

高电压 LiCoO_2 锂电池正极材料的改性研究进展

林 春, 陈 越, 林洪斌, 李志宣, 潘汉殿, 黄志高

(福建师范大学 物理与能源学院 福建省量子调控与新能源材料重点实验室,
福建省先进高场超导材料与工程创新协同中心, 福建 福州 350117)

摘 要: 钴酸锂(LiCoO_2 , 简称 LCO)是应用最广泛的 3C 数码产品储能正极材料之一, 开发高电压 LCO 正极材料能进一步提高其能量密度和电池续航能力, 是未来便携式储能设备的发展趋势。在众多材料改性方法中, 体相掺杂和表面修饰作为改善高电压 LCO 性能最有效的手段, 具有极高的学术和应用价值。本文通过介绍用于 LCO 正极材料体相掺杂以及表面修饰的常用材料、制备方法以及改性机制、协同效应, 总结高电压 LCO 的研究进展, 并指出当前研究存在的问题以及未来的发展趋势。

关键词: 高电压 LiCoO_2 ; 体相掺杂; 表面修饰

中图分类号: TM911

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)04-1492-13

1979 年, Goodenough^[1]及其合作者最早报道了层状 LiCoO_2 作为可逆脱嵌的锂电池正极材料, 并受到了广泛的关注。1990 年, 索尼公司以 LiCoO_2 /石墨为电极^[2]开发了第 1 代商业化锂离子电池, 此后锂离子电池便主导了便携电子设备市场。随着便携电子产品的快速发展, 人们对于更轻、更薄产品的需求, 对于电池续航能力的要求越来越高, 因此开发兼具高能量密度、高工作电压、高稳定性的锂离子电池至关重要^[3-5]。在过去几十年的大量研究中, 相当多的电极材料成功地实现商业化。如图 1a^[6]所示, 在众多的材料中, 最早商业化的 LiCoO_2 电极在高电压下具有优越的

能量密度, 在当前市场中具有较强的竞争力。因此在可预见的未来, LiCoO_2 仍然会是锂离子电池正极材料的主流。

LiCoO_2 作为锂离子电池中应用最广泛的正极材料之一, 具有易于合成、初始库仑效率高、稳定的充放电电压、出色的循环性能等特性。如图 1b^[7]所示, LiCoO_2 的结构属于 $R\bar{3}m$ 空间群($\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状结构), 锂原子在 3a 位置, 钴原子在 3b 位置, 氧原子处于 6c 位。 LiCoO_2 具有 274 mAh/g 的理论比容量, 但是实际使用时的充电截止电压为 4.2 V, 实际可逆比容量仅为 140 mAh/g, 充电脱锂过程仅有 50%的锂离子

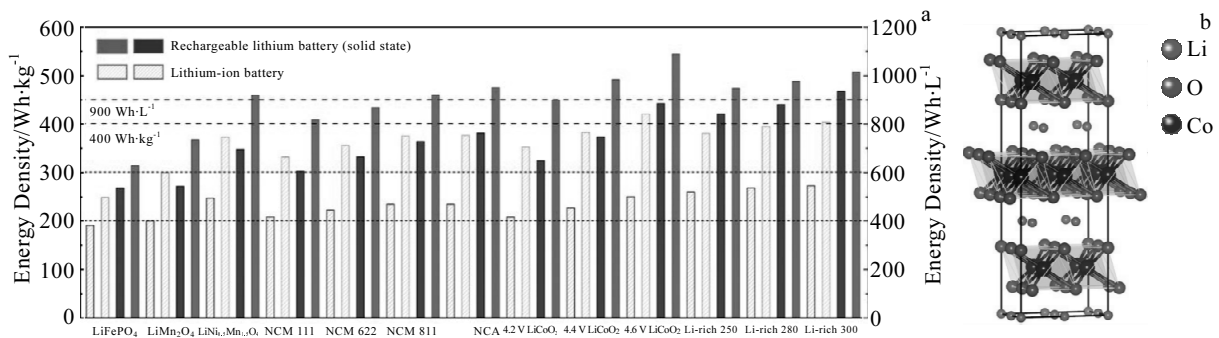


图 1 不同正极材料组装的锂离子电池及固态锂电池的能量密度; LiCoO_2 晶体结构示意图

Fig.1 Energy density of Li-ion battery and solid state lithium battery with various typical cathode materials (a)^[6]; schematic view of the crystal structures of LiCoO_2 (b)^[7]

收稿日期: 2020-05-29

基金项目: 国家自然科学基金(61574037)

作者简介: 林 春, 男, 1996 年生, 硕士生, 福建师范大学物理与能源学院, 福建 福州 350117, 电话: 0591-22867577, E-mail: 690669544@qq.com

脱出。通过增加充电截止电压可以脱出更多的锂离子,从而进一步增加 LiCoO₂ 的容量。例如当充电截止电压为 4.45 V 时,其实际放电容量可达 173 mAh/g; 4.5 V 时,可达到 185 mAh/g; 4.6 V 时,甚至高达 220 mAh/g。然而,当锂离子脱嵌高于 50% 时, LiCoO₂ 的晶体结构变得不稳定,将发生不可逆的结构相变,导致循环效率和容量的迅速下降。同时,材料的表界面化学稳定性问题在高电压下会被进一步放大, LiCoO₂ 与电解质之间的界面也会发生一系列的副反应,导致元素不可逆的溶解。所有的这些因素都将导致 LiCoO₂ 电极在高电压下的性能严重下降。

为了解决上述的问题,研究人员采取了许多策略来提高 LiCoO₂ 在高压下的性能和稳定性。在各种方法中,体相掺杂和表面修饰是改善 LiCoO₂ 高电压下的电化学性能最有效的 2 个途径。例如研究人员通过 Mg^[8-11]、Al^[12-14]、Ni^[15]、Zr^[16,17]、Ti^[18-20]、Ga^[21] 等体相掺杂,来稳定 LiCoO₂ 在高电压下的晶体结构,从而提高其电化学性能;通过 MgO^[22,23]、Al₂O₃^[25-28]、TiO₂^[29-31] 和 ZnO^[32-35] 等表面修饰来抑制 LiCoO₂ 电极与电解质界面之间的副反应,达到改善高电压下电化学性能的目的。本文综述了通过不同的材料和方法来掺杂和表面修饰 LiCoO₂ 材料从而优化其高电压下的电化学性能,并分析不同元素的协同效应和复合机理,展望了高电压 LiCoO₂ 作为锂离子电池电极材料未来可能的研究方向。

1 体相掺杂

众所周知,掺杂是提高 LiCoO₂ 电极容量、电化学性能和稳定性的有效方法,不同价态元素的掺杂,导致材料产生丰富的电子结构,对提升电化学性能有着不同的效果^[17]。同时,近年来,高压钴酸锂掺杂改性研究聚焦于通过多元素体相掺杂的协同效应来提升材料高电压下的结构稳定性。以下将先分类介绍不同价态的单元素掺杂的改性研究,然后介绍基于协同提升机理的多元素掺杂。

1.1 单元素掺杂

1.1.1 二价离子

在 LiCoO₂ 中常见的二价离子的掺杂元素有 Mg²⁺、Ca²⁺、Ba²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Sr²⁺ 等。Mg 是一种无毒、廉价的元素, Wang 等人^[11] 采用固相法,将 Co₃O₄、Li₂CO₃、MgO 以 1:1.04:0.05 的比例混合,在空气中 950 °C 下煅烧 16 h,得到 Mg 掺杂的 LiCoO₂ (下文简称 LCMO)。当测试的截止电压为 4.5 V 时,在 1 C (1 C = 155 mAh/g) 和 0.1 C 的倍率下, LCMO 的首次放电容量分别对应 167 和 180 mAh/g。如图 2a 所示,测试

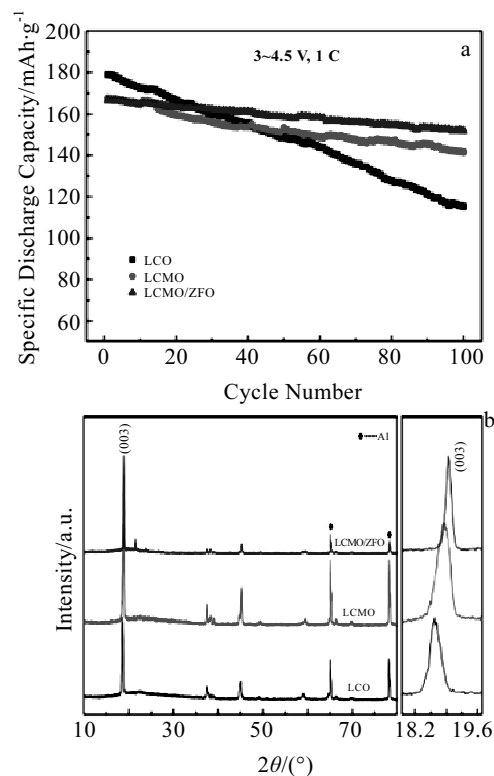


图 2 LCO、LCMO 和 LCMO/ZFO 样品在 3.0~4.5 V、1 C 下的循环性能; LCO、LCMO 和 LCMO/ZFO 电极在 3.0~4.5 V 电压范围内 100 次循环后的 XRD 图谱

