

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高的体积能量密度，因此钴酸锂是消费电子用锂离子电池中应用广泛的正极材料。随着消费电子产品对锂离子电池续航时间的要求不断提高，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，因此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。目前，钴酸锂电池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。然而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。

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重点实验室E01组研究人员发展了一种利用固态电解质材料 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) 包覆钴酸锂的技术。通过该技术改性的钴酸锂材料具有目前实验室所报道的最佳室温和高温电化学性能。研究团队进一步与物理所研究员谷林等合作，通过细致研究改性材料表面结构发现，在材料合成过程中，LATP与钴酸锂材料发生反应，在表面转化成具有较高结构和电化学稳定性以及优良离子和电子导电特性的均匀界面层，从而有效解决了钴酸锂材料在高电压充电过程中的表面稳定性问题。该研究结果近日以An In Situ Formed Surface Coating Layer Enabling LiCoO_2 with Stable 4.6 V High - Voltage Cycle Performances为题发表在《先进能源材料》上。

近年来，该研究团队一直专注于高电压钴酸锂材料技术开发与基础科学问题研究。前期研究表明高电压钴酸锂材料改性需要采用表面和体相改性等多种技术相结合的方法。继研究团队去年成功开发了Ti-Mg-Al痕量元素掺杂改性技术并通过多种实验方法结合揭示各掺杂元素的作用机制后 (Nature Energy, 2019, 4, 594)，最近研究团队与美国布鲁克海文国家实验室和美国斯坦福线性加速器国家实验室合作，进一步利用先进同步辐射X射线三维纳米衍射成像技术研究了Ti-Mg-Al共掺杂钴酸锂材料颗粒结构与材料在充放电过程中反应可逆性的关系。该实验技术可以观察到微米级颗粒材料内部50nm空间尺度下晶体结构缺陷及其空间分布。研究结果表明掺杂元素可以调控钴酸锂颗粒内部的缺陷及其分布，进而抑制钴酸锂材料在高电压充放电过程中导致材料电化学性能衰减的结构相变。该结果近日以Hierarchical Defect Engineering for LiCoO_2 through Low-Solubility Trace Element Doping为题发表在Cell子刊Chem上。

这些研究结果阐明了从体相结构、表面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。

相关工作得到了科学技术部重点研发计划 (2016YFB0100100)、国家自然科学基金委员会优秀青年基金 (51822211)、自然科学基金委联合基金重点项目 (U1932220) 和中科院国际伙伴计划 (GJHZ2068) 支持。

