

4.6V高电压钴酸锂锂离子电池正极材料研究获进展

钴酸锂 (LiCoO_2)

是最早商业化的锂离子电池正极材料。由于其具有很高的材料密度和电极压实密度，使用钴酸锂正极的锂离子电池具有最高的体积能量密度，因此钴酸锂是消费电子市场应用最广泛的正极材料。随着消费电子产品，特别是5G手机等对锂离子电池续航时间和体积大小的要求不断提高，迫切需要进一步提升电池体积能量密度。提高钴酸锂电池的充电电压可以提高电池的体积能量密度，其充电截止电压已经从1991年最早商业化时的4.20V逐渐提升至4.45V (vs Li^+/Li)，体积能量密度已经超过700Wh/L。目前，开发下一代更高电压的钴酸锂材料已经成为科研界及企业共同关注的热点。随着充电电压的提高，钴酸锂材料会逐渐出现不可逆结构相变、表面稳定性下降、安全性能下降等问题，限制了其实际应用。通常研究人员通过采用多种元素痕量掺杂的手段对钴酸锂材料进行改性，以提升其在高电压充放电过程中的稳定性。理解不同掺杂元素的作用机制对于设计性能更佳的钴酸锂材料至关重要，然而实验上确定各痕量掺杂元素的作用机制存在挑战。

中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家研究中心清洁能源实验室E01组博士张杰男、李庆浩，在研究员李泓和禹习谦的指导下，采用Ti、Mg、Al三种元素痕量掺杂（掺杂比例 <0.1 wt%），使得钴酸锂材料在4.6 V高电压充放电过程中的循环稳定性和倍率特性得到了极大的提升（图1）。该团队进一步与美国布鲁克海文国家实验室、斯坦福国家加速器实验室、美国劳伦斯伯克利国家实验室、江西师范大学和湖南大学等相关研究机构合作，利用同步辐射X射线纳米三维成像、共振非弹性X射线散射等先进实验技术系统地研究了Ti、Mg、Al痕量掺杂对钴酸锂材料性能提升的作用机制，揭示了不同掺杂元素对材料性能改善的独特作用。该研究结果近日发表在《自然-能源》上（*Nature Energy*, 2019, DOI: 10.1038/s41560-019-0409-z），文章题为Trace doping of multiple elements enables stable battery cycling of LiCoO_2 at 4.6 V。

研究团队首先利用高分辨透射电镜结合EDS/EELS表征，探索了不同掺杂元素在材料颗粒表面及体相内的分布规律，结果表明，在相同的材料合成条件下，Mg和Al元素更容易掺杂进入材料的晶体结构中，而Ti元素则倾向于在钴酸锂颗粒表面富集。实验室原位X射线衍射结果显示，掺杂进入钴酸锂晶格的Mg、Al可以抑制4.5 V高电压充放电时出现的结构相变，该结构相变被普遍认为是导致钴酸锂材料在高电压充放电下性能衰减的主要原因之一。随后，通过同步辐射X射线三维成像技术发现Ti在钴酸锂颗粒中呈现不均匀分布，Ti元素不仅富集于钴酸锂颗粒表面，还会在颗粒内部的晶界处富集，能够为钴酸锂颗粒内部一次颗粒之间提供良好的界面接触，从而提升材料的倍率性能（图2）。进一步利用共振非弹性X射线散射（RIXS）技术发现富集在表面的Ti元素可以有效地抑制高电压下材料表面氧离子的氧化活性，从而减缓高电压下材料与有机电解液的副反应，稳定材料的表面（图3）。最后，通过第一性原理计算，研究团队从理论上进一步确认了Ti元素的掺杂规律及改性原理，认为Ti元素倾向于在材料表面掺杂，能够对其周边的氧原子在脱锂态下的电荷分布进行调节，有效降低其氧化活性。

该工作揭示了Ti、Mg、Al共掺杂对钴酸锂材料性能提升的作用机制，阐明了从晶体结构、电子结构和材料亚微米尺度微观结构等不同维度材料综合设计对于提升材料性能的重要性，为设计高电压、高容量正极材料提供了理论依据。同时也展现了多尺度、高精度的分析表征方法对于揭示材料内在物理化学过程的重要性。该工作得到的结论对于其他电池体系电极材料设计同样具有借鉴意义。相关工作得到科技部重点研发计划（2016YFB0100100）、基金委创新群体基金（51421002）和基金委优秀青年基金（51822211）的支持。

