

DOI: 10.13208/j.electrochem.141043

Artical ID:1006-3471(2015)02-0145-07

Cite this: *J. Electrochem.* 2015, 21(2): 145-151

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 包覆 LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 的电化学性能

蔡济钧<sup>1</sup>, 崔王君<sup>1\*</sup>, 李冰<sup>2</sup>, 余洋洋<sup>1</sup>, 赵金保<sup>1,2\*</sup>

(1. 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005; 2. 厦门大学能源学院, 福建 厦门 361102)

**摘要:** 通过共沉淀法制得类球形锂离子电池正极材料 LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>, 并用非水相共沉淀法对其进行 CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 包覆得到 LNCMO(x). 采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微术 (SEM) 和透射电子显微术 (TEM) 测试材料的结构和观察材料形貌. 结果表明, CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在材料表面形成 8 nm 均匀包覆层, 未改变主体材料的结构. 电化学性能测试表明, 1% (by mass) CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 包覆量的 LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 材料 (LNCMO(1)) 高充电电压 (3.0 ~ 4.6 V, 150 mA·g<sup>-1</sup>) 100 周期循环放电容量保持率为 93.7% (无包覆 LNCMO(0) 保持率为 74.4%); 55 °C 高温 100 周期循环容量保持率为 77% (无包覆 LNCMO(0) 保持率 17%). XRD 和电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 测试表明, CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 包覆的 LNCMO(x) 材料可有效地减缓材料中 Mn 离子在电解液的溶解, 提高材料结构稳定性和热稳定性.

**关键词:** 锂离子电池; LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>; 电化学性能; CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 包覆

中图分类号: O646

文献标识码: A

LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 材料 2001 年由 Ohzuku 等<sup>[1]</sup>首次报道并受到广泛关注. 该锂离子电池正极材料比容量高、价格低、循环性能好和热稳定较好<sup>[1-5]</sup>. 作为动力电池的正极材料之一, 为满足动力电池对更高比能量密度的要求, 可以通过提高充电电压来提高锂离子的利用率从而提高电池的能量密度. 然而, LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 材料在高充电电压下循环性能较差、倍率性能不佳以及高温下充放电容量衰减较快. 这归因于高充电电压下电极材料与电解液之间的界面反应更加剧烈, 加剧了金属离子在电解液中的溶解<sup>[6-7]</sup>, 且高温下尤为严重.

表面包覆高稳定性或者高导电性的物质可有效地改善正极材料性能<sup>[8]</sup>. Cho 等<sup>[9]</sup>报道在 LiCoO<sub>2</sub> 表面包覆 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可改善其高充电电压下的电化学性能. 其他包覆物还有 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[10]</sup>、CuO<sup>[11]</sup>、FePO<sub>4</sub><sup>[12]</sup>、C<sup>[13]</sup>、AlF<sub>3</sub><sup>[14]</sup> 及 ZrF<sub>x</sub><sup>[15]</sup> 等.

CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (俗称钴蓝) 具有优异的耐热性 (可达 1200 °C) 和耐化学性, 不易被酸碱破坏或发生化学氧化或还原<sup>[16]</sup>. 本文通过氢氧化物共沉淀制得了类球形 LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 正极材料, 而后用简单共沉淀, 在表面活性剂辅助下, 使钴和铝离子沉淀于 LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 表面, 经低温煅烧即得 CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

均匀包覆的 LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 材料, 以期改善其电化学性能和热稳定性.

## 1 实验

### 1.1 材料制备

#### 1) LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 材料

将 NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O、CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (AR) 和 MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (AR) 按 Ni:Co:Mn = 1:1:1 (by mole) 配制成 2 mol·L<sup>-1</sup> 总金属浓度的溶液, 与 4 mol·L<sup>-1</sup> 的 NaOH 溶液和一定量络合剂 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 溶液同时滴入反应釜中, 55 °C 水浴, pH ≈ 10.9, 在 N<sub>2</sub> 气氛中高速搅拌 10 h 即得到类球形 Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>(OH)<sub>2</sub> 前驱体, 将产物过滤、洗涤并置于 100 °C 烘箱中干燥. 随之将前驱体与 LiNO<sub>3</sub> (AR) 按 n<sub>Mn</sub>:n<sub>Li</sub> = 1:1.05 混合球磨, 在管式炉 300 °C 预烧 5 h, 随后升温至 850 °C 煅烧 12 h, 得类球形 LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> (LNCMO) 材料.

