

硅烷偶联剂表面处理对 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 结构和性能的影响

范广新¹, 刘泽萍¹, 闻寅¹, 刘宝忠²

(河南理工大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 化学化工学院, 焦作 454000)

摘要: 用硅烷偶联剂加热分解的简便方法对锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) 的表面进行处理, 利用 XRD 结合 Rietveld 精修、SEM、TEM、DSC、EIS 和恒流充放电等方法对材料进行表征。结果显示, 硅烷偶联剂经 450℃ 加热分解后得到的非晶态 SiO_2 均匀包覆在材料表面, 包覆不改变 NCA 的晶体结构, 但明显改善了材料性能。在 60℃ 环境中, 0.2C、1C 下包覆材料(简称为 a-NCA)的放电比容量分别为 176.4、158.9 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 高于 NCA 的 174.2、153.8 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; 50 周循环后 a-NCA 的容量保持率为 91.4%, 远高于 NCA 的 86.5%; 同时, 经包覆后材料的热稳定性大幅度提高。其原因是包覆层抑制了 NCA 在循环过程中与电解液发生副反应, 有效降低了离子迁移的界面膜电阻, 并抑制了晶体结构变化。

关键词: $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$; 硅烷偶联剂; 包覆; 电化学性能; 热稳定性

中图分类号: TQ152 文献标识码: A

Surface Treatment on Structure and Property of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ by Silane Coupling Agent

FAN Guang-Xin¹, LIU Ze-Ping¹, WEN Yin¹, LIU Bao-Zhong²

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: Silane coupling agent was used to treat surface of cathode material $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) for lithium ion battery by a simple thermal decomposition method. Structures and properties of the materials were characterized by XRD combined with Rietveld refinement, SEM, TEM, DSC, EIS and galvanostatic charge/discharge test. The results show that amorphous SiO_2 obtained by decomposition of silane coupling agent is uniformly coated on the surface of NCA whose crystal structure remain unaffected while its comprehensive properties are significantly improved especially at high temperature. In the environment of 60℃ at 0.2C and 1C rate, the discharge capacities of the coated NCA (a-NCA) are 176.4 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ and 158.9 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ respectively, whereas counterparts of the pristine NCA are slightly lower and reduced to 174.2 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ and 153.8 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. The capacity retention of a-NCA is 91.4% while that of NCA is 86.5% after 50 charge/discharge cycles. Moreover, thermal stability of a-NCA is greatly improved compared with the uncoated material under test condition of 60℃ in that the coating inhibits the side reaction between NCA surface and electrolyte which successfully restrains the surface film resistance and restricts variation of the crystal structure of material in process of cycling.

Key words: $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$; silane coupling agent; coating; electrochemical performance; thermal stability

收稿日期: 2017-09-28; 收到修改稿日期: 2018-01-31

基金项目: 国家自然科学基金(51671080, 51471065, U1304522); 河南省高校科技创新团队(16IRTSTHN005)

National Natural Science Foundation of China (51671080, 51471065, U1304522); Program for Innovative Research Team (in Science and Technology) in the University of Henan Province (16IRTSTHN005)

作者简介: 范广新(1970-), 男, 博士, 副教授. E-mail: fangx@hpu.edu.cn

通讯作者: 刘宝忠, 教授. E-mail: bzliu@hpu.edu.cn

随着锂离子电池在电动交通工具和储能领域的推广应用,价格低廉、综合性能优异的正极材料已成为该领域的研究热点之一^[1]。富镍层状氧化物 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (简称为 NCA)因比容量高、热稳定性好和循环性能优良等曾被认为最有希望替代传统的 LiCoO_2 、 LiFePO_4 和 LiMn_2O_4 等正极材料。尽管自 2013 年起 NCA 就开始应用于 Tesla Model S 电动车,但仍存在安全性、倍率性能不佳等问题^[2-3]。