Fig.2 Cycling performance of LCO, LCMO and LCMO/ZFO samples at 1 C in the voltage range of 3.0~4.5 V (a); XRD patterns of LCO, LCMO and LCMO/ZFO electrodes after 100 cycles between 3.0 and 4.5 V (b)^[11]

电压范围在 3~4.5 V, 电流倍率 1 C 的情况下, LCMO 首次放电容量相比 LiCoO₂ 有所下降, 但是 LCMO 的 100 次的循环容量保持率为 84.5%, 远远高于未掺杂 LiCoO₂ 的 64.4%。将循环后的电极拆解, 并进行 XRD 测试, 结果如图 2b 所示: 未掺杂 LiCoO₂ 的 (003) 衍射峰相对于标准卡片偏移最多, 表明循环后材料结构损伤严重; 相比之下, LCMO 的衍射峰偏移较少, 说明 Mg 的掺杂能通过稳定层状结构, 提升了 LiCoO₂ 在高压下的循环性能。

Zn²⁺ 是另外一种常见的掺杂元素, Valanarasu 等人^[36] 将一定量的 LiOH·H₂O、Co(NO₃)₂·6H₂O、(CH₃COO)₂Zn·H₂O 溶液混合在淀粉溶液中, 将混合后的溶液在 80 °C 条件下持续搅拌蒸发 6 h, 形成粉色的聚合树脂, 干燥后 800 °C 下热处理 12 h, 得到不同 Zn 掺杂量的 LiCoO₂。如图 3a, 3b, Zn²⁺ 掺杂浓度为 3 mol% 时, 在 3~4.5 V 的电压范围, 0.1 C 电流倍率下, 首次放电容量高达 189 mAh/g, 且循环 30 次的容量保

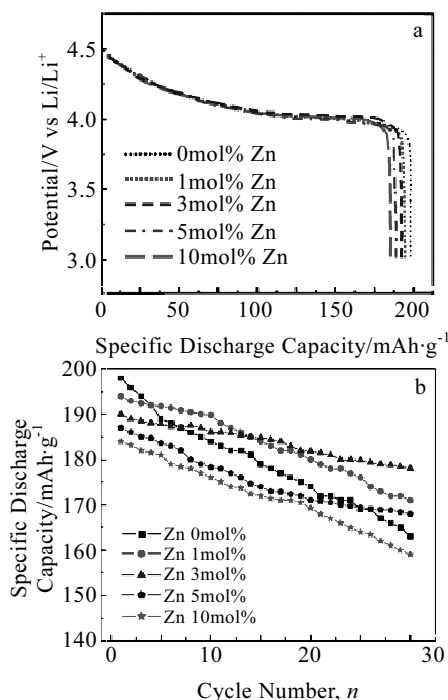


图3 Zn 掺杂 LiCoO₂ 的典型初始放电曲线及其放电比容量与循环次数关系图

Fig.3 Typical initial discharge curves (a) and plots of specific discharge capacity vs cycle number of Zn doped LiCoO₂ powders (b)^[36]

持率高达 93.7%，优于其他浓度的 Zn 的掺杂，而未掺杂的 LiCoO₂ 容量保持率仅为 82.3%。这是因为 Zn²⁺ 掺杂能够有效地提高电导率，且 Zn²⁺ 的离子半径大于 Co³⁺ 的离子半径，通过掺杂有利于 Li⁺ 的扩散。不仅如此，位于电极表面的掺杂离子可能和 Co⁴⁺ 形成固溶体，这个固溶体作为中间层能够减少 Co⁴⁺ 的溶解，从而提高高压性能。而过量的 Zn²⁺ 的掺杂则会形成 ZnO 杂质相，影响电极的性能。

除了上述元素之外，还有许多研究关注 Ca²⁺、Ba²⁺、Cu²⁺、Sr²⁺ 等元素的掺杂。Sathiyamoorthi 等人^[37] 通过低温固相反应混合 LiNO₃、Co(NO₃)₂、Ca(NO₃)₂ 以及 Ba(NO₃)₂，在空气中 150 °C 加热 2 h，获得前驱体材料并粉碎，后在 600 °C 下煅烧 8 h，得到 LiCo_{0.8}M_{0.2}O₂ (M=Ca, Ba)。电化学测量结果表明，在 3~4.5 V，0.1 mA/cm² 的条件下，Ca 掺杂 LiCoO₂ 首次放电容量达 183.5 mAh/g，25 次循环容量保持率 97.3%。Ba 掺杂 LiCoO₂ 首次放电容量 170 mAh/g，25 次循环容量保持率 96.5%。二者相比于未掺杂 LiCoO₂ (容量保持率为 77.5%) 性能有了较大的提升。Zou 等人^[38] 将一定量的 Co₃O₄、Li₂CO₃、Cu(NO₃)₃ 混合后，通过固相法烧结，

得到 LiCu_{0.05}Co_{0.95}O₂。在 4.5 V 时，其首次的放电容量为 190 mAh/g，首次不可逆容量仅为 15 mAh/g，并且具有比较好的循环性能。Valanarasu 等人^[39] 用淀粉助燃合成了掺 Sr 的 LiCoO₂ 粉末，掺杂 1%、3%、5%、10% 的 Sr²⁺ 的 LiCoO₂ 的首次放电容量分别为 199、193、189、184 mAh/g，掺杂量 5% 的 LiCoO₂ 表现出最佳的循环性能。研究认为，由于晶格内 Sr 具有高度的流动性，在 Li⁺ 插层-脱插层过程中，Sr 可能会向 LiCoO₂ 表面移动并形成一层保护层。因为有了这层保护层，在一定程度上阻止了 Co⁴⁺ 在酸性电解质中的溶解，并稳定晶体的层状结构。

1.1.2 三价离子

许多研究还报道了 Al³⁺、La³⁺ 和 Ga³⁺ 等三价离子的掺杂。Xie 等人^[4] 制备了 Al 掺杂的 LiCoO₂。如图 4a，实验发现，当电流倍率 0.1 C，截止电压为 4.7 V 时，LCO-16A 的首次放电容量 200 mAh/g，110 次循环容量保持率高达 81%。研究发现，在 MO₂ 层中的 Al³⁺ 的极化效应容易改变结构，使得 c 轴的层间距变大，而阳离子尺寸的减小会使整个结构缩小，Al 的掺杂起到稳定结构的作用，改善电池在高电压下的循环性能。Farid 等人^[40] 采用溶胶凝胶自燃法合成了 LiCo_{1-x}La_xO₂ (x=0.0, 0.04, 0.08, 0.12, 0.16, 0.20)。电化学测量结果如图 4b, 4c 所示。当截止电压为 4.3 V 时，在不同倍率下，4% 的镧掺杂的 LiCoO₂ 的放电容量均优于未掺杂的 LiCoO₂，库仑效率保持在约 99.6%。而 Tong 等人^[41] 用溶胶凝胶法合成了 LiCo_{0.975}Ga_{0.025}O₂，电化学测量结果如图 4d 所示，在 0.2 C，2.8~4.5 V 的测试条件下 LiCo_{0.975}Ga_{0.025}O₂ 在 50 次的循环后，容量衰减仅为 12.1%，优于纯的 LiCoO₂ 的 56.3%。进一步，通过图 4e 和 4f 分析了晶格参数随锂含量的变化情况，发现纯的 Li_xCoO₂ 的 c 参数变化 (Δc=0.015 nm) 明显大于掺杂 Li_xCo_{0.975}Ga_{0.025}O₂ (Δc=0.004 nm)。这说明 Ga³⁺ 掺杂可以抑制循环过程中晶格的膨胀，即晶格在 c 轴上的拉伸减少了，使 LiCo_{0.975}Ga_{0.025}O₂ 比未掺杂的 LiCoO₂ 能够在更宽的电位范围内使用，从而改善高压性能。

1.1.3 四价离子

一些研究人员还利用四价离子掺杂来改善 LiCoO₂ 的性能。Wu 等人^[17] 采用固相法，合成了 Li_{1-x}Zr_xCoO₂。实验测得在 3~4.3 V，1% Zr⁴⁺ 掺杂的 LiCoO₂ 在 0.2、1、3、5、10 C 倍率下的放电容量分别为 143、145、138、128、109 mAh/g，其放电容量优于纯相的 LiCoO₂。作者^[17] 认为，使用高价态元素掺杂，能够增强材料的活化能，提高材料的稳定性。与掺杂低价元素相比，掺杂高价元素更有效地降低了锂离子在电极和电解质界面的电阻，加快了在界面处的离子扩散及电荷转移过程，从