#### 2) CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 包覆的 LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 材料

按 n<sub>Co</sub>:n<sub>Al</sub> = 1:2 将 Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (AR) 和 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (AR) 分别溶于乙二醇, 磁力搅拌至完全溶解. 将适量十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB, AR) 溶于乙二醇中, 置于 55 °C 水浴中搅拌均匀, 再缓慢加入硝酸铝的乙二醇溶液, 搅拌 15 min 后

收稿日期: 2014-10-26, 修订日期: 2014-12-22 \* 通讯作者, Tel: (86-592)2186935, E-mail: wjcui@xmu.edu.cn, jbzha@xmu.edu.cn  
福建省自然科学基金项目 (No. 2012J05028) 资助

慢慢滴入醋酸钴的乙二醇溶液,滴入氨水调节 pH,加入适量的  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  材料,搅拌一段时间再加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{AR})$ ,  $60^\circ\text{C}$  的水浴中反应 1.5 h 形成共沉淀物. 产物经过滤、洗涤、烘干,  $300^\circ\text{C}$  煅烧 1.5 h, 最后得到  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  包覆的  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  材料.  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  的包覆量为  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  材料质量的 0.5%、1%、3%, 分别标记为 LNCMO(0.5)、LNCMO(1)、LNCMO(3), 无包覆则为 LNCM(0).

## 1.2 材料表征

使用 MiniFlex600 (Rigaku, 日本) 进行 XRD 分析:  $\text{Cu K}_\alpha$  辐射, 管电压 40 kV, 管电流 15 mA, 扫描角度  $2\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$ , 速率  $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ ; 使用扫描电子显微镜 S-4800 (Hitachi, 日本) 和透射电镜 JEM-2100 (JEOL, 日本) 对材料形貌进行观察. 使用 DSC 449 F3 (NETZSH, 德国) 示差扫描量热仪测试材料热稳定性: 扣式电池以  $70 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  电流 (3.0 ~ 4.6 V) 充放 1 周, 然后充电至 4.6 V, 在充满氩气的手套箱中拆解, 将极片浸泡于 DMC 中 8 h 后晾干. 刮下极片材料, 然后转移至密封金坩锅中, 加入一定量的电解液, 在  $35 \sim 350^\circ\text{C}$  的温度范围内进行测试, 升温速率  $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Mn 离子溶解量的检测: 将扣式电池以  $70 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  电流 (3.0 ~ 4.6 V) 充放 3 周, 然后充电至 4.6 V, 取出极片, DMC 冲洗, 按每毫克活性物质加入 0.5 mL 电解液的比例将极片浸泡于其中, 密封置于  $85^\circ\text{C}$  环境 4 h, 用 ICP-AES 测定电解液中 Mn 离子溶解量.

## 1.3 电池组装与测试

将原料、乙炔黑和 PVDF (聚偏二氟乙烯) 按照质量比 85:10:5 研磨均匀, 加入 NMP (N-甲基吡咯烷酮) 搅拌 1 h 得均匀浆料, 然后将其涂布于铝箔上烘干制得正极片, 经  $80^\circ\text{C}$  真空烘干后, 裁剪成所需尺寸. 在氩气保护的手套箱中, 与金属锂片、Celgard2400 微孔聚丙烯膜、 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6$  的 EC/DMC/DEC (体积比 1:1:1) 电解液 (国泰华荣, 张家港), 组装成 CR2016 型扣式电池. 使用 LAND 电池测试仪 (CT-2001A, 武汉) 测试电池电化学性能, 采取 CC-CV (恒流充电至 4.6 V, 然后恒压 4.6 V 充电至电流降到初始电流的 1/10, 恒流放电) 的充放电模式, 充放电区间为 3.0 ~ 4.6 V. 采用 Auto PGSTA T302N 电化学工作站进行交流阻抗测试 (EIS), 频率范围 0.01 Hz ~ 100 kHz, 振幅 10 mV.

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料结构表征

图 1 示出  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  正极材料具有典型的  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  层状化合物结构, 系属于六方晶系  $R\bar{3}m$  空间群. 谱图中 (006) 峰与 (102) 峰及 (108) 峰与 (110) 峰分裂明显, 表明材料晶型良好且为有序的二维层状结构.  $I_{003}/I_{104} > 1.2$  表明该材料阳离子的有序度较高<sup>[17]</sup>. 包覆  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  前后材料 XRD 谱图基本一致, 没有出现新的衍射峰, 表明包覆后材料的结构没有被破坏或产生杂相.