表面包覆可通过改变材料表面的化学成分使材料表面能形成一层物理保护膜,可以有效稳定电池中材料与电解液之间的界面,提高材料的循环能力和安全性能,已成为改善材料综合性能的重要方法之一。目前已经在正极材料的研发中得到广泛应用^[4]。用 TiO_2 ^[5]、 LiCoO_2 ^[6]、 FePO_4 ^[7]、 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ^[8] 和 SnO_2 ^[9] 等作为包覆层都能不同程度地提升 NCA 的性能。

在锂离子电池中,电解液中残留的痕量 H_2O 往往会和 LiPF_6 反应生成 HF,而 HF 和电极材料反应将导致电池循环性能的恶化^[4]。研究发现,正极材料表面存在的 Si 元素能有效中和 HF^[10]。因此,来源广泛、价格低廉、热稳定性良好的 SiO_2 可以用作改善正极材料性能的包覆物质。到目前为止,已经有用 SiO_2 包覆 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ^[11]、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ^[12]、 $\text{LiNi}_{0.915}\text{Co}_{0.075}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ ^[13]、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ ^[14] 和 LiFePO_4 ^[15] 等的公开报道。

在包覆 SiO_2 的方法中,机械混合法操作简单,却难以将 SiO_2 均匀包覆在基体材料表面,溶胶-凝胶法、原子沉积法和化学反应法等虽包覆效果较好,但操作相对复杂、不宜工业化大规模生产^[10-15]。硅烷偶联剂是具有特殊结构的低分子有机硅化合物,具有无毒、成本低等特点,广泛应用于无机粉体材料的表面处理^[16]。在锂离子电池领域,它可以在 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 表面生成稳定的富硅层,实现材料改性^[17]。

本文以硅烷偶联剂为原料、利用它可溶于水的特点,用简易的工艺对 NCA 进行表面处理,并系统分析该处理过程对材料结构和性能的影响,以期对 NCA 提供一种操作简便、效果良好的改性方法。

1 实验方法

1.1 NCA 的制备及表面处理过程

按照摩尔比 $\text{Li}:\text{M}(\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})=1.05:1$ 的比例,将 Li_2CO_3 与 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 前驱体充分研磨,混合均匀的粉末在空气气氛下 650°C 保温 5 h 后再 780°C 煅烧 15 h,得到的正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$

(标记为 NCA)。

用硅烷偶联剂对 NCA 表面进行处理的过程如下:分别将 0.05、0.1、0.2、0.3 g 硅烷偶联剂 KH550(化学式 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$)加入到 50 mL 酒精和水(质量比为 10:1)的混合液中;恒温 50°C 磁力搅拌 20 min,再分别加入 NCA 粉末 10.0 g,继续搅拌 20 min 后,将混合物放入烘箱中干燥;经研磨、置于空气气氛箱式炉中,在 450°C 保温 5 h,得到表面处理后的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料。为行文简洁,本文仅选加入 0.2 g 硅烷偶联剂、综合性能最佳的材料,标记为 a-NCA。

1.2 材料表征

使用日本理学配有石墨弯晶单色器的 Smart-lab 型 X 射线衍射仪采集数据,管压 40 kV,管流 200 mA, $\text{CuK}\alpha$ 靶辐射, $\lambda=0.15406\text{ nm}$,连续扫描速度 $2^\circ/\text{min}$,扫描范围 $2\theta=15^\circ\sim 85^\circ$;微结构和晶粒尺寸用 MDI Jade 软件 Rietveld 精修获得。采用德国蔡司 Merlin Compact 型场发射扫描电镜(SEM)获得材料的颗粒形貌和尺寸,并装配牛津仪器能谱仪(EDS)对材料的成分进行分析。用日本 JEM-2100 透射电子显微镜(TEM)观察材料表面的处理情况。在美国 Ta 公司差示扫描量热仪 Q100 和同步热分析仪 Q600 上进行差示扫描量热(DSC)和 TG-DTA 热分析。