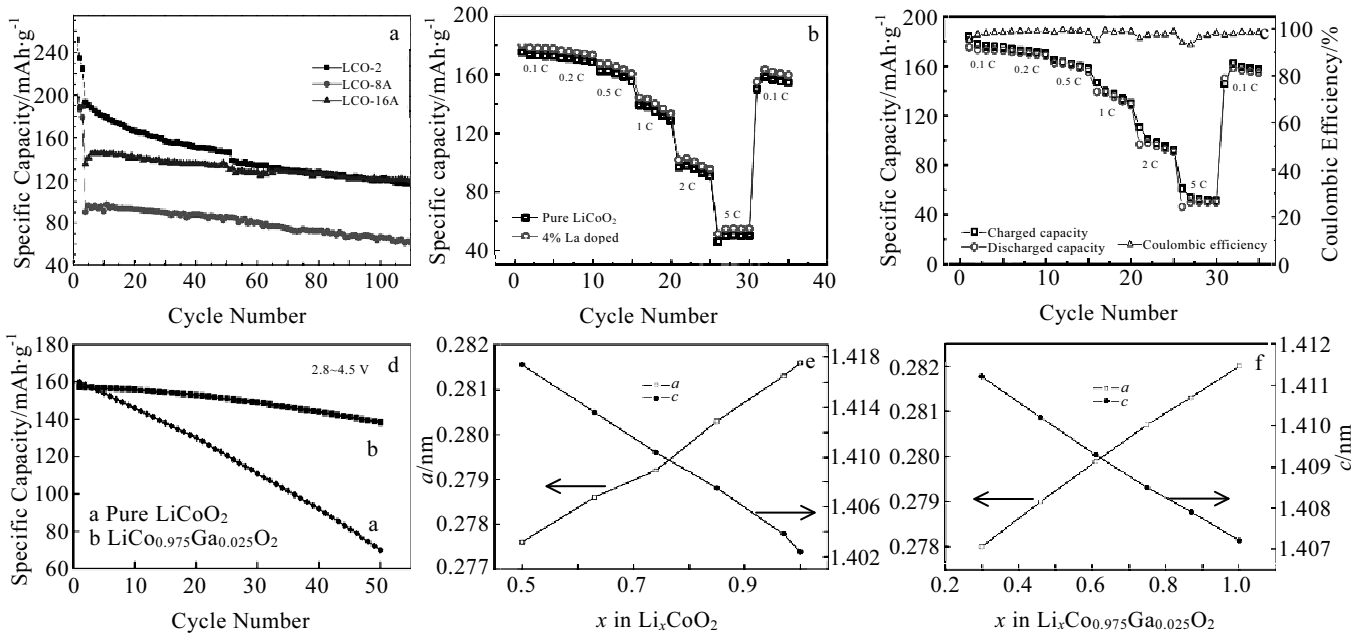


图4 2次ALD循环的Al₂O₃层修饰的LCO退火8和16h后,在3.3~4.7V之间,0.1和1C的循环性能;溶胶-凝胶法制备的纯LiCoO₂和La掺杂LiCoO₂的倍率性能;掺杂4mol%La的充放电曲线和相应的库仑效率;在4.5V截止电压下,0.2C时Li/LiCoO₂和Li/LiCo_{0.975}Ga_{0.025}O₂电池的放电容量与循环次数的关系;Li_xCoO₂中晶格参数 a 、 c 随锂含量 x 的变化($0.5 \leq x \leq 1.0$);Li_xCo_{0.975}Ga_{0.025}O₂中晶格参数 a 、 c 随锂含量 x 的变化($0.3 \leq x \leq 1.0$)

Fig.4 Lifetime of LCO coated with 2 cycles ALD Al₂O₃ after 8 and 16 h annealing at 0.1 and 1 C between 4.7 and 3.3 V^[14] (a); rate capabilities of pure LiCoO₂ and La-doped materials prepared by sol-gel method (b); charge-discharge profiles and corresponding Coulombic efficiency of 4mol% La doped LiCoO₂^[40] (c); variation of discharge capacity with cycle number for Li/LiCoO₂ and Li/LiCo_{0.975}Ga_{0.025}O₂ cell at 0.2 C in 4.5 V cut-off voltages (d); variations of lattice parameters a , c with lithium content x for Li_xCoO₂ ($0.5 \leq x \leq 1.0$) (e); variations of lattice parameters a , c with lithium content x for Li_xCo_{0.975}Ga_{0.025}O₂ ($0.3 \leq x \leq 1.0$) (f)^[41]

而改善电池性能。但离子扩散和电子转移需要理论和实验的进一步证实。

另外 Sun 等人^[20]采用溶液相静电组装和高温相固相反应法,合成了Ti⁴⁺掺杂的LiCoO₂。在电流倍率0.1C,截止电压为4.5V的条件下,Ti⁴⁺掺杂的LiCoO₂首次放电容量为205mAh/g;200次循环的容量保持率高达97%。相比之下,纯相LiCoO₂仅为22%。这是因为Li⁺在充放电过程中,大量脱嵌引起晶体内部张力的变化,容易破坏颗粒结构,影响结构的稳定性,而通过Ti⁴⁺的掺杂,能抑制由相变引起的晶格内应力的变化,达到稳定结构的目的。

1.2 多元素掺杂

虽然单元素掺杂确实可以在一定程度上改善LiCoO₂的电化学性能,如:Mg的掺杂^[11]通过稳定层状结构使LiCoO₂在高压下的循环性能得以提升;Al^[12-14]的掺杂会提高锂离子的扩散系数;La^[40]的掺杂能够扩大晶格参数,使得层状化合物中锂离子的扩散势垒降低。但单元素的掺杂提升机制单一,往往仅针

对某个方面改性。为了更全面地改善材料的电化学性能,近年来的改性研究趋于尝试在LiCoO₂中掺杂2种或者多种不同的元素。与单元素掺杂相比,二元或多元素的掺杂可以从更多方面改善材料的性能,为今后的材料开发研究提供更多的参考。

1.2.1 Al+La

Liu 等人^[42]在特定的pH值下,通过控制结晶法,得到Al和La共掺杂CoCO₃的前驱体。混合一定比例的Li₂CO₃和Co₃O₄在1050℃进行热处理12h,分别合成P-LCO (pure)、D-LCO (doping)。如图5a所示的电化学测量结果表明,在截止电压为4.5V时,D-LCO的首次放电容量高达190mAh/g,达到LiCoO₂理论容量的70%,50次的循环容量保持率为96%,而P-LCO仅为84%。他们认为,D-LCO体系性能改善有如下原因:(1)掺杂抑制了Co的溶解,稳定了材料结构;(2)充放电过程中相变被抑制了。对于P-LCO,材料单胞体积从0.09650nm³增大到0.09890nm³,再减小到0.09531nm³,最大体积变化为3.63%,然而,D-LCO的单

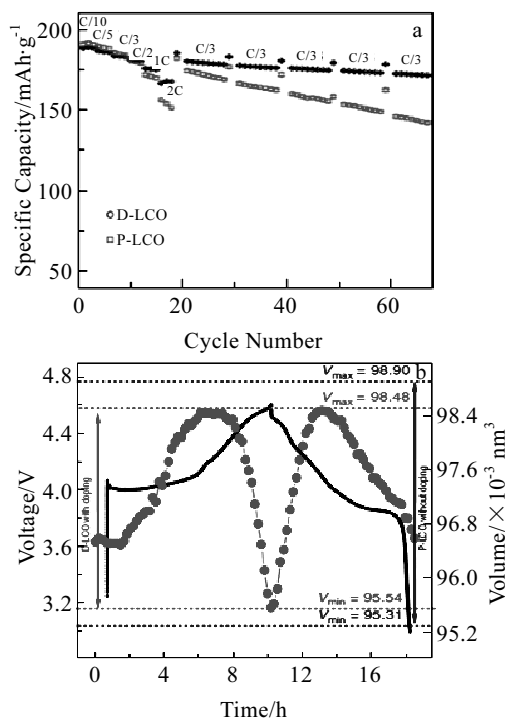


图 5 P-LCO 和 D-LCO 的循环性能比较;D-LCO 的电压分布(黑色)和电池体积演化过程(红色); V_{max} 和 V_{min} 分别是电池体积的最大值和最小值 (蓝色表示 P-LCO 的体积数据)

Fig.5 Cycling performance comparison of P-LCO and D-LCO (a); the voltage profile (black) and the cell volume evolution process (red) of D-LCO; V_{max} and V_{min} are the maximum and minimum cell volume, respectively (the volume data are also shown (in blue) for P-LCO) (b)^[42]

胞体积先从 0.09654 nm^3 增加到 0.09848 nm^3 , 然后在充满电的状态下下降到 0.09556 nm^3 , D-LCO 的最大体积变化仅为 2.97%(图 5b)。D-LCO 体积变化更少, 较小的体积变化导致较低的结构变形, 减少了材料的机械破损。且该研究中 GITT 测试结果表明, 扩散的激活势垒依赖于锂层的间距, 沿 c 轴层间距的增大使 Li^+ 扩散率显著增大, 而 La 的掺杂能够增加 c 轴间距, 从而提高 Li^+ 的扩散系数; Al 的引入抑制了有序-无序转变, 相变抑制和结构稳定总是伴随着 Li^+ 扩散率的增加, 因此 Al 掺杂也部分地促进了 D-LCO 的 Li^+ 扩散率的增加。综上所述, La、Al 共掺杂从多方面改善了 LiCoO_2 的电化学性能。