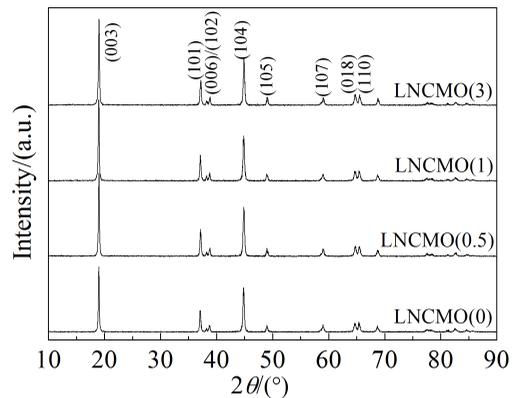


图 1 不同  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  包覆量的 LNCMO(x) 材料 XRD 谱图  
Fig. 1 XRD patterns of LNCMO(x) coated with different amounts of  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$

### 2.2 材料的形貌

图 2A 是 LNCMO(0) 的 SEM 照片, 从照片中可以看出材料是由一次纳米粒子组成的微米级颗粒, 形状为类球形, 直径约  $10 \mu\text{m}$ . 图 2B 和 2C 分别是 LNCMO(0) 和 LNCMO(1) 的表面放大照片, 包覆前材料表面光滑清晰, 而包覆后表面粗糙, 一次晶粒的晶棱、晶面模糊, 没有出现大颗粒的包覆物团聚物. 为了确定  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  在材料表面的分布, 图 2D 给出图 2C 中选框部分的 Al 元素能谱分析, Al 元素在材料表面均匀分布表明包覆均匀.

图 3 示出包覆前后材料的透射扫描电镜照片和选区元素分析图. 无包覆的材料边缘是光滑而清晰的 (A), 图 B 表明包覆物均匀地包覆于材料的表面, 且包覆层的厚度约为 8 nm, 这一结果与 SEM 表征结果相符. 从图 B 区域 1 和 2 的 EDS 谱图可以看出区域 1 (主体材料) 中主要元素为 Ni、Co、Mn (C), 而区域 2 (包覆层) 的主要元素为 Al 和 Co (D), 进一步确认了包覆层为  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . 以上结果说

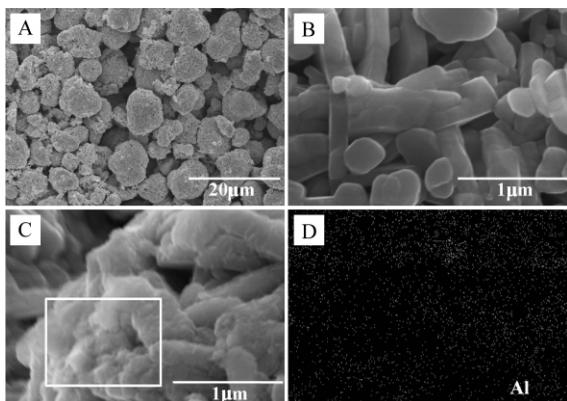


图 2 LNCMO(0)的 SEM 照片(A)与局部放大照片(B), LNCMO(1)局部放大 SEM 照片(C), C 图中选框区域 Al 元素 mapping 图(D)

Fig. 2 SEM images of LNCMO(0) (A), LNCMO(0) (B) and LNCMO(1) (C), and elemental mapping image of Al corresponding to selected region in C (D)

