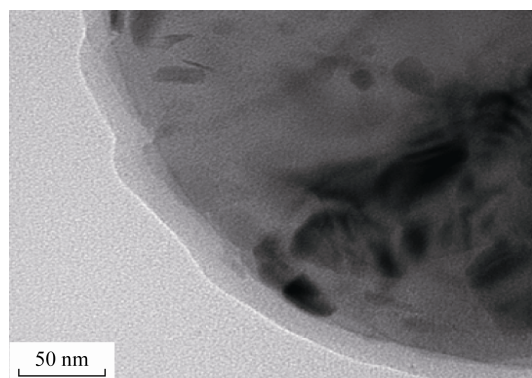


(c) LAS-LCO_600

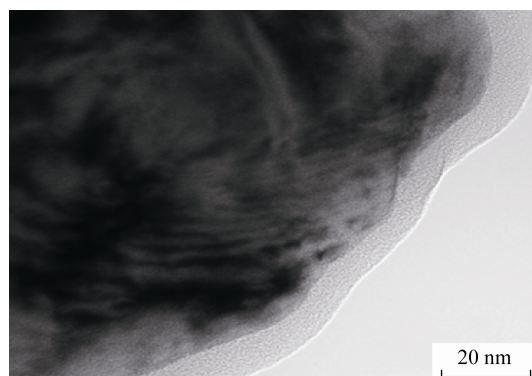


(d) LAS-LCO_700

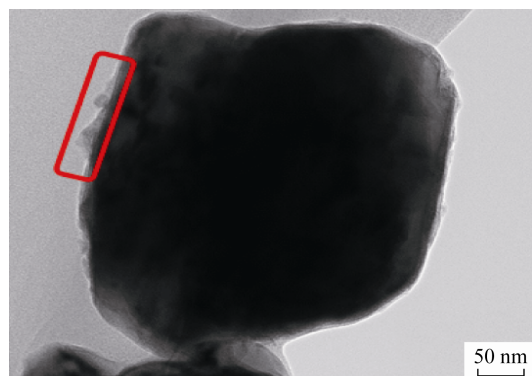
图2 未包覆和 LiAlSiO_4 包覆 LCO 颗粒的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of bare LCO and LiAlSiO_4 coated LCO samples



(a) LAS-LCO_500



(b) LAS-LCO_600



(c) LAS-LCO_700

图3 LiAlSiO_4 包覆 LCO 颗粒的 TEM 照片
Fig. 3 TEM images of LiAlSiO_4 coated LCO samples

现象可能导致部分钴酸锂表面没有完全被包覆。图4为样品 LAS-LCO_600 XPS 测试结果。由图4可见,在包覆样品表面检测到包覆层的主要元素 Li、Al、Si 等。上述结果表明, LiAlSiO_4 已经包覆在 LiCoO_2 颗粒表面,且分布较均匀。

2.3 样品的电化学性能测试

图5为室温条件下,未包覆和不同温度处理 LiAlSiO_4 包覆 LCO 样品的首次充放电测试曲线及对应的微分容量曲线,充放电电流为 0.1 C (1 C = 200 mA/g)。由图5可见,样品 Bare LCO、样品