1.2.2 Mg+Ti

Zhang 等人^[43]采用溶胶凝胶法合成了 Mg^{2+} 和 Ti^{4+} 离子共掺杂的 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$ 样品。从图 6a~6d SEM 图像中可见, Mg 掺杂的样品颗粒尺寸偏大, Ti 掺杂的样品表现出严重的颗粒团聚行为。而共掺杂样

品呈现出均匀的颗粒尺寸, 并减少了颗粒的聚集。这表明用 Mg^{2+} 和 Ti^{4+} 离子替代部分钴离子, 可以有效地优化粒度分布, 在一定程度上降低团聚行为。均匀细小的颗粒缩短了锂离子的扩散距离, 从而降低了电化学极化, 这有助于提升锂离子电池的电化学性能。图 6e, 6f 的电化学测量结果表明, 在 2.75~4.5 V, 1 C 的充放电电流倍率下, $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$ 样品 100 次循环后的放电容量高达 148.4 mAh/g, 其循环容量保持率为 82.6%。这是因为 Mg^{2+} 掺杂可以提高导电性能, 部分稳定 LiCoO_2 的结构, Ti^{4+} 掺杂可以有效地提高 LiCoO_2 的结构稳定性, 所以在充放电过程中会一定程度上抑制 LiCoO_2 的相变。

1.2.3 Ti+Mg+Al

Zhang 等人^[6]采用固相反应法, 合成了 Ti、Mg 和 Al 共掺杂的 LiCoO_2 (TMA-LCO)。如图 7a 所示的电化学测量结果表明, 在电流倍率为 0.5 C (1 C=274 mAh/g), 截止电压为 4.6 V 时, TMA-LCO 的 100 次循环容量保持率为 86%, 此时的容量高达 174 mAh/g。由图 7c 原位 XRD 图谱可知, TMA-LCO 在充放电过程中(003)和(107)峰的偏移都比较小, 说明掺杂能够很好地抑制 O3 至 H1-3 的相变。从图 7b, 7e 的 EDS、EELS 图中可发现, 掺杂大大减小了颗粒尺寸且显著增加了子域表面积, 从而保证了 Li^+ 在微尺度粒子中的快速扩散, 同时富 Ti 所分离出来的子域, 可以有效地减少 Li 嵌入引起的晶格变化, 并对晶格应变和颗粒粉化具有更强的抵抗能力。最后如图 7d 的 XPS 及图 7f 的模型分析表明, TMA-LCO 所形成的 CEI 层更薄更稳定, 同时能够抑制 Co 的溶解。总的来说, 研究认为 Mg 和 Al 掺杂到 LiCoO_2 晶格中, 改变了锂化过程中的相变行为; Mg 掺杂还可以增加材料的电导率。钛在晶界和表面的分离, 一方面改变了样品颗粒的微观结构, 有利于锂离子的整体扩散和均匀的内部应变分布, 另一方面抑制了氧的活性, 在高充电电压下稳定了材料表面。所有这些效应协同作用, 使电化学性能得到显著改善。

2 表面修饰

大量研究已经证明体相掺杂能够有效地提高电池的结构稳定性和电化学性能。但是仅采取体相掺杂改性无法有效地抑制电极和电解质的界面反应, 而界面反应又是电池容量衰减的另一个重要原因。考虑到这一因素, 表面修饰就成了保护电极-电解液界面的有效方法之一。以下通过介绍氧化物、氟化物、磷酸盐等常见的表面修饰材料来讨论表面修饰的机理。

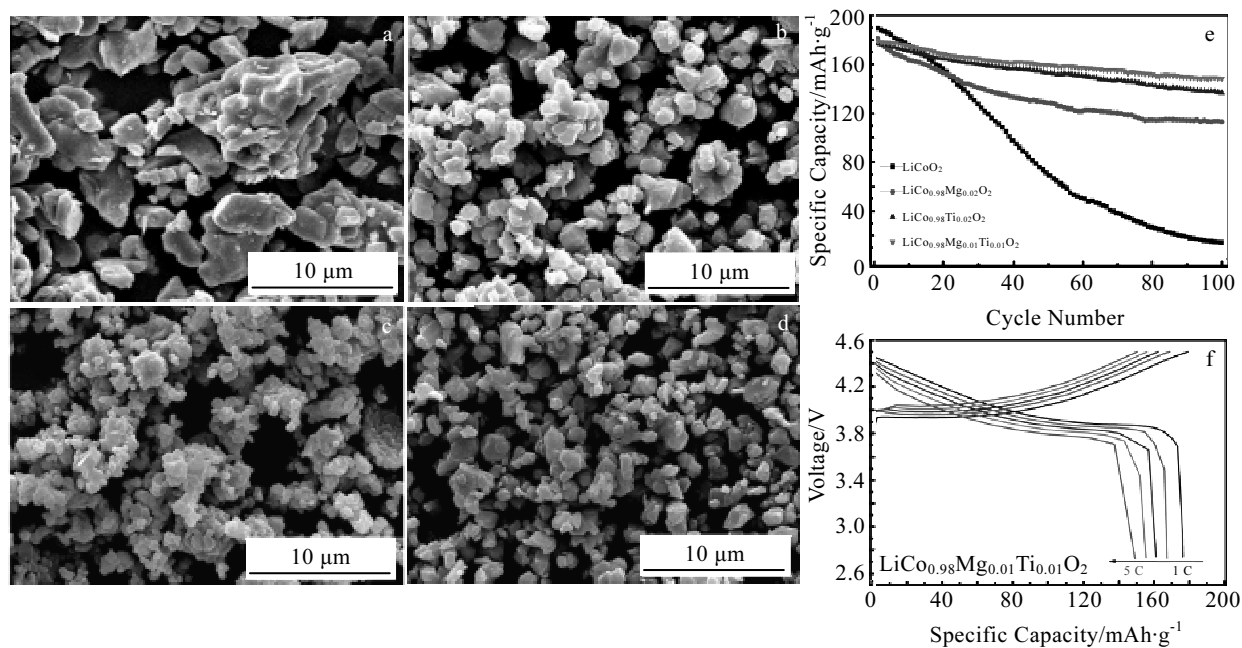


图 6 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Ti}_{0.02}\text{O}_2$ 和 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$ 的扫描电镜像; $\text{LiCo}_{0.98}\text{MO}_2$ ($M=\text{Co}_{0.02}$, $\text{Mg}_{0.02}$, $\text{Ti}_{0.02}$, $\text{Mg}_{0.01}\text{Ti}_{0.01}$) 的循环性能; $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$ 不同倍率下的充放电曲线

Fig.6 SEM images of LiCoO_2 (a), $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ (b), $\text{LiCo}_{0.98}\text{Ti}_{0.02}\text{O}_2$ (c), and $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$ (d); cycle performance of $\text{LiCo}_{0.98}\text{MO}_2$ ($M=\text{Co}_{0.02}$, $\text{Mg}_{0.02}$, $\text{Ti}_{0.02}$, $\text{Mg}_{0.01}\text{Ti}_{0.01}$) (e); charge-discharge curves of $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$ at different rates (f)^[43]

2.1 氧化物

Run 等人^[24]用常规溶液法在 LiCoO_2 上原位形成尖晶石 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 包覆层(简称 LCMO-LCO)。在 3~4.5 V 的电压范围内, LCMO-LCO 的可逆放电容量为 180.4 mAh/g, 库伦效率为 95.3%, 高于未修饰 LCO (178.4 mAh/g 和 93.3%)。循环 300 次后, LCMO-LCO 的放电比容量依然保持在 142.7 mAh/g, 循环容量保持率为 82%。认为尖晶石 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 包覆层较高的离子电导率是其高库伦效率的原因, 且包覆层所形成的稳定表面, 能在一定程度上减缓固态电解质膜(SEI)形成, 减少带电活性材料与电解质的接触面积和 LiCoO_2 颗粒在电解液中的溶解。因此, $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 尖晶石表面涂层的高导电性和高稳定性是提升 LCMO-LCO 电化学性能的主要原因。

Hu 等人^[25]利用水热法, 在含 Al 的前驱体溶液中生长含有 Al 的壳层结构的 LiCoO_2 纳米板前驱体后进行高温煅烧。图 8a 所示的对其进行的 EDS 测量结果证明 Co 浓度在中心较高, 在边缘处突然降低。认为在 500 °C 的温度下对体系结构进行加热时, 由于热处理过程中的扩散作用, 导致铝在颗粒表面层富集。当退火温度为 600 °C 时, Al 的含量在颗粒间呈均匀分布; 同时在粒子的边缘, Co 的浓度仍然明显低于粒子