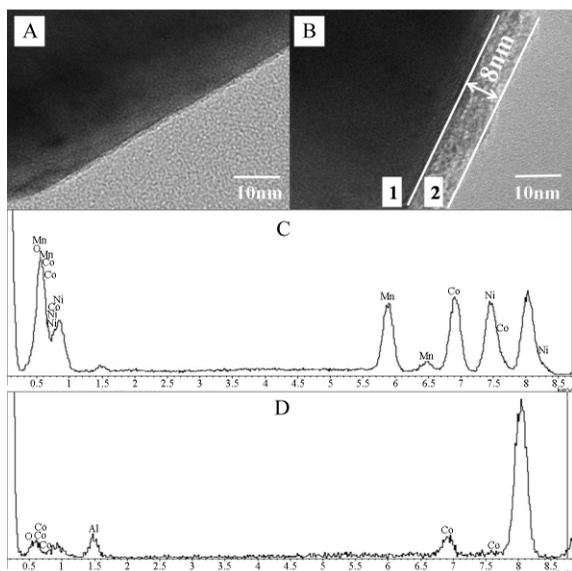


图 3 LNCMO(0)(A)与 LNCMO(1)(B)的 TEM 照片, 图 B 区域 1(C)与区域 2(D)的 EDS 谱图

Fig. 3 TEM images of LNCMO(0) (A) and LNCMO(1) (B), EDS images of the region 1 (C) and region 2 (D) in B

明采用非水相的共沉淀法包覆, 在表面活性剂 CTAB 的作用下, 可得颗粒细小的 CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 并均匀地包覆于材料表面。

### 2.3 材料充放电性能测试

图 4 给出 LNCMO(0)、LNCMO(0.5)、LNCMO(1)和 LNCMO(3)的首周放电曲线图, 充放电区间 3.0 ~ 4.6 V, 充放电电流 150 mA·g<sup>-1</sup>。从图中可以看

出包覆前后材料的放电平台基本一致, 说明包覆物并不影响 LNCMO 的材料结构。LNCMO(0)的充放电区间内首周放电比容量为 175.8 mAh·g<sup>-1</sup>, LNCMO(0.5)、LNCMO(1)和 LNCMO(3)的首周放电比容量分别为 179.5、174.7、172.6 mAh·g<sup>-1</sup>, 均与 LNCMO(0)性能差别不大。LNCMO(0.5)的首周比容量略有增大, LNCMO(1)和 LNCMO(3)的首周比容量均比 LNCMO(0)略微降低。这归因于 CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的电化学惰性, 随包覆量的增加, 可能造成一定的容量损失。

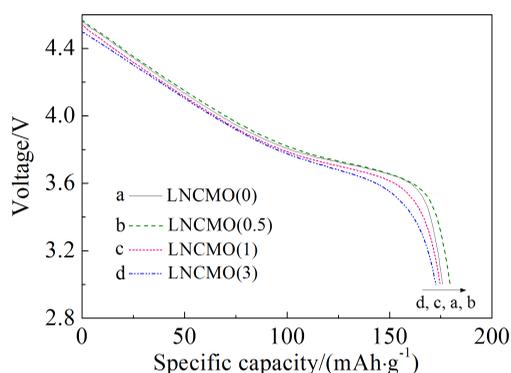


图 4 不同 CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 包覆量的 LNCMO(x)材料首周期的放电曲线图

Fig. 4 Initial discharge curves of LNCMO (x) coated with different amounts of CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

图 5 是 LNCMO(0)、LNCMO(0.5)、LNCMO(1)和 LNCMO(3)的循环寿命曲线。可以看出 LNCMO(0)比容量衰减较快, 其 100 周期循环容量保持率仅 74.4%。而 LNCMO(0.5)、LNCMO(1)和 LNCMO(3)容量保持率分别为 82.2%、93.7%和 92.2%, 其容量保持率均有明显提升。当包覆量达到 1%, 电池的循环寿命就显著改善。这是由于包覆层的存在可阻止材料与电解液直接接触, 减小界面副反应<sup>[18]</sup>。

图 6 是 LNCMO(0)、LNCMO(0.5)、LNCMO(1)和 LNCMO(3)的倍率性能曲线, 充放电区间 3.0 ~ 4.6 V, 每个倍率分别循环 5 周期。可以看到随电流的增大, LNCMO(0)放电比容量快速下降, 而包覆后的材料放电比容量都明显改善。10C 下 LNCMO(0)放电比容量仅 41 mAh·g<sup>-1</sup>, 而 LNCMO(0.5)、LNCMO(1)和 LNCMO(3)的放电比容量分别为 111.3、127.2、77.4 mAh·g<sup>-1</sup>, 其比容量大幅增大。当回至 0.5C 倍率, 各材料相对于首周期 0.5C 容量保持率