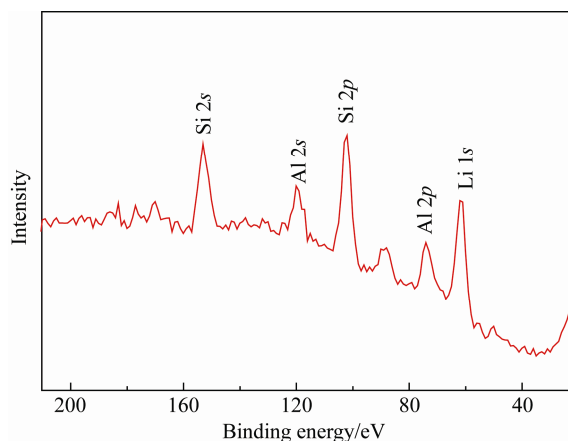
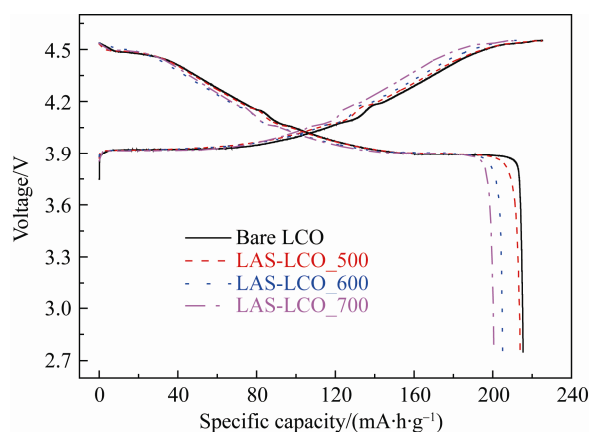


图 4 样品 LAS-LCO_600 的 XPS 谱
Fig. 4 XPS spectra of LAS-LCO_600 sample

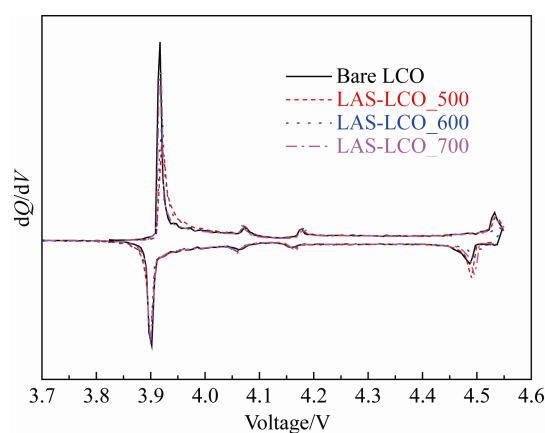
LAS-LCO_500、样品 LAS-LCO_600 和样品 LAS-LCO_700 的首次放电容量分别为 215.4、214.0、205.0 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 和 200.6 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。包覆后样品的放电容量相对于未包覆样品均有一定程度的降低,且随着热处理温度的提升,首次放电容量呈现下降趋势。这是因为在热处理过程中,包覆层中的 Al^{3+} 和 LiCoO_2 中的 Co^{3+} 发生了一定程度的相互扩散形成了固溶体 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$, 部分 Co^{3+} 被没有电化学活性的 Al^{3+} 取代后,充放电容量降低。且随着热处理温度的升高, Al^{3+} 和 Co^{3+} 的互扩散进一步加剧,放电容量持续下降。

由图 5b 的微分容量曲线可见,所有的 LiCoO_2 样品都具有 4 对氧化还原峰,分别对应 LiCoO_2 的一级相变(3.9 V); CoO_2 结构中 Li^+ 的有序-无序变化(4.00~4.20 V 中间的 2 对较小的氧化还原峰); LiCoO_2 六方相和单斜相之间的相变(4.45~4.55 V)^[7, 15], 其中,最后 1 对氧化还原峰是 LiCoO_2 材料在 4.5 V 以上电压容量的一个主要来源。包覆样品和未包覆样品呈现相同的氧化还原峰表明 LiAlSiO_4 的包覆没有影响 LiCoO_2 的充放电特性。

图 6 为室温条件下,未包覆和不同温度处理 LiAlSiO_4 包覆 LCO 样品在 0.5 C 倍率下的循环性能曲线。由图 6 可见,循环 50 次后样品 Bare LCO、样品 LAS-LCO_500、样品 LAS-LCO_600 和样品 LAS-LCO_700 的放电容量分别为 73.1、165.4、201.6 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 和 126.6 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 容量保持率分别为 34.7%、79.7%、96.3% 和 62.1%。未包覆样品的放电比容量在循环过程中快速下降主要是因为 LiCoO_2 材料在高电压下六方相和单斜相之间的相变可逆性较差所导致的。而包覆后样品的循环性能