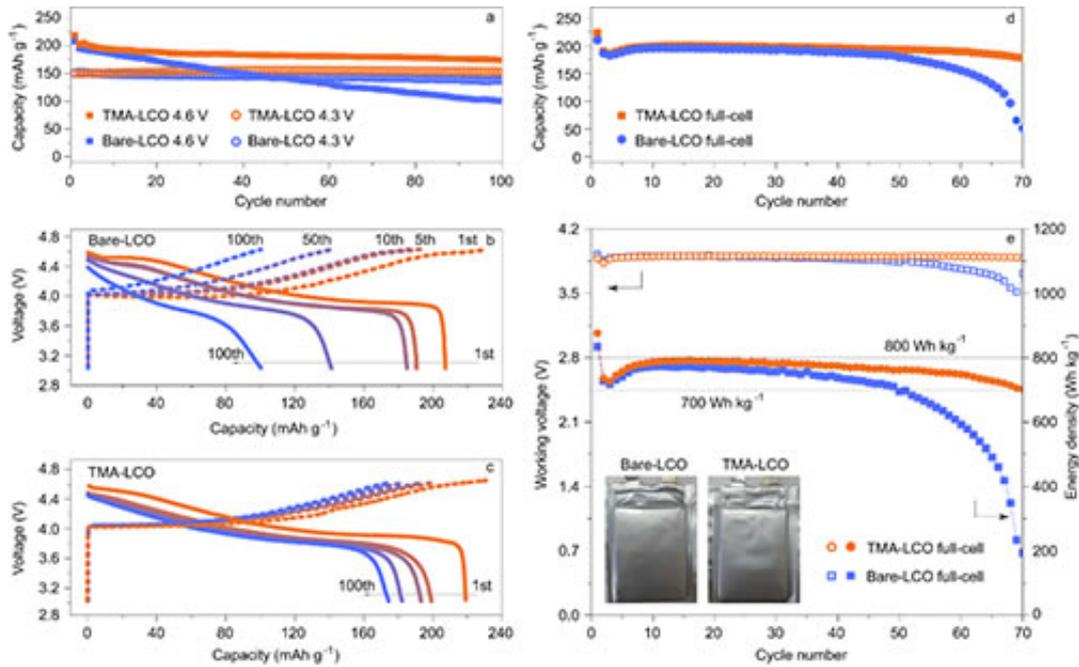


图1. Ti、Mg、Al共掺杂LiCoO₂ (TMA-LCO) 与未掺杂LiCoO₂ (Bare-LCO) 的半电池和全电池性能对比

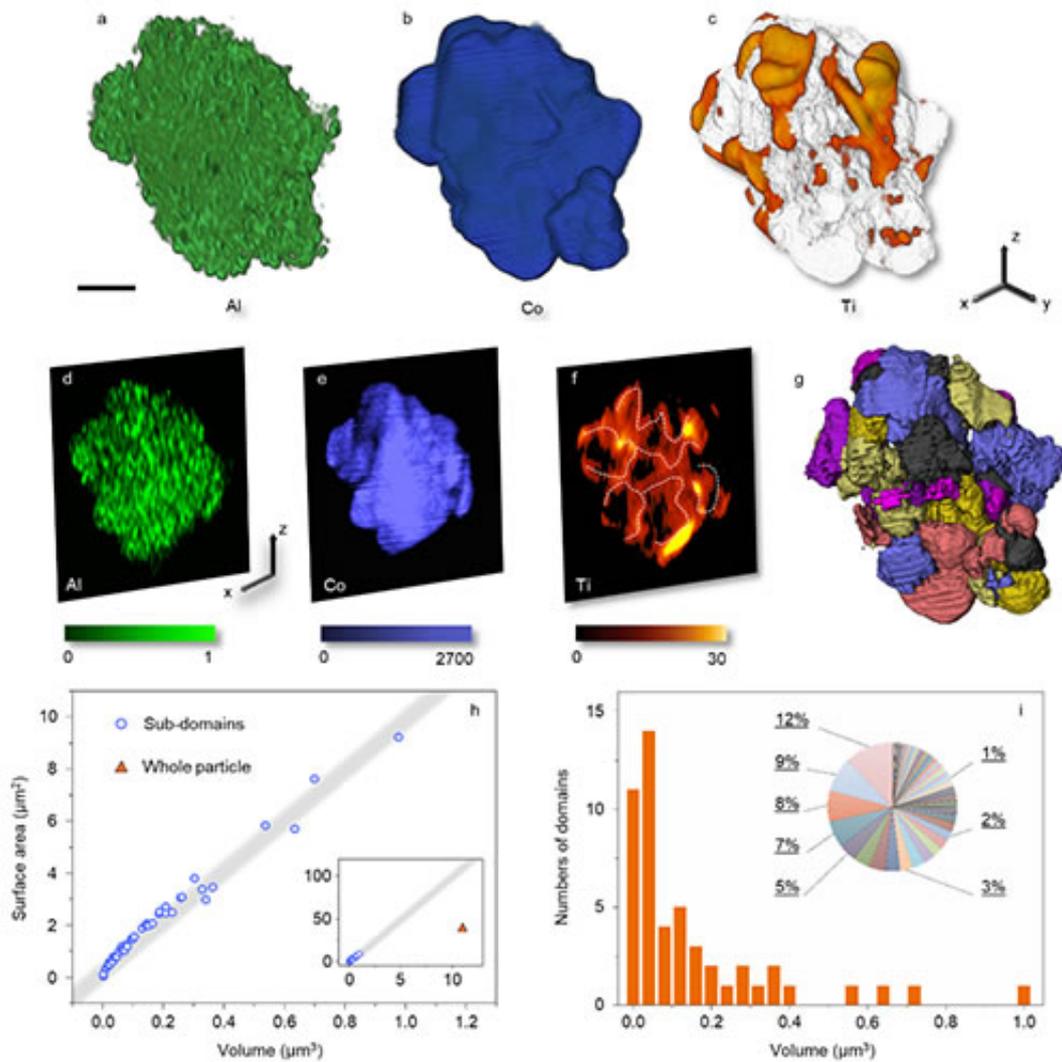


图2. 同步辐射X射线三维成像技术揭示Ti、Al和Co元素在LiCoO₂颗粒中的空间分布