的中心。这一观察结果表明, 在 $\text{LiAl}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 中存在一个平滑的组成梯度, 表面的铝含量比中心丰富, 形成了一种核壳结构, 如图 8b。电化学测量结果表明, 在 2~4.3 V, 0.2 C 的电流倍率下, 首次循环中, 所有含铝样品的库伦效率为 89%~93%, 远高于纯样品的 81%。这一趋势表明, 表面修饰减少了电极-电解质界面的首次副反应。同时还发现纳米板表面形成了 $\text{LiAl}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 梯度, 含有锂的固体溶液的形成和与核的外延关系有利于锂离子的迁移, 且较低浓度的氧化还原活性 Co 在表面将有助于减少有害的影响, 从而提高电池性能。

Wang 等人^[44]制备了 SnO_2 包覆的 LiCoO_2 。如图 9a 所示, 包覆后的 LiCoO_2 的充电电压略高于未修饰的样品。这是因为包覆后部分 Co^{3+} 被氧化为 Co^{4+} , 一些 Li^+ 失去了电荷平衡, 所以部分 Li^+ 脱嵌, 从而使包覆后的电极有更高的充电电位。在 3~4.5 V, 5 C 的电流倍率下, 经过 200 次循环后, 包覆的 LiCoO_2 的容量为 120 mAh/g, 是未包覆的 LiCoO_2 容量的 4 倍。在充放电过程中, 由于体积变化所产生的拉应力, 会在晶粒内部形成细小的裂纹。根据图 9b 所示的 SEM 像, 改性后的 LiCoO_2 经过 200 次循环, 并未观测到明显的裂纹。说明表面改性可以抑制材料内部裂纹的形成,

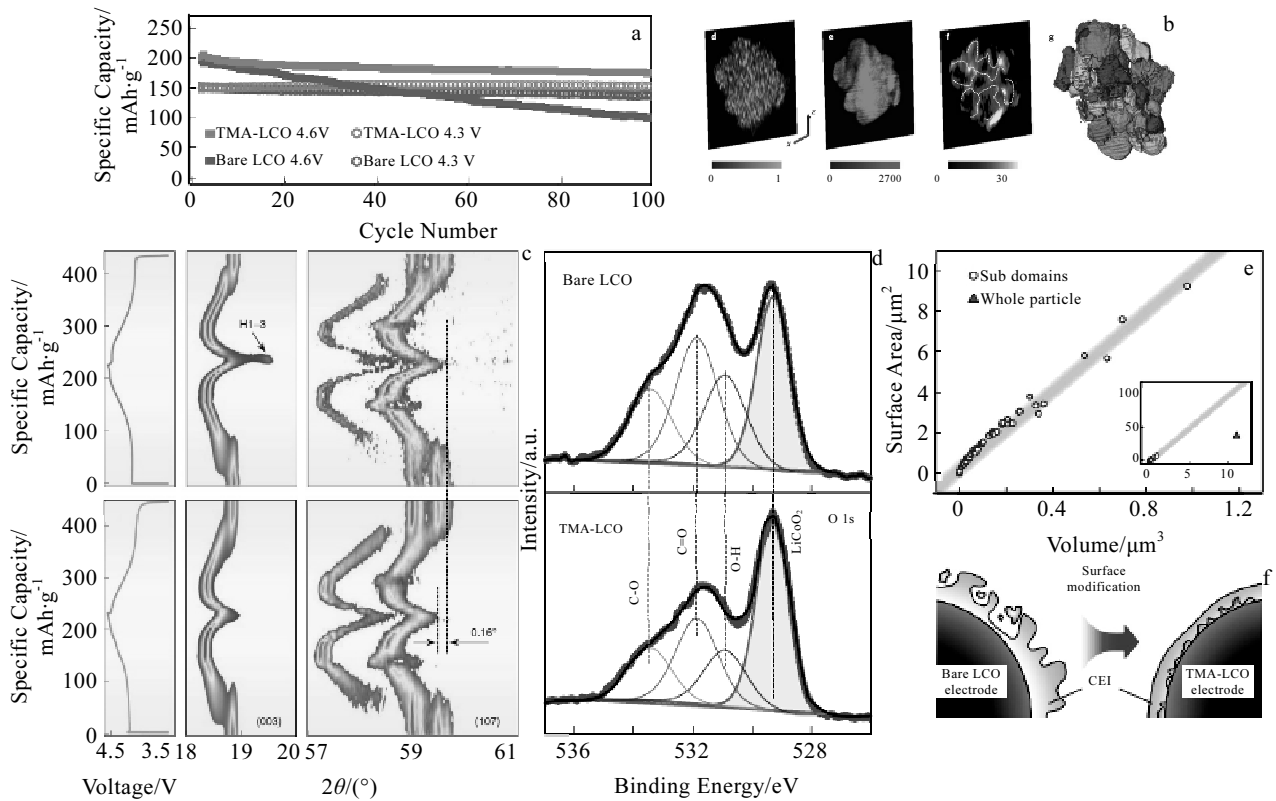


图 7 LCO、TMA-LCO 对 LiCoO_2/Li 半电池循环性能的比较; Al、Co 和 Ti 的元素分布通过粒子中心的虚拟 x - z 切片、识别和可视化的子域形成; 纯 LCO 和 TMA-LCO 的原位 XRD 演化; 在 3.0 V 放电状态下, 10 次循环后纯 LCO(上)和 TMA-LCO(下)电极的 O 1s XPS 谱; 子域和整个粒子的体积和表面积的量化(插图); 纯 LCO 和 TMA-LCO 之间 CEI 差异示意图

Fig.7 Comparison of cycle performance of LiCoO_2/Li half cells with bare LCO versus TMA-LCO (a); elemental distributions of Al, Co and Ti over the virtual x - z slice through the centre of the particle, and identified and visualized subdomain formation (b); in situ XRD evolution of bare LCO and TMA-LCO (c); O 1s XPS spectra of bare LCO (top) and TMA-LCO (bottom) electrodes after the 10th cycle at the 3.0 V discharged state (d); quantification of the volume and surface area of the subdomains and the entire particle as a whole (inset) (e); schematic of the differences in CEI between bare LCO and TMA-LCO (f)^[6]

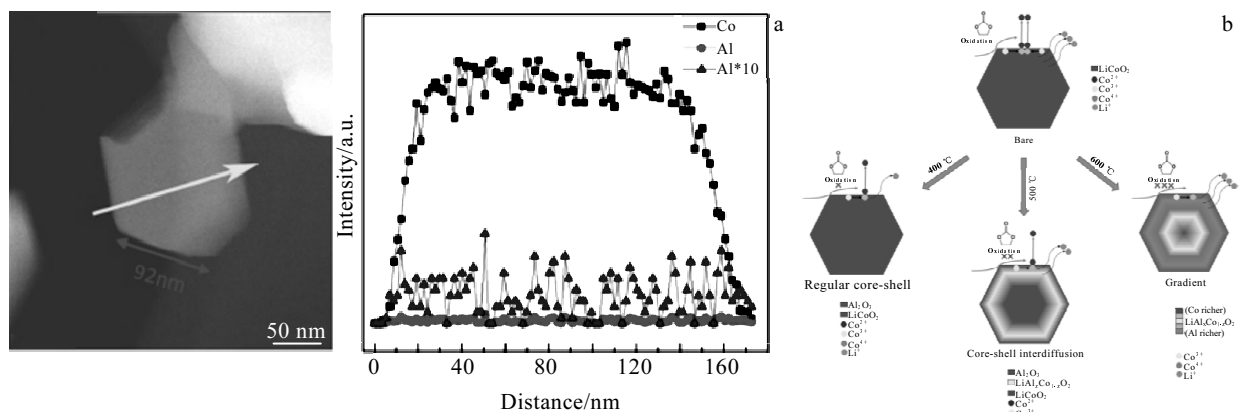


图 8 1Al-600 的 TEM 像(左)和 EDS 元素线分布(右); 不同铝元素分布模式对 LiCoO_2 表面钝化的影响

Fig.8 TEM image (left) and EDS element line profiles of 1Al-600 (right) (a); proposed effect of the passivation of LiCoO_2 surfaces by different modifications with Al (b)^[25]