(a) Initial charge and discharge curves



(b) dQ/dV profiles

图 5 未包覆和 LiAlSiO_4 包覆 LCO 正极材料的首次充放电曲线和对应的微分容量曲线

Fig. 5 Initial charge and discharge curves for bare LCO and LiAlSiO_4 coated LCO samples and the corresponding differential capacity (dQ/dV) profiles

均显著的提升,这主要归因于一方面热处理过程中 Al^{3+} 进入晶格取代 Co^{3+} 位置,形成 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ 固溶体结构,提高了高压下钴酸锂的结构稳定性,另一方面 LiAlSiO_4 包覆层在钴酸锂颗粒表面形成了一层电化学惰性的物理保护层,阻止其与电解液的直接接触,抑制了副反应的发生,减小了固体电解质(SEI)膜的厚度从而有效地改善了材料的循环性能,其中,样品 LAS-LCO_600 具有最佳的循环性能,样品 LAS-LCO_500 因疏松的包覆层不能完全隔离电解液的渗入,导致钴酸锂在高电压下发生副反应,循环性能下降,而样品 LAS-LCO_700 中因钴酸锂表面 LiAlSiO_4 颗粒的团聚,从而导致部分钴酸锂表面没有完全被包覆,在循环过程中不能起到完整包覆的效果,高压下循环性能改善不明显。

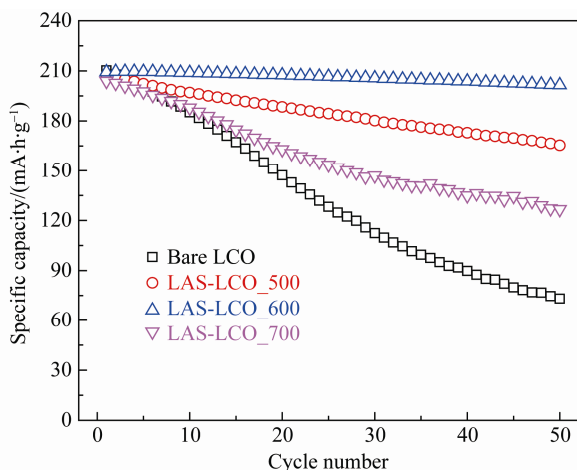
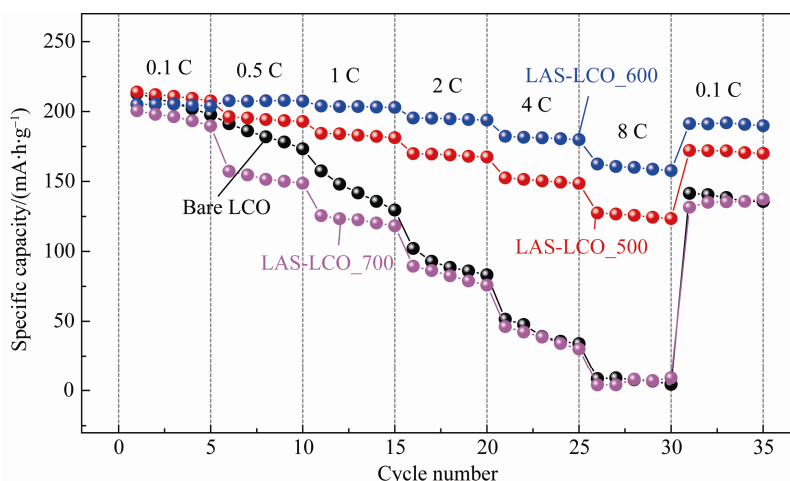
图 6 未包覆和 LiAlSiO₄ 包覆 LCO 材料的循环性能Fig. 6 Cycling performances of bare LCO and LiAlSiO₄ coated LCO samples