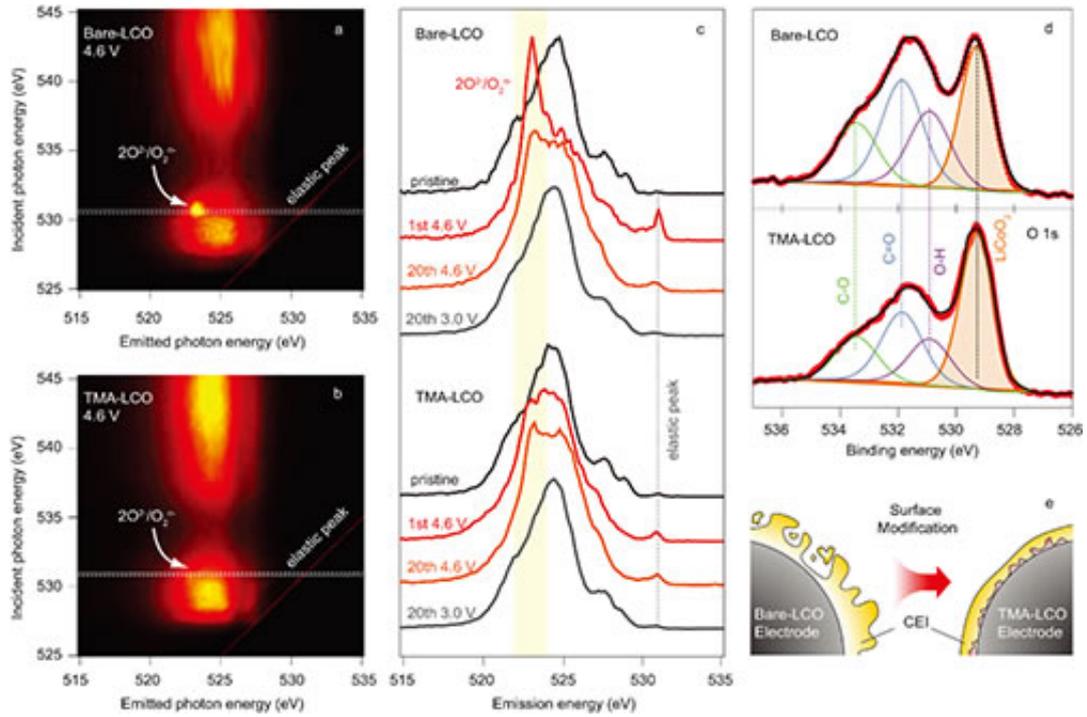


图3.

共振非弹性X射线散射 (RIXS) 结果表明Ti、Mg、Al
掺杂 $LiCoO_2$ 材料充电至高电压状态时氧离子的氧化活性被抑制，使得材料具有更稳定的表面

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/141280.html>