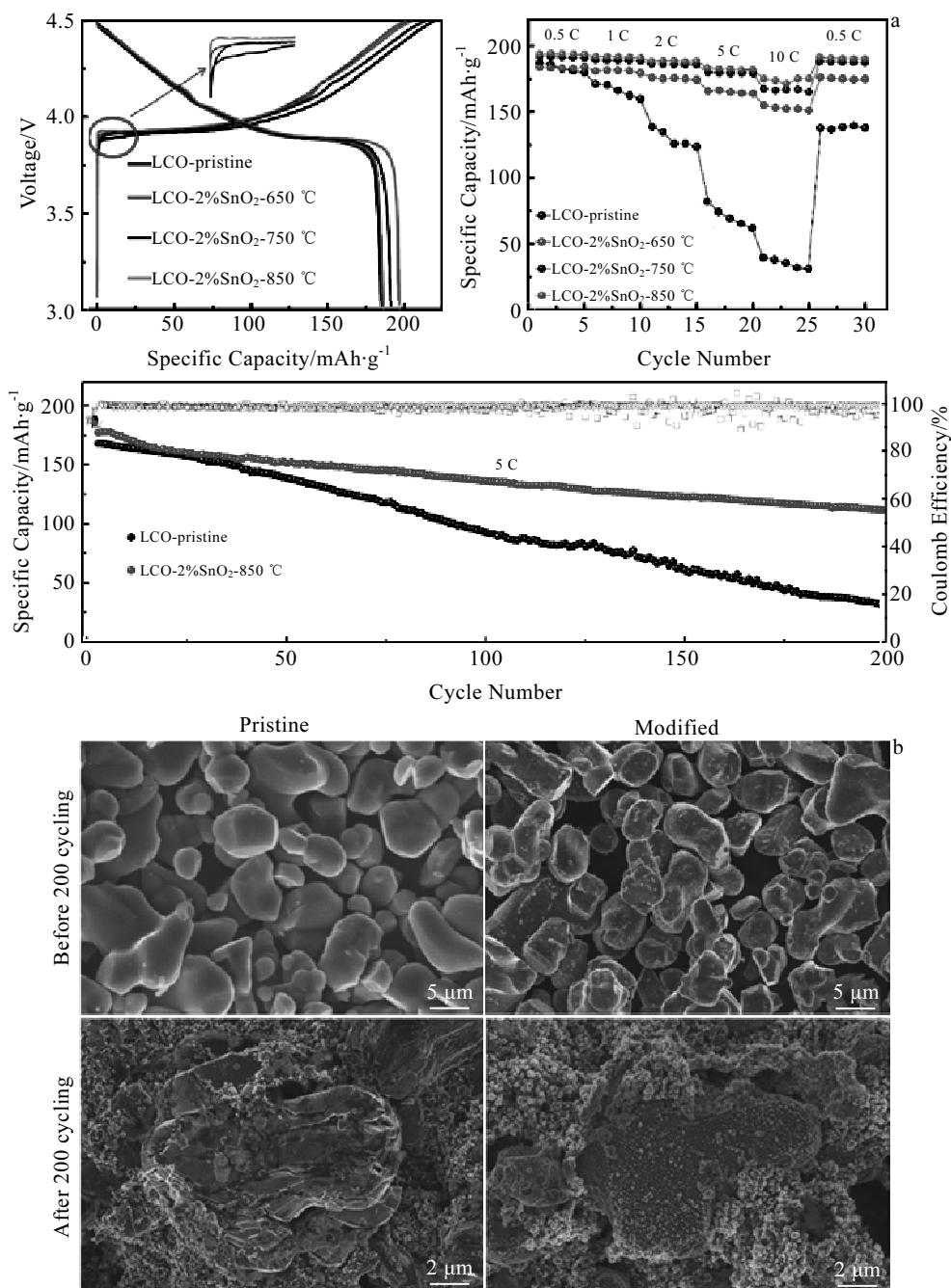


图 9 原始和改性 LiCoO₂ 的电化学性能；原始 LiCoO₂ 和 SnO₂ 改性 LiCoO₂ 200 次循环前后的 SEM 像

Fig.9 Electrochemical performance of pristine and modified LiCoO₂ (a) and SEM images of pristine LiCoO₂ and SnO₂ modified LiCoO₂ before and after 200 cycling (b)^[44]

提高稳定性。

除了上述的材料之外，还有其他的氧化物被用作包覆层材料。如 MgO、Fe₂O₃、ZnO 等。Shim 等人^[23]采用固相反应法合成了纯的 LiCoO₂ 和 MgO 包覆的 LiCoO₂。实验表明，在 3~4.35 V，0.2 C 的测试条件下，MgO 包覆的 LiCoO₂ (退火温度 810 °C)首次放电容量 156 mAh/g，优于未包覆的 LiCoO₂(150 mAh/g)，且 60

次循环后的容量保持率为 85%，高于未包覆的 72.8%。研究表明，随着退火温度的增加，Mg²⁺会从包覆层向界面区域扩散，取代 Li 或者 Co，从而稳定结构，提高循环性能。Hao 等人^[45]研究了 Fe₂O₃ 包覆的 LiCoO₂。电化学测量结果表明，在 3~4.5 V，1 C 的条件下，5%Fe₂O₃ 包覆的 LiCoO₂ 循环 50 次后的容量高达 156.2 mAh/g，容量保持率为 92.6%。众所周知，当电池被

充电到高电压时,大量的 Co^{3+} 会转化为 Co^{4+} , 高氧化性的 Co^{4+} 会与电解液发生反应, 这将导致 LiCoO_2 的不可逆容量损失。而 Fe_2O_3 包覆层可以减少活性物质与电解液的直接接触, 从而防止钴在电解液中的溶解, 部分抑制不可逆容量衰减。Chang 等人^[32]采用气相沉积法, 制备了 ZnO 包覆的 LiCoO_2 。当截止电压为 4.5 V, 电流倍率为 1 C 时, 0.21% ZnO 包覆的 LiCoO_2 具有最好的性能, 其 30 次循环后的容量保持率为 65%。同时, 实验还发现, 包覆层厚度的进一步增加会导致循环稳定性的降低。表面存在过量的 ZnO 会导致颗粒之间的电导率下降, 并形成团聚的 ZnO 颗粒, 这可能会影响锂离子通过表面层和正极颗粒之间的界面运输过程。

Cheng 等人^[46]采用溶胶凝胶法制备了多层表面修饰的 AlZnO-LiCoO_2 。电化学测试发现, 在 3~4.6 V, 37 mA/g 的测试条件下, AlZnO-LiCoO_2 首次放电容量为 205 mAh/g, 500 次循环容量保持率 65.7%。实验测试发现, 部分 Al^{3+} 会扩散至富 Zn 层, 形成 Al-Zn-O 固溶体, 从而提高界面电导率; 还有一部分 Al^{3+} 则会扩散进入 LiCoO_2 晶格中, 形成 Li-Al-Co-O 固溶体, 由于 Al-O 键能强于 Co-O 键能, 因此能显著提高高电压下的结构稳定性, 抑制 O3-H1-3 的相变, 减少 LiCoO_2 结构损伤导致的颗粒裂纹。分层表面改性也能够有效地分离电解液与活性物质, 减少电解液的连续分解以及高电压下 LiCoO_2 的表面副反应, 从而提高电池性能。

Tian 等^[47]采用纺丝法制备了 Mn、La 共掺杂和 Ti 表面包覆的 $\text{LiCoO}_2(\text{M5L0.1T0.5-LCO})$, 电化学测试发现, 在截止电压为 4.5 V, 电流倍率为 0.3 C 的测试条件下, M5L0.1T0.5-LCO 经过 300 次充放电, 循环容量保持率为 82.6%, 优于未改性的 LiCoO_2 (15.3%)。这是因为 M^{4+} 取代了 Co^{3+} 的位置, 离子半径较小的 Mn^{4+} ($r_{\text{Mn}^{4+}}=0.053 \text{ nm}$ vs $r_{\text{Co}^{3+}}=0.0545 \text{ nm}$) 具有较高的正电荷, 由此成为电荷中心而形成内电场, 从而有效地抑制了 H1-3 相变, 阻止锂空位的重新排列; 离子半径较大的 La^{3+} ($r_{\text{La}^{3+}}=0.103 \text{ nm}$) 增大了 c 轴的层间距, 有效提高了锂离子的扩散率, 而 Ti 的表面包覆形成 Li-Ti-O 的尖晶石涂层, 不仅提高了离子的电导率, 还增强了 LiCoO_2 的界面稳定性。

2.2 氟化物

除了氧化物之外, 氟化物也是有效的修饰材料。Bai 等人^[48]采用溶胶凝胶法制备了质量分数为 0.5%、1%、3% MgF_2 包覆的 LiCoO_2 。如图 10a 所示的电化学测量结果表明, 在 3~4.5 V, 0.2 C 的条件下, 1% MgF_2 包覆的 LiCoO_2 改善性能最佳, 其初始放电容量约为 180 mAh/g, 经过 50 次循环后仍然保持在 141 mAh/g, 容量保持率为 80%。其性能提升机制主要是因为 MgF_2

的包覆层有效地阻止了 Co^{4+} 的溶解, 并成功地保护了电极表面不受活性电解液的影响, 减少了副反应的产生, 抑制了表面钝化层在循环过程中的不断生长。Aboulaich 等人^[49]制备了 AlF_3 和 CeF_3 包覆的 LiCoO_2 。当充电截止电压为 4.6 V, 电流倍率为 0.2 C 时, AlF_3 和 CeF_3 包覆的 LiCoO_2 的初始放电容量都达到了 155 mAh/g。这是由于表面包覆层有助于颗粒核心结构的稳定, 抑制电极、电解质之间的界面反应, 稳定界面, 保护电极材料不受电解液中氢氟酸的侵蚀。Yang 等人^[50]制备了 LaF_3 包覆的 LiCoO_2 。由图 10b 所示的 AES 测量结果发现, La 元素大量分布在粒子表面, 但是由于煅烧, La 仍然有部分进入 LiCoO_2 , 形成掺杂的 LiCoO_2 的相。在 2.75~4.5 V 的电压范围内, LaF_3 包覆的 LiCoO_2 首次放电比容量为 177.4 mAh/g, 50 次循环的容量保持率高达 90.9%, 远远高于未修饰的 LiCoO_2 的 62.3%。 LaF_3 包覆的 LiCoO_2 的优越的电化学性能是由于 LaF_3 包覆层阻止了电极直接与液体电解质接触, 从而抑制了钴的溶解, 因此提高了材料的结构稳定性,