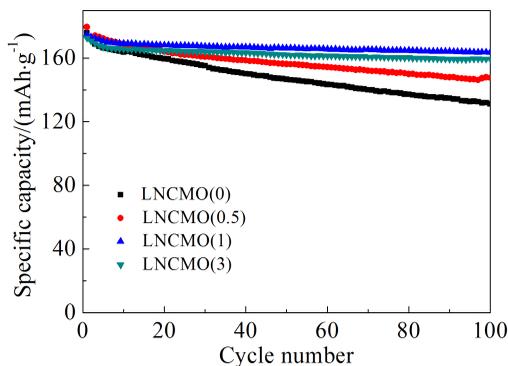


图 5 不同  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  包覆量的 LNCMO( $x$ ) 材料的循环寿命曲线

Fig. 5 Cycling performances of LNCMO( $x$ ) coated with different amounts of  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$

分别为 92.8%、91.7%、97.7%、96.0%，LNCMO(1) 倍率性能最佳。LNCMO(0) 在高倍率下离子扩散动力学的限制和材料与电解液的界面反应引起的表面破坏使容量衰减加速<sup>[19-20]</sup>， $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  包覆抑制了材料表面与电解液的界面反应，维持材料表面的结构，稳定锂离子的传输通道，故包覆后材料的倍率性能显著提高<sup>[21]</sup>。

图 7 示出 LNCMO(0) 和 LNCMO(1) 在 55 °C 高温下循环寿命曲线。结果显示，充电电压为 4.6 V 的 LNCMO(0) 在 55 °C 高温循环寿命性能极差，在 100 周期循环后容量保持率仅 17.7%，而 LNCMO(1) 的容量保持率仍达 77%。高温下电极材料与电解液反应更为剧烈，金属离子溶解更严重，其结构破坏更大，LNCMO(0) 迅速被破坏。而包覆层的存在

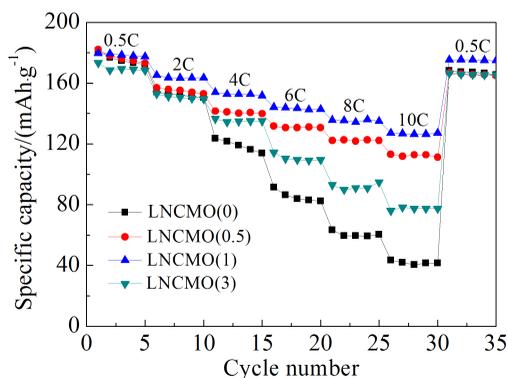


图 6 不同  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  包覆量的 LNCMO( $x$ ) 材料的倍率性能曲线

Fig. 6 Rate capability of LNCMO( $x$ ) coated with different amounts of  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$

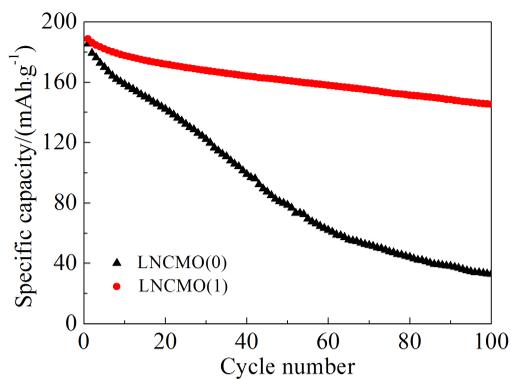


图 7 LNCMO(0) 和 LNCMO(1) 在 55 °C 下的循环寿命曲线  
Fig. 7 Cycling performances of LNCMO(0) and LNCMO(1) at 55 °C

可阻隔电极材料和电解液的直接接触，抑制了界面反应，故 LNCMO(1) 极大地改善了高温电化学性能。

图 8 给出 40 周期循环 LNCMO(0) 和 LNCMO(1) 满充电状态的 Nyquist 图及其等效电路图。其中， $R_s$  是溶液电阻； $R_1$  是界面电阻（包括 SEI 膜和电子穿过材料表面的电阻，对应图中第一个半圆部分）； $R_2$  是界面电荷转移电阻（对应图中第二个半圆）；在低频区的部分是 Warburg 阻抗，与锂离子的扩散有关<sup>[22]</sup>（拟合结果列于表 1）。40 周期循环后，LNCMO(0) 的  $R_1$  和  $R_2$  分别为 69.28  $\Omega$  和 70.99  $\Omega$ ，而 LNCMO(1) 的  $R_1$  和  $R_2$  分别为 36.14  $\Omega$  和 62.25  $\Omega$ ，均低于 LNCMO(0) 的电阻值。电极材料在充放电循环过程表面会与电解液发生界面反应，使表面电阻增加<sup>[21]</sup>。而包覆后电极材料的  $R_1$  值明显减小， $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  包覆抑制了界面反应，保护了材料