图 7 为室温条件下未包覆和不同温度处理 LiAlSiO₄ 包覆 LCO 样品在不同倍率下的循环性能。由图 7 可见，在低倍率(0.1 C)的放电电流下，

图 7 未包覆和 LiAlSiO₄ 包覆 LCO 正极材料的倍率性能Fig. 7 Rate performances of bare LCO and LiAlSiO₄ coated LCO samples

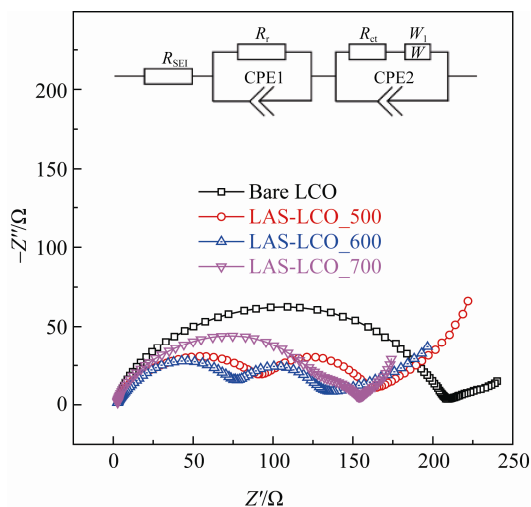
为进一步分析硅酸铝锂包覆后钴酸锂材料电化学性能提升的原因，测试了 0.5 C 电流下 50 次循环前后材料交流阻抗谱，如图 8 所示，并根据图 8a 中的拟合电路对其进行了拟合，拟合的结果如表 2 所示。从图 8 可见，所有样品的谱线都是由高频区和中频区 2 个半圆和低频区直线组成，其中高频区圆弧对应电极中的膜阻抗 R_{SEI} ，中频区的圆弧对应电极反应的传荷阻抗 R_{ct} 。

循环前未包覆材料的膜阻抗最小为 39.6 Ω ，包覆材料的膜阻抗均高于未包覆材料，这主要是由于

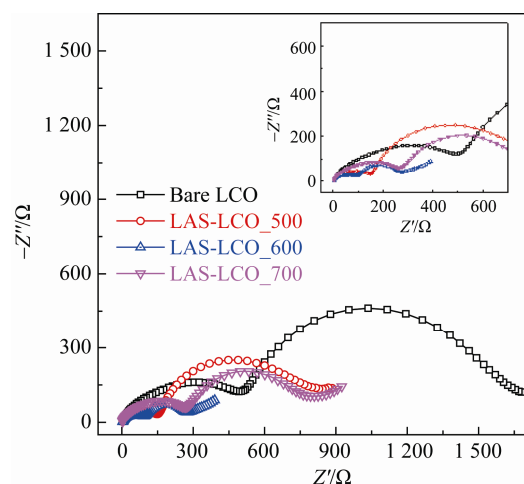
LiAlSiO₄ 改性的样品与未包覆样品的放电比容量接近，但是随着放电倍率的增加，包覆改善效果越来越显著，其中，600 $^{\circ}\text{C}$ 处理的钴酸锂样品的倍率性能最优，各倍率下的平均放电容量均大于未包覆材料，在较大倍率 4 C 和 8 C 下的放电比容量分别为 181.1 mA·h/g 和 160.0 mA·h/g，对应 0.1 C 的容量保持率分别为 88.4% 和 78.1%；而未包覆材料在 4 C 下的放电容量为 41.6 mA·h/g，对应 0.1 C 的容量保持率仅为 20.2%，但是在 8 C 倍率下，几乎没有容量放出。此外，30 次循环后，当放电电流降低到 0.1 C 时，LiAlSiO₄ 包覆的钴酸锂样品的放电容量恢复到 191.0 mA·h/g，为初始 0.1 C 容量的 93.3%。这是因为包覆 LiAlSiO₄ 可以有效地隔离 LCO 材料与电解液，降低高电压下电解质的氧化等副反应，且包覆层 LiAlSiO₄ 具有优异的锂离子传导特性，可提高钴酸锂颗粒表面锂离子的迁移，从而有效地提高了钴酸锂在高电压下的倍率性能，这些结果与 Dai 等^[15]的研究结果一致。