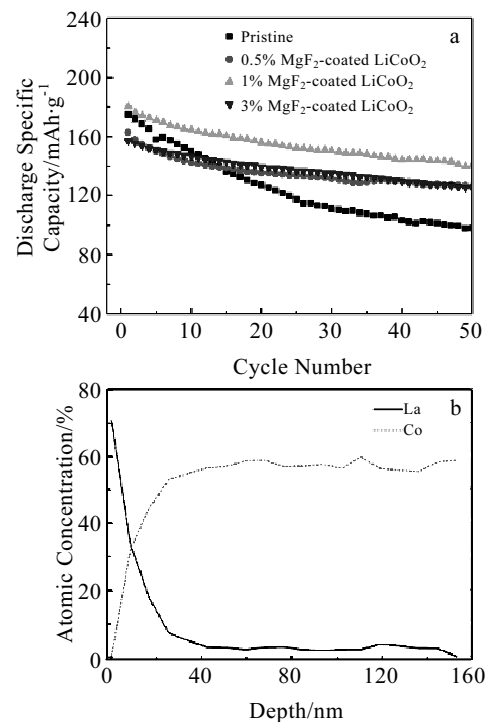


图 10 原始和不同含量 MgF_2 包覆 LiCoO_2 在 3.0~4.5 V (0.2 C 倍率)下的容量保持率的比较; AES 测定 LaF_3 包覆的 LiCoO_2 粒子的 La, Co 的深度分布

Fig.10 Comparison of capacity retentions for pristine and MgF_2 -coated LiCoO_2 between 3.0 and 4.5 V at 0.2 C rate (a)^[48]; depth profiles of La, Co on LaF_3 -coated LiCoO_2 particle determined by AES (b)^[50]

避免了 HF 的侵蚀。

2.3 磷酸盐

除了氧化物、氟化物之外, 磷酸盐因其较好的稳定性, 也被用作表面修饰的材料之一。Zhou 等人^[51]利用磁控溅射将 Li₃PO₄ 沉积在钴酸锂复合电极上 (LCO@LPO_x)。LCO@LPO₃₀ 在 3~4.5 V 电压范围, 1 C 的电流倍率下, 100 次循环后, 放电比容量为 146 mAh/g, 循环容量保持率 79.32%, 而 LCO 仅为 110 mAh/g, 循环容量保持率仅为 33%。而在 50 °C 的高温下, LCO@LPO₃₀ 同样有良好的表现, 其 100 次循环后, 放电比容量为 140 mAh/g, 循环容量保持率 78.2%, 远远优于 LCO 的 100 次循环后放电比容量(50 mAh/g)。而这个性能的提升是因为 LPO 溅射涂层具有良好的化学稳定性, 可以有效地改善 LCO 电极的室温和高温表面/界面稳定性, 可以物理隔离电解质和裸露的 LCO 颗粒, 减

轻有害的表面副反应, 例如 SEI 膜、活性物质的溶解等。与氧化物包覆层不同的是, 富含锂的 LPO 层可以在一定程度上补偿循环过程中的 Li⁺ 的损失, 并且 LPO 具有良好的离子电导率, 锂离子更容易在 LPO 中扩散, 从而提高了电化学性能。类似地, Morimoto 等人^[52]制备了 LiMgPO₄ 包覆的 LiCoO₂。测试证明, 包覆后的电极具有更好的循环稳定性, 其中 2% LiMgPO₄ 包覆的 LiCoO₂ 电化学性能最佳, 这是因为适量的 LiMgPO₄ 能促进锂离子在电极和电解质界面的迁移, 而过量的添加反而会抑制锂离子的迁移。

综上所述, 体相掺杂和表面修饰作为改善钴酸锂高压电化学性能的 2 种有效途径, 吸引着许多研究人员采用各种改性元素及材料对其进行性能优化研究。表 1 总结了 2 种改性方法的部分电化学性能。然而, 体相掺杂和表面修饰并非 2 个完全独立的改性方法, 体相掺杂元

表 1 文献报道的 LiCoO₂ 基锂离子电池高截止电压下电化学性能比较

Table 1 Comparison of electrochemical properties of the reported LiCoO₂-based LIBs at the high cutoff voltage

Modification strategy	Charge cutoff voltage/V	First discharge specific capacity	Cycle performance	Refs.
Mg ²⁺ doping	4.5	0.1 C, 180 mAh/g	1 C, 100 cycles Capacity retention ratio 84.5%	[11]
Zn ²⁺ doping	4.5	0.1 C, 189 mAh/g	1 C, 30 cycles Capacity retention ratio 93.7%	[36]
Ca ²⁺ doping	4.5	0.1 mA/cm ² , 183.5 mAh/g	0.1 mA/cm ² , 25 cycles Capacity retention ratio 97.3%	[37]
Ba ²⁺ doping	4.5	0.1 mA/cm ² , 180 mAh/g	0.1 mA/cm ² , 25 cycles Capacity retention ratio 96.5%	[37]
Cu ²⁺ doping	4.5	C/5, 165 mAh/g	0.2 C, 50 cycles Capacity retention ratio 78.8%	[38]
Sr ²⁺ doping	4.5	0.1 C, 199 mAh/g	1 C, 30 cycles Capacity retention ratio 13%	[39]
Al ³⁺ doping	4.7	0.1 C, 200 mAh/g	0.1 C, 110 cycles Capacity retention ratio 81%	[14]
La ³⁺ doping	4.3	0.1 C, 182.38 mAh/g	0.1 C, 35 cycles Capacity retention ratio 89%	[40]
Ga ³⁺ doping	4.5	0.2 C, 159 mAh/g	1 C, 50 cycles Capacity retention ratio 87.9%	[41]
Zr ⁴⁺ doping	4.3	0.1 C, 143 mAh/g	0.1 C, 100 cycles Capacity retention ratio 78%	[17]
Ti ⁴⁺ doping	4.5	0.1 C, 205 mAh/g	1 C, 200 cycles Capacity retention ratio 97%	[41]
Al+La doping	4.5	0.1 C, 190 mAh/g	0.1 C, 50 cycles Capacity retention ratio 96%	[42]
Mg+Ti doping	4.5	1 C, 159 mAh/g	1 C, 100 cycles Capacity retention ratio 82.6%	[43]
Ti+Mg+Al doping	4.6	0.5 C, 202 mAh/g	0.5 C, 100 cycles Capacity retention ratio 86%	[6]
Al ₂ O ₃ coating	4.5	1 C, 178 mAh/g	1 C, 1000 cycles Capacity retention ratio 725%	[24]
SnO ₂ coating	4.5	5 C, 187 mAh/g	5 C, 200 cycles Capacity retention ratio 67.4%	[44]

MgO coating	4.35	0.2 C, 156 mAh/g	0.2 C, 60 cycles Capacity retention ratio 85%	[23]
Fe ₂ O ₃ coating	4.5	1 C, 168.7 mAh/g	1 C, 50 cycles Capacity retention ratio 92.6%	[45]
ZnO coating	4.5	1 C, 178 mAh/g	1 C, 30 cycles Capacity retention ratio 65%	[32]
MgF ₂ coating	4.5	0.2 C, 180 mAh/g	0.2 C, 50 cycles Capacity retention ratio 80%	[48]
LaF ₃ coating	4.5	0.2 mA/cm ² , 177.4 mAh/g	0.2 mA/cm ² , 50 cycles Capacity retention ratio 90.9%	[50]
Li ₃ PO ₄ coating	4.5	1 C, 146 mAh/g	1 C, 100 cycles Capacity retention ratio 79.32%	[51]
AlZnO coating	4.6	37 mA/g, 205 mAh/g	37 mA/g, 500 cycles Capacity retention ratio 65.7%	[46]
Mn and La co-doping, Ti coating	4.5	0.1 C, 183 mAh/g	0.3 C, 300 cycles Capacity retention ratio 82.6%	[47]

素超出固溶极限之后,将在材料表面析出,析出成分可能作为表面包覆层改善了材料的表面性质;而包覆层与 LiCoO₂ 之间的固溶现象也可能使得过量的包覆层材料进入材料内部,实现由外而内的梯度掺杂改性。因此,体相掺杂元素的浓度控制及空间分布,以及包覆层材料是否进入晶体内部进而对材料改性起作用还有待进一步的研究。

3 结 语

在体相掺杂研究方面,其高压性能的改善主要是由于掺杂增大了锂离子的扩散通道,增加了离子电导率,稳定宿主晶格的层状结构等。但其中还有许多问题值得进一步研究和解决:

1) 元素掺杂能够抑制高电压下的相变,虽然可以通过原位 XRD 对材料相变进行观测,或是通过循环拆解后的结构分析等其它表征技术侧面证明掺杂的确能够抑制相变,但是不同掺杂元素的相变抑制机理的差异还有待进一步的研究。

2) 部分元素的掺杂对 LiCoO₂ 颗粒形貌、大小等产生影响,而颗粒的尺寸、形貌对于锂离子电池的性能又是至关重要的,元素掺杂和材料纳米结构的关联性需要归纳和分析。

3) 元素掺杂是一种通过改变原子尺度上晶格结构来优化材料性质的方法,而这种原子尺度的改变通常会影响到材料带隙、缺陷、电荷态密度等性质。因此材料性质对掺杂元素在晶格内占据的位点十分敏感,但不同掺杂元素的晶格占比及其引入的电场梯度对锂离子扩散的影响目前依然无法在实验上进行有效表征,因此将来的研究应注重通过理论计算辅助实验进一步完善这方面的探索。

4) 近年来多元素痕量掺杂成为高电压 LiCoO₂ 电

极材料研究的热点,但是对于不同价态元素的掺杂含量的选择及其协同效应的探究还不够,尤其是替代位(Li 或 Co)、以及替代位置(表面层或体内)都需要在理论和实验上做更细致的研究。同时,如何在实验上精确控制多元素的痕量掺杂也对材料制备技术提出了更高的要求。

在表面修饰方面,修饰层能够有效地抑制发生在电极/电解质界面的副反应,提高了电化学过程的可逆性。表面修饰同样面临一些未解决的问题:

1) 包覆层与 LiCoO₂ 之间固溶现象的产生,以及包覆层元素是否通过进入材料晶格之中起到痕量掺杂稳定相变的作用还有待进一步研究。

2) 不同包覆层结构的改进机理、核壳结构中壳层浓度对于电池的影响以及包覆层厚度对于锂离子扩散速率的影响还有待进一步的研究。

3) 由于对高压正极材料表面固态电解质膜的形成机制尚未明确,包覆层能够稳定电极-电解质界面的观点始终缺乏直接准确的证据,其改性界面稳定性提高的根本原因仍未完全揭示清楚。

参考文献 References

- [1] Mizushima K, Jones P C, Wiseman P J *et al. Materials Research Bulletin*[J], 1980, 15(6): 783
- [2] Ozawa K. *Solid State Ionics*[J], 1994, 69(3-4): 212
- [3] Goodenough J B. *Accounts of Chemical Research*[J], 2013, 46(5): 1053
- [4] Nitta N, Wu F, Lee J T *et al. Materials Today*[J], 2014, 18(5): 252
- [5] Whittingham Stanley M. *Chemical Reviews*[J], 2014, 114(23): 11 414
- [6] Zhang J, Li Q, Ouyang C *et al. Nature Energy*[J], 2019, 4: 594

- [7] Ning F H, Gong X, Rao F Y *et al.* *International Journal of Electrochemical Science*[J], 2016, 11: 1951
- [8] Liu A, Li J, Shunmugasundaram R *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2017, 164(7): 1655
- [9] Wang L L, Ma J, Wang C *et al.* *Advanced Science*[J], 2019, 6(12): 1 900 355
- [10] Reddy M V, Jie Thor Wei, Jafta Charl J *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2014, 128: 192
- [11] Wang Z, Wang Z, Guo H *et al.* *Ceramics International*[J], 2015, 41(1): 469
- [12] Shen B, Zuo P, Li Q *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2017, 224: 96
- [13] Hu S, Wang C H, Zhou L *et al.* *Ceramics International*[J], 2018, 44(13): 14 995
- [14] Xie M, Hu T, Yang L *et al.* *RSC Advances*[J], 2016, 6(68): 63 250
- [15] Jin Y, Xu S, Li Z *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2018, 165(10): 2267
- [16] Nobili F, Croce F, Tossici R *et al.* *Journal of Power Sources* [J], 2012, 197(1): 276
- [17] Wu K, Li Q, Chen M *et al.* *Journal of Solid State Electrochemistry*[J], 2018, 22: 3725
- [18] Kim S, Choi S, Lee K *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2017, 19(5): 4104
- [19] Yu J, Han Z, Hu X *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2013, 225: 34
- [20] Sun L W, Zhang Z S, Hu X F *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2019, 166(10): 1793
- [21] Lala S M, Montoro L A, Lemos V *et al.* *Electrochimica Acta* [J], 2005, 51(1): 7
- [22] Liang D D, Xiang H F, Liang X *et al.* *RSC Advances*[J], 2017, 7(12): 6809
- [23] Shim J H, Lee S, Park S S. *Chemistry of Materials*[J], 2014, 26(8): 2537
- [24] Run G, Zhongtao M, Tao C *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2018, 10(37): 31 271
- [25] Hu L H, John W Freeland, Jordi Cabana. *ACS Applied Energy Materials*[J], 2019, 2(3): 2149
- [26] Yano A, Shikano M, Ueda A *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2017, 164(1): 6116
- [27] Chen G, Geng H, Wang Z *et al.* *Ionics*[J], 2015, 22(5): 629
- [28] Zuo D X, Tian G L, Chen D *et al.* *International Journal of Electrochemical Science*[J], 2017, 12(6): 5044
- [29] Wanga F, Jianga Y, Lina S L *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2018, 295: 1017
- [30] Zhou A, Lu Y, Wang Q *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2017, 346: 24
- [31] Cheng H M, Wang F M, Chu J P *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2012, 116: 7629
- [32] Chang W Y, Jung-Woo Choi, Jong-Choo Im *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2010, 195(1): 320
- [33] Fang T, Duh J G, Sheen S R. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2005, 152(9): 1701
- [34] Dai X, Wang L, Xu J *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2014, 6(18): 15 853
- [35] Dai X, Zhou A, Xu J *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2015, 298: 114
- [36] Valanarasu S, Chandramohan R, Thirumalai J *et al.* *Ionics*[J], 2012, 18(1-2): 39
- [37] Sathiyamoorthi R, Chandrasekaran R, Gopalan A *et al.* *Materials Research Bulletin*[J], 2008, 43(6): 1401
- [38] Zou M, Yoshio M, Gopukumar S *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2003, 15(25): 4699
- [39] Valanarasu S, Chandramohanb R. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 494: 434
- [40] Farid G, Murtaza G, Umair M *et al.* *Materials Research Express*[J], 2018, 5(5): 55 044
- [41] Tong D G, Luo Y Y, He Y *et al.* *Materials Science and Engineering B*[J], 2006, 128(1-3): 220
- [42] Liu Q, Su X, Lei D *et al.* *Nature Energy*[J], 2018, 3: 936
- [43] Zhang Meiling, Tan Ming, Zhao Hongyuan *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2018, 458(15): 111
- [44] Wang M, Feng X, Xiang H *et al.* *Small Methods*[J], 2019, 3(11): 1 900 355
- [45] Hao Q, Xu C, Jia S *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2013, 113: 439
- [46] Cheng T, Ma Z, Qian R *et al.* *Advanced Functional Materials* [J], 2020, 31(2): 2 001 974
- [47] Tian T, Zhang T, Yin Y C *et al.* *Nano Letters*[J], 2019, 20(1): 677
- [48] Bai Y, Jiang K, Sun S *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2014, 134: 347
- [49] Aboulaich A, Ouzaouit K, Faqir H *et al.* *Materials Research Bulletin*[J], 2016, 73: 362
- [50] Yang Z, Qiao Q, Yang W. *Electrochimica Acta*[J], 2011, 56(13): 4791
- [51] Zhou A, Xu J, Dai X *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2016, 322: 10
- [52] Morimoto H, Awano H, Terashima J *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2012, 211: 66

Research Progress of High-Voltage LiCoO₂ Cathode for Lithium-ion Batteries

Lin Chun, Chen Yue, Lin Hongbin, Li Zhixuan, Pan Handian, Huang Zhigao

(College of Physics and Energy, Fujian Provincial Key Laboratory of Quantum Manipulation and New Energy Materials, Fujian Provincial Collaborative Innovation Centre for Advanced High-Field Superconducting Materials and Engineering, Fujian Normal University, Fuzhou 350117, China)

Abstract: Lithium cobalt oxide (LiCoO₂) is one of the most widely used cathode materials for energy storage of 3C digital products. The development of high-voltage LiCoO₂ cathode material will further increase its energy density and battery endurance. In a variety of material modification methods, bulk doping and surface modification are the both effective means to improve the performance of high-voltage LiCoO₂, and have extremely high academic and industrial application values. In the present paper, we summarized the research progress of high-voltage LiCoO₂ by introducing common materials used for bulk doping and surface modification of LiCoO₂ cathode materials, and their surface modification, preparation methods, modification mechanism, and synergistic effects. Moreover, existing problems and future development trends were also pointed out.

Key words: high voltage LiCoO₂; bulk doping; surface modification

Corresponding author: Huang Zhigao, Ph. D., Professor, College of Physics and Energy, Fujian Normal University, Fuzhou 350117, P. R. China, Tel: 0086-591-22867577, E-mail: zghuang@fjnu.edu.cn