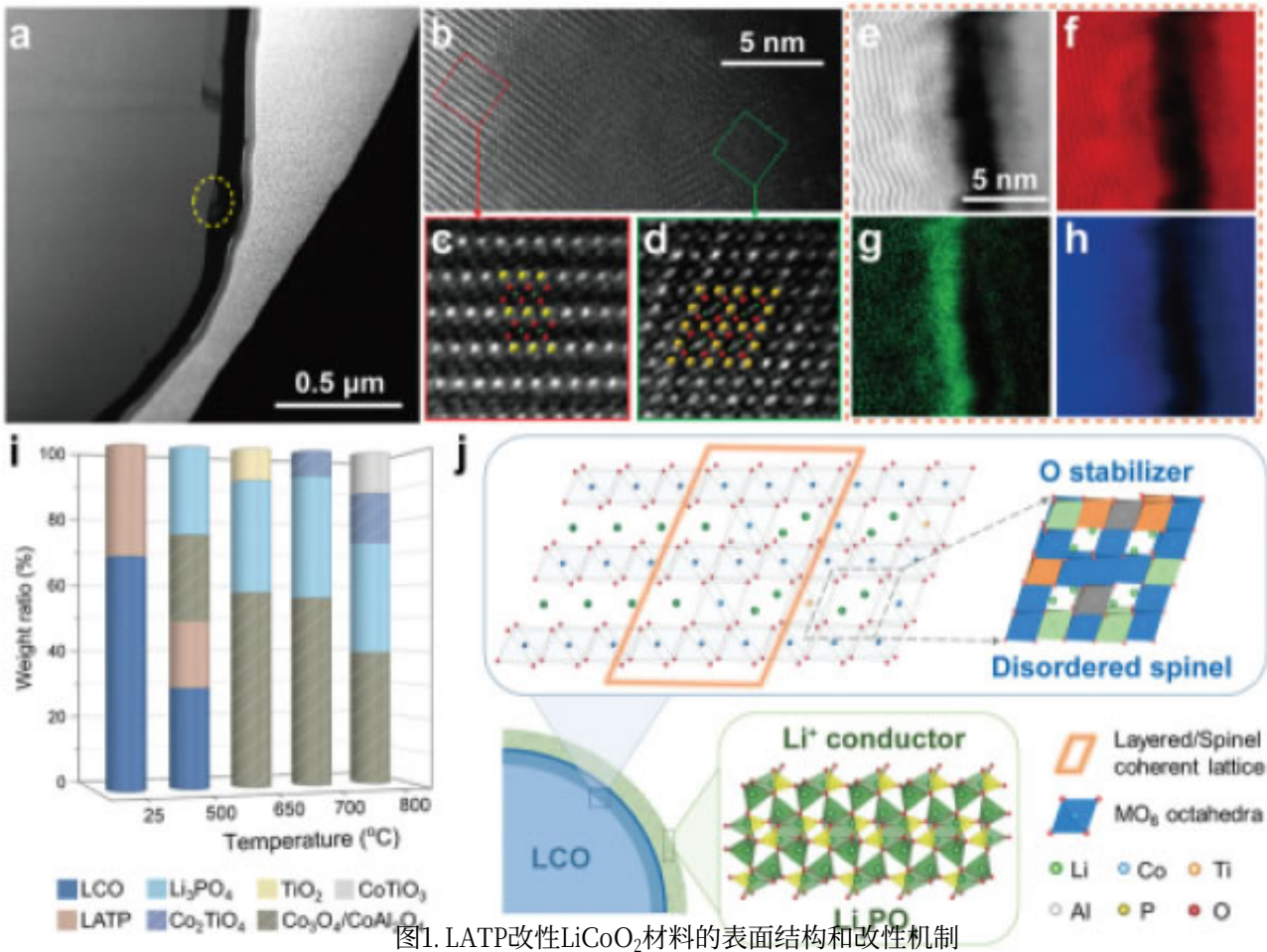


图1. LATP改性LiCoO₂材料的表面结构和改性机制

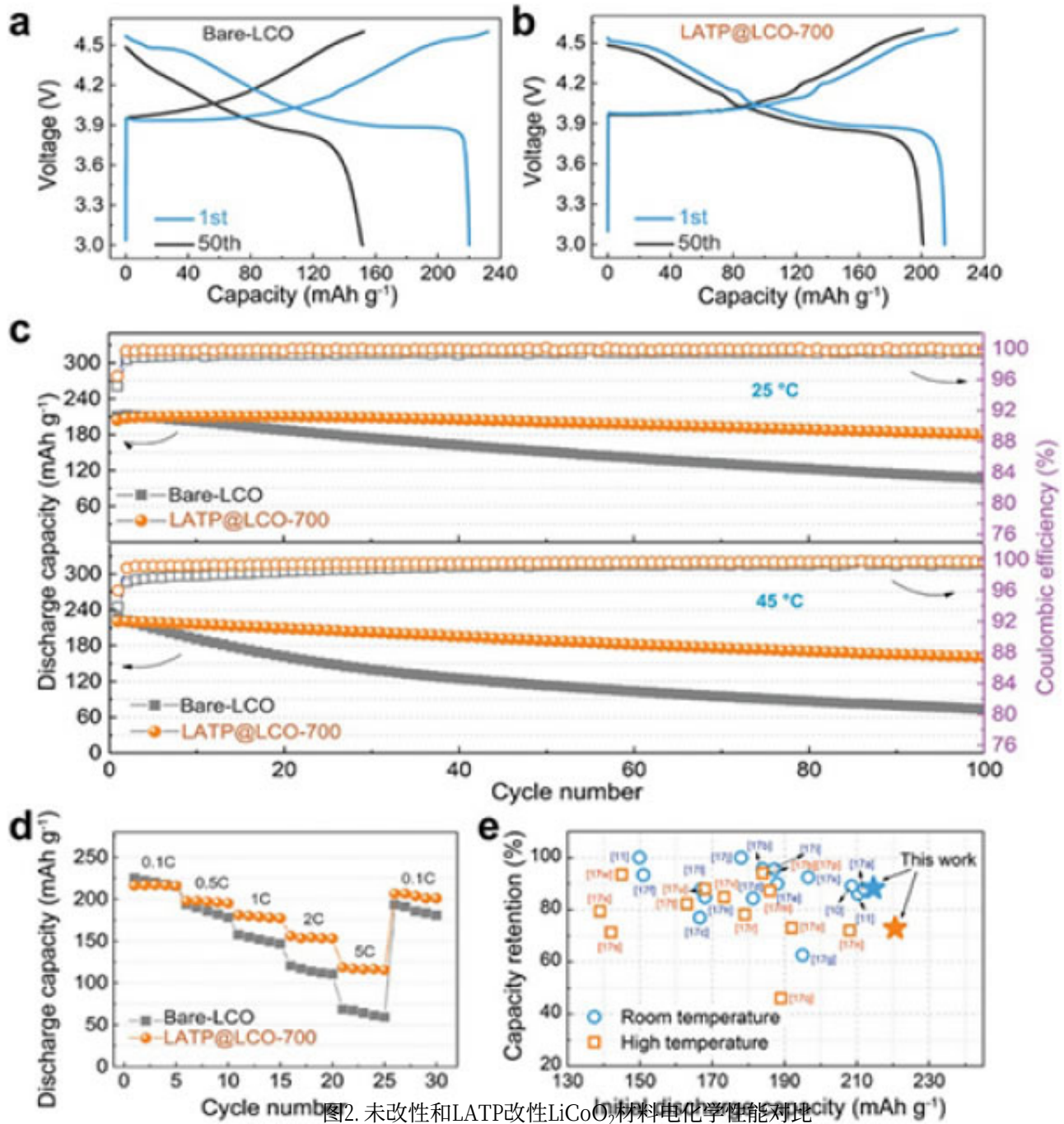