LiAlSiO₄ 包覆层为不导电的非电化学活性材料。而循环后，未包覆材料的膜阻抗急剧增大到 493.7 Ω ，而包覆材料膜阻抗均稳定在 270 Ω 以内，与循环前相比增长较小，其中，600 $^{\circ}\text{C}$ 热处理的 LiAlSiO₄ 包覆钴酸锂材料展现的交流阻抗稳定性最为明显，50 次循环后，膜阻抗的增大量小于 15%。结合具体研究结果，随着钴酸锂材料循环的进行，材料表面的 SEI 膜会持续增大从而影响材料容量的发挥，而稳定的包覆层 LiAlSiO₄ 改性后，表面形成了一层电化学惰性的物理保护层，提升了钴

酸锂材料的界面稳定性,从而改善了材料的循环性能。



(a) Before cycle



(b) After 50 cycles

R_{SEI} is the surface film resistance; R_{ct} is the charge-transfer resistance; CPE1 and CPE2 are capacitance.

图 8 未包覆和 LiAlSiO_4 包覆 LCO 样品的交流阻抗谱
Fig. 8 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) plots of bare LCO and LiAlSiO_4 coated LCO samples

表 2 Bare LCO 和 LiAlSiO_4 包覆 LCO 样品 50 次循环前后的阻抗拟合结果

Table 2 EIS fitting results of bare LCO and LiAlSiO_4 coated LCO electrodes before and after 50 cycles

Sample	Before		After	
	R_{SEI}/Ω	R_{ct}/Ω	R_{SEI}/Ω	R_{ct}/Ω
Bare LCO	39.6	147.0	493.7	1 135.0
LAS-LCO_500	95.2	65.3	146.1	589.9
LAS-LCO_600	85.2	41.4	96.5	139.7
LAS-LCO_700	128.1	32.3	263.5	548.9

3 结论

1) 采用溶胶-凝胶法在钴酸锂表面包覆了锂离子导体材料硅酸铝锂, 包覆后的材料晶体结构未发生变化, 少量 Al^{3+} 可进入晶格取代 Co^{3+} 位置, 形成 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ 固溶体结构。

2) LiAlSiO_4 包覆层在钴酸锂颗粒表面形成了一层电化学惰性的物理保护层, 提升了钴酸锂材料的界面在高电压下的稳定性, 从而有效地改善了材料的循环性能。600 °C 热处理的 LiAlSiO_4 包覆 LCO 材料具有最佳的循环性能, 室温时在 2.75~4.55 V 的电压范围内, 以 0.5 C 倍率充放电, 循环 50 次后容量保持率为 96.3%, 远高于未包覆材料的 34.7%。

3) 由于 LiAlSiO_4 优良的锂离子传导性能, 包覆后的钴酸锂材料还拥有优异的倍率性能, 600 °C 热处理的 LiAlSiO_4 包覆 LCO 材料在 4 C 和 8 C 电流下, 依然能释放出 0.1 C 克容量的 88.4% 和 78.1%。这种溶胶凝胶法制备硅酸铝锂包覆钴酸锂材料的工艺方法简单, 操作方便, 为制备其他单晶类高性能锂/钠离子电池正极材料的提供了一条简便的途径。

参考文献:

- [1] THACKERAY M M, WOLVERTON C, ISAACS E D. Electrical energy storage for transportation—approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries[J]. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 7854–7863.
- [2] DENG D. Li-ion batteries: Basics, progress, and challenge[J]. *Energy Sci Eng*, 2015, 3: 385–418.
- [3] 杨倩, 邹正光, 吴星宇, 等. 水热法制备 Al/Co 共掺杂 $\text{VO}_2(\text{B})$ 正极材料及其电化学性能[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(11): 1671–1676.
YANG Qian, ZOU Zhengguang, WU Xingyu, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 47(11): 1671–1676.
- [4] 刘万民, 邓继勇, 肖鑫, 等. 不同预氧化方式合成 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料[J]. *硅酸盐学报*, 2016, 44(10): 1428–1434.
LIU Wanmin, DENG Jiyong, XIAO Xin, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2016, 44(10): 1428–1434.
- [5] 阮丁山, 李斌, 毛林林. 钴酸锂作为锂离子正极材料研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 44(9): 1387–1390.
RUAN Dingshan, LI Bin, MAO Linlin. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 44(9): 1387–1390.
- [6] 熊学, 唐朝辉, 朱贤徐, 等. 固相法制备快充高电压 LiCoO_2 [J]. *电池*, 2016, 46(5): 278–280.
XIONG Xue, TANG Chaohui, ZHU Xianxu, et al. *Cell (in Chinese)*, 2016, 46(5): 278–280.
- [7] SHEN B, LIU Q Q, WANG L G, et al. Mixed lithium ion and electron conducting LiAlPO_4 -coated LiCoO_2 cathode with improved electrochemical performance[J]. *Electrochem Commun*, 2017, 83: 106–109.
- [8] ORIKASA Y, TAKAMATSU D, YAMAMOTO K, et al. Origin of surface coating effect for MgO on LiCoO_2 to improve the interfacial reaction between electrode and electrolyte[J]. *Adv Mater Interfaces*,

- 2014, 1: 1400195–1400203.
- [9] 沈丁, 王来贵, 唐树伟, 等. Li_xCoO_2 ($0 \leq x \leq 1$) 结构稳定性和力学性质的第一性原理计算[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(6): 1056–1064.
- SHEN Ding, WANG Laigui, TANG Shuwei, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(6): 1056–1064.
- [10] 范广新, 刘泽萍, 闻寅, 等. 掺 Al 对 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 结构、电化学性能和热稳定性的影响[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(2): 268–274.
- FAN Guangxin, LIU Zeping, WEN Yin, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(2): 268–274.
- [11] SHEN B, ZUO P J, LI Q, et al. Lithium cobalt oxides functionalized by conductive Al-doped ZnO coating as cathode for high-performance lithium ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2017, 224: 96–104.
- [12] XIE M, HU T, YANG L, et al. Synthesis of high-voltage (4.7 V) LiCoO_2 cathode materials with Al doping and conformal Al_2O_3 coating by atomic layer deposition[J]. RSC Adv, 2016, 6(8): 63250–63255.
- [13] 李文明, 邱茂琴, 杨则恒, 等. 共沉淀法制备锂离子电池 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3\cdot 0.5\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 富锂锰基正极材料[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(2): 174–181.
- LI Wenming, QIU Maoqin, YANG Zeheng, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(2): 174–181.
- [14] 江虹, 郭瑞松, 孙丹丹, 等. MnO_2 改性 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料的电化学性能[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(8): 1162–1168.
- JIANG Hong, GUO Ruisong, SUN Dandan, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(8): 1162–1168.
- [15] DAI X Y, ZHOU A J, XU J. Extending the high-voltage capacity of LiCoO_2 cathode by direct coating of the composite electrode with Li_2CO_3 via magnetron sputtering[J]. J Phys Chem C, 2016, 120(1): 422–430.
- [16] CHENG T, MA Z T, QIAN R C, et al. Achieving stable cycling of LiCoO_2 at 4.6 V by multilayer surface modification[J]. Adv Funct Mater, 2020, 31(2): 2001974.
- [17] WANG Z G, WANG Z X, GUO H J. Enhanced high-voltage electrochemical performance of LiCoO_2 coated with ZrO_xF_y [J]. Mater Lett, 2014, 123: 93–96.