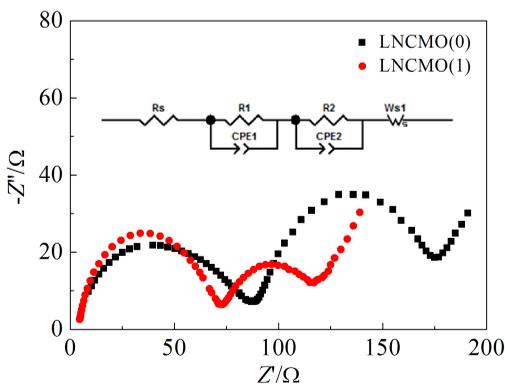


图 8 LNCMO(0) 和 LNCMO(1) 电极 40 周期循环满充电状态的 Nyquist 图

Fig. 8 Nyquist plots of LNCMO(0) and LNCMO(1) electrodes after 40th cycle

结构,故其循环性能提高.其他材料的包覆如 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 ZrO<sub>2</sub> 包覆 LiCoO<sub>2</sub><sup>[23-24]</sup>、AlPO<sub>4</sub> 包覆 LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub><sup>[25]</sup> 也曾报道类似现象.

表 1 LNCMO(0)和 LNCMO(1)电极的 EIS 拟合值

Tab. 1 The simulated data from EIS of LNCMO (0) and LNCMO(1) electrodes

Charge to 4.6 V	R <sub>s</sub> /Ω	R <sub>1</sub> /Ω	R <sub>2</sub> /Ω
LNCMO(0)	10.94	69.28	70.99
LNCMO(1)	5.24	36.14	62.25

图 9 给出 55 °C、100 周期循环后的极片放电态的 XRD 谱图.从谱图可以看出,循环后 LNCMO (1) 的衍射峰依然尖锐清晰,层状材料的特征峰(006)峰与(102)峰及(108)峰与(110)峰分裂依然明显,而 LNCMO(0)的衍射峰变弱、层状特征峰变得模糊.说明包覆后的材料结构保持较好,CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 包覆层的存在可有效地保护材料结构.表 2 给出包覆前后的材料在电解液中 Mn 溶解量的测试结果(4.6 V 满充电状态 85 °C 保持 4 h).LNCMO(0)的 Mn 溶解量为 0.47 μg·mL<sup>-1</sup>,而 LNCMO(1)的 Mn 溶解量仅为 0.23 μg·mL<sup>-1</sup>,证实了 CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 包覆可以减缓 Mn 溶解,减小材料结构的被破坏程度.

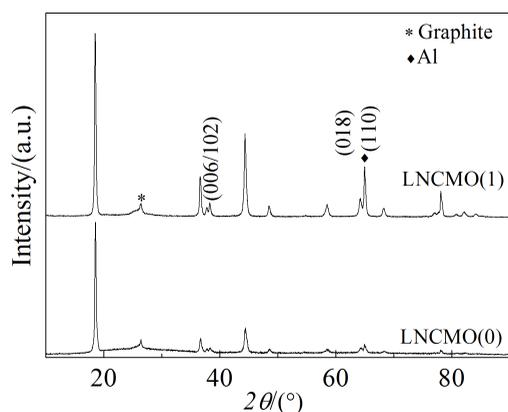


图 9 LNCMO(0)和 LNCMO(1)55 °C 下 100 周期循环放电态的 XRD 谱图

Fig. 9 XRD patterns of LNCMO(0) and LNCMO(1) after 100 cycles at 55 °C

LNCMO(0)和 LNCMO(1)示差扫描量热法(DSC)分析结果如图 10 所示.图中第一个放热峰是材料表面催化氧化溶剂的放热峰,第二个是材

表 2 CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 包覆前后材料金属 Mn 溶解量

Tab. 2 The concentration of Mn ions in the electrolyte after storing the two electrodes at 85 °C for 4 h

	LNCMO(0)	LNCMO(1)
Mn/(μg·mL <sup>-1</sup> )	0.47	0.23

料释放的氧气氧化电解液的放热峰<sup>[26]</sup>.LNCMO(0)第一个峰面积为 437.3 J·g<sup>-1</sup>,而 LNCMO(1)的第一个峰面积仅 34.2 J·g<sup>-1</sup>,同时峰位置也从 269.8 °C 向高温一侧推移至 289.2 °C,说明包覆层可以阻止材料与电解液接触,其覆盖于材料表面的活性位点,因此抑制了溶剂的氧化放热,有望大幅度提高电池的安全性.而尽管第二个放热峰的放热量没有减小,其放热反应温度仍从 304.9 °C 高温一侧推移至 309 °C,包覆 CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 极大地提高材料的热稳定性.