图2. 未改性和LATP改性LiCoO₂材料电化学性能对比

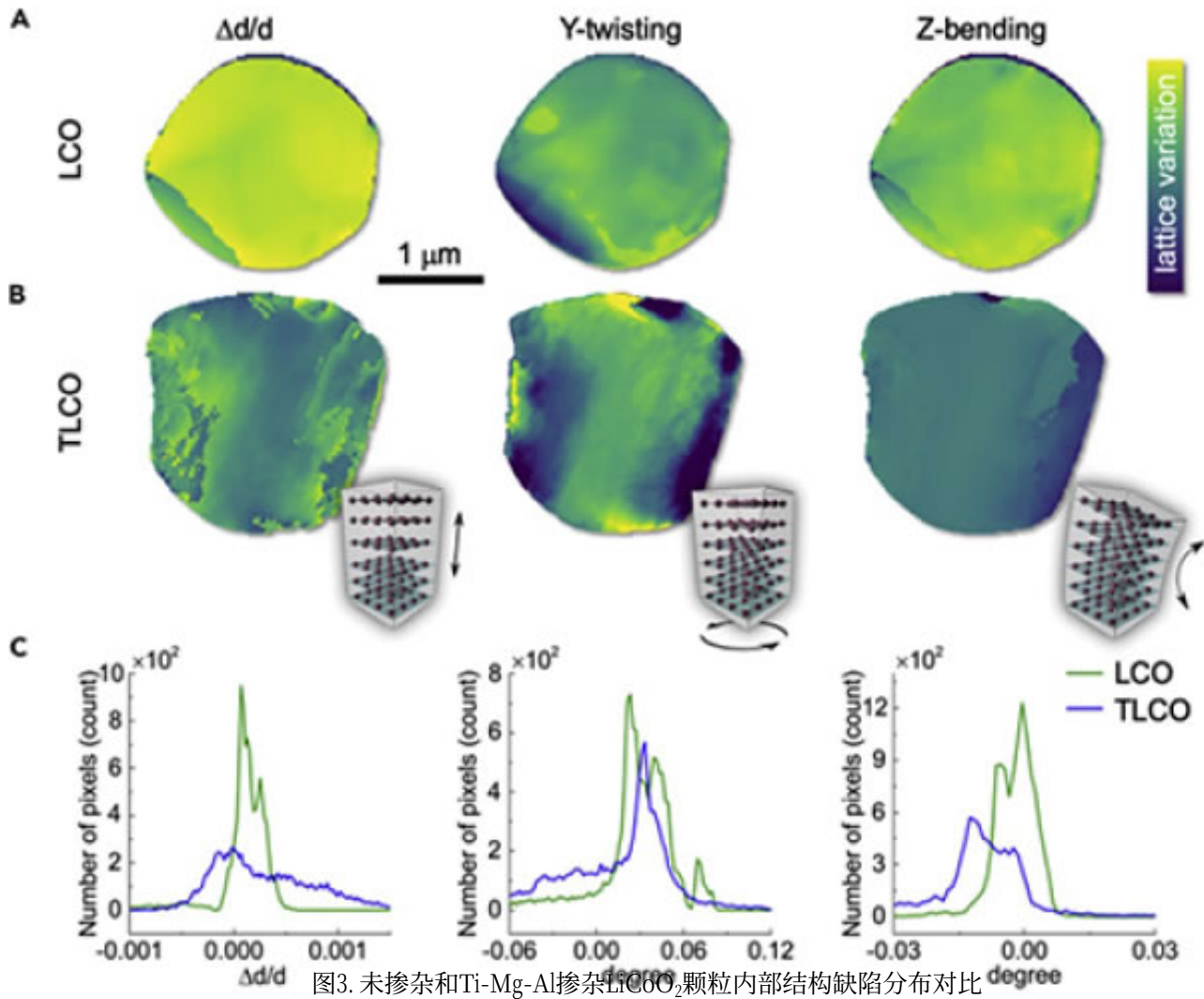


图3. 未掺杂和Ti-Mg-Al掺杂 LiCoO_2 颗粒内部结构缺陷分布对比

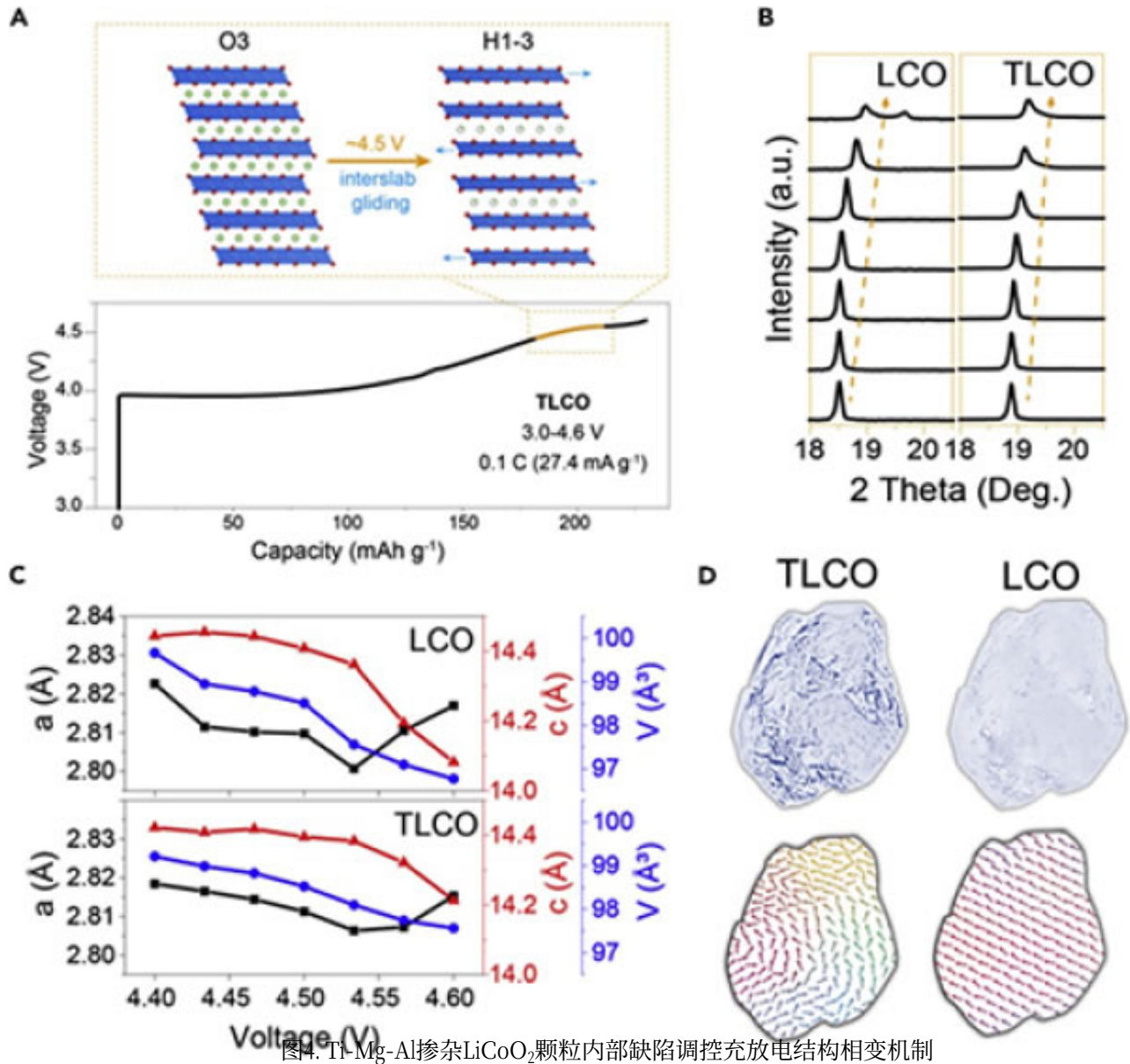


图4. Ti-Mg-Al掺杂LiCoO₂颗粒内部缺陷调控充放电结构相变机制

原文地址: <http://www.china-nengyuan.com/tech/160961.html>