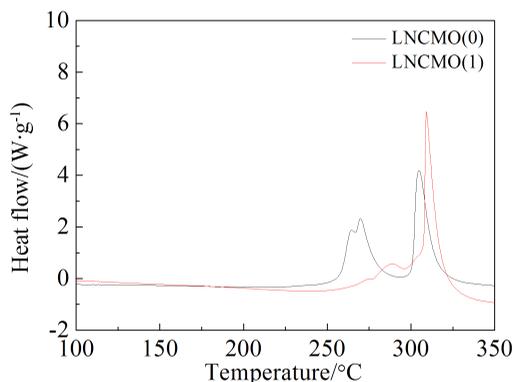


图 10 LNCMO(0)和 LNCMO(1)的 DSC 曲线

Fig. 10 DSC curves of LNCMO(0) and LNCMO(1)

### 3 结论

采用氢氧化物共沉淀法合成了类球形 LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 正极材料并用 CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 将其包覆.该材料具有层状 α-NaFeO<sub>2</sub> 结构,非水相共沉淀法包覆,可以得到纳米级 CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,且均匀地包覆于材料表面.包覆层可有效地抑制 Mn 的溶解,保护材料结构.当包覆量达到 1%(by mass)时电池循环就极其明显地改善,在充放电区间 3.0 ~ 4.6 V,电流 150 mA·g<sup>-1</sup> 的条件下,首周放电比容量为 174.7 mAh·g<sup>-1</sup>,100 周期循环容量保持率为 93.7%.LNCMO(0)100 周期循环保持率为 74.4%.55 °C 下 100 周期循环 LNCMO(1)容量保持率达 77%(LNCMO(0)为 17.7%).LNCMO(1)的倍率性能和

热稳定性都得到明显提高。

### 参考文献(References):

- [1] Ohzuku T, Makimura Y. Layered lithium insertion material of  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  for lithium-ion batteries[J]. Chemistry Letters, 2001, 30(7): 642-643.
- [2] Guo R, Shi P F, Cheng X Q, et al. Synthesis and characterization of carbon-coated  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  cathode material prepared by polyvinyl alcohol pyrolysis route[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 473(1/2): 53-59.
- [3] Shaju K M, Bruce P G. Macroporous  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ : A high-power and high-energy cathode for rechargeable lithium batteries[J]. Advanced Materials, 2006, 18(17): 2330-2334.
- [4] Zheng J, Chen J J, Jia X. Electrochemical performance of the  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  in aqueous electrolyte[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2010, 157(6): 702-706.
- [5] Sun Y K, Lee B R, Noh H J, et al. A novel concentration-gradient  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.10}]\text{O}_2$  cathode material for high-energy lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(27): 10108-10112.
- [6] Wu F, Wang M, Su Y F, et al. Effect of  $\text{TiO}_2$ -coating on the electrochemical performances of  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ [J]. Journal of Power Sources, 2009, 191(2): 628-632.
- [7] Huang C H, Huang K L, Liu S Q, et al. Storage behavior of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ /artificial graphite Li-ion cells[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(21): 4783-4788.
- [8] Li C, Zhang H P, Fu L J, et al. Cathode materials modified by surface coating for lithium ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(19): 3872-3883.
- [9] Cho J, Kim Y J, Park B. Novel  $\text{LiCoO}_2$  cathode material with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating for a Li ion cell[J]. Chemistry of Materials, 2000, 12(12): 3788-3791.
- [10] Han Z H, Yu J P, Zhan H, et al.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -modified  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  material with enhanced thermal safety and electrochemical property[J]. Journal of Power Sources, 2014, 254: 106-111.
- [11] Wang J(王静), Lin W Q(林伟庆), Wu B H(吴比赫), et al. CuO-modified  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathode materials for lithium ion batteries[J]. Scientia Sinica Chimica(中国科学:化学), 2014, 44(8): 1332-1339.
- [12] Liu X Z, Li H Q, Yoo E, et al. Fabrication of  $\text{FePO}_4$  layer coated  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ : Towards high-performance cathode materials for lithium ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2012, 83: 253-258.
- [13] Lin B, Wen Z, Wang X, et al. Preparation and characterization of carbon-coated  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  cathode material for lithium-ion batteries[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2010, 14(10): 1807-1811.
- [14] Myung S T, Lee K S, Yoon C S, et al. Effect of  $\text{AlF}_3$  coating on thermal behavior of chemically delithiated  $\text{Li}_{0.35}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(10): 4710-4718.
- [15] Yun S H, Park K S, Park Y J. The electrochemical property of  $\text{ZrF}_4$ -coated  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  cathode material[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(18): 6108-6115.
- [16] Tan J R(谭俊茹), Han Y F(韩云芳), Hou W X(侯文祥), et al. Studies on properties of cobalt blue pigment and reaction kinetics in the liquid phase preparation[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报), 2001, 29(6): 541-545.
- [17] Shaju K M, Subba G V, Chowdari B V R. Performance of layered  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  as cathode for Li-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2002, 48(2): 145-151.
- [18] Liu X Z, He P, Li H Q, et al. Improvement of electrochemical properties of  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  by coating with  $\text{V}_2\text{O}_5$  layer[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 552(1): 76-82.
- [19] Li J G, Wang L, Zhang Q, et al. Electrochemical performance of  $\text{SrF}_2$ -coated  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  cathode materials for Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2009, 190(1): 149-153.
- [20] Shi S J, Tu J P, Tang Y Y, et al. Enhanced electrochemical performance of LiF-modified  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  cathode materials for Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2013, 225: 338-346.
- [21] Kim Y, Kim H S, Martin S W. Synthesis and electrochemical characteristics of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -coated  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  cathode materials for lithium ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2006, 52(3): 1316-1322.
- [22] Riley L A, Atta A V, Cavanagh A S, et al. Electrochemical effects of ALD surface modification on combustion synthesized  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  as a layered-cathode material[J]. Journal of Power Source, 2011, 196(6): 3317-3324.
- [23] Cho J, Kim Y J, Kim T J, et al. Zero-strain intercalation cathode for rechargeable Li-ion cell [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2001, 40(18): 3367-3369.
- [24] Chen Z H, Dahn J R. Effect of a  $\text{ZrO}_2$  coating on the structure and electrochemistry of  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  when cycled to 4.5 V[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2002, 5(10): A213-A216.
- [25] Tan K S, Reddy M V, Subba R, et al. Effect of  $\text{AlPO}_4$ -coating on cathodic behavior of  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ [J]. Journal of Power Source, 2005, 141(1): 129-142.
- [26] Baba Y, Okada S, Yamamaki J I. Thermal stability of  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  cathode for lithium ion battery[J]. Solid State Ionics, 2002, 148(3): 311-316.

## Electrochemical Performance of $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ -Coated $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

CAI Ji-jun<sup>1</sup>, CUI Wang-jun<sup>1\*</sup>, LI Bing<sup>2</sup>, YU Yang-yang<sup>1</sup>, ZHAO Jin-bao<sup>1,2\*</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China;

2. College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

**Abstract:** A method to improve the electrochemical performance of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  for high voltage lithium-ion battery by  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  coating was present in this work. The effects of  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  coatings on the structure and electrochemical properties of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  were investigated in detail. The results show that  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  forms a thin layer of 8 nm on the surface of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  without destroying the structure of the core material. The  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ -coated  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  possesses better rate capability and cycle performance than the uncoated sample. The excellent cycling performance can be obtained even with 1% (by mass)  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  coating, for example, the capacity retentions at the 100th cycle increase from 74.4% to 93.7% at room temperature, and 17.7% to 77% at 55 °C, respectively. It was also confirmed that the  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  coating could depress Mn ions dissolving into the electrolyte, and could lead to the enhancement in the structural stability and the thermal stability of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ , suggesting that the  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  coating is an efficient way to improve the electrochemical performance of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ .

**Key words:** lithium-ion battery;  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ; electrochemical performance;  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  coating