1.3 电化学性能测试

将正极材料、聚偏氟乙烯(PVDF)和乙炔黑按质量比 8:1:1 充分混合,以 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂,配制成浆料均匀涂抹在铝箔上,在 100°C 真空箱中干燥 12 h 制成正极片;以金属锂片为负极、美国 Celgard2300 为隔膜、1 mol/L LiPF_6 的碳酸乙烯酯/碳酸二乙酯(EC/DEC)溶液为电解液,在充满氩气的手套箱中组装成 CR2016 型纽扣电池。采用深圳新威电池测试系统(CT3008W-5 V 10 mA)进行恒流充放电测试,测试过程分别在室温 25°C (RT)和高温 60°C (HT)环境下进行,充放电截止电压为 4.3~2.75 V。使用美国普林斯顿 PARSTAT 2273 型电化学工作站进行交流阻抗测试,电极电位的正弦波振幅限制为 5 mV,测试频率范围为 0.01 Hz~100 kHz。

2 结果与讨论

2.1 硅烷偶联剂的热处理分析

图 1(a)是硅烷偶联剂在空气气氛中从室温到 450°C 的 TG-DTA 曲线。DTA 曲线显示,在 241.8°C 附近出现一个较强的放热峰,主要对应硅烷偶联剂

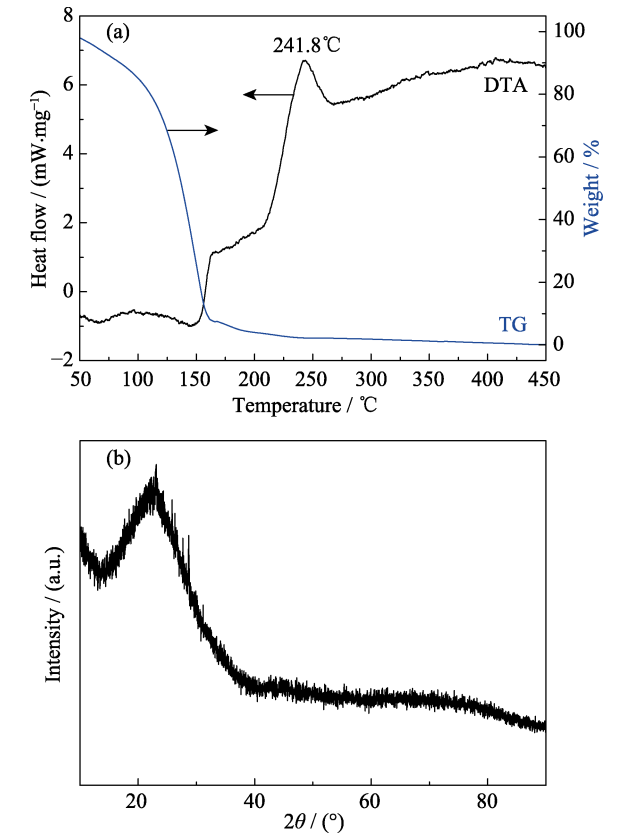


图 1 硅烷偶联剂 KH550 在空气气氛中的 TG-DTA 曲线(a) 及在 450℃ 保温 5 h 热分解产物的 XRD 图谱(b)

Fig. 1 (a) TG-DTA curves of the KH550 silane coupling agent in air and (b) XRD pattern for thermal decomposition product of the silane coupling agent after heating at 450℃ for 5 h

的氧化^[18]; TG 曲线显示, 加热温度达到 270℃ 后, 随着温度升高产物的质量不再变化, 表明在 270℃ 以上能够保证硅烷偶联剂热分解反应进行完全。在分解产物的 XRD 图谱(图 1(b))中, 2θ=22.8° 处较宽的衍射峰与文献^[15,19]报道相似, 可知产物是非晶态的 SiO₂。

2.2 硅烷偶联剂处理对 NCA 晶体结构的影响

图 2 为采用硅烷偶联剂处理前、后 NCA 的 XRD 图谱, 由图 2(a)可知, 材料没有明显变化, 各样品均具有六方晶系 α-NaFeO₂ 结构, 属于 R-3 m 空间群。放大后的 XRD 图谱(图 2(b))中(006)/(012)、(018)/(110)衍射峰有明显的分裂, 说明材料有较理想的层状结构^[10-11]。在 XRD 图谱中未识别到 SiO₂ 的特征峰, 这主要由于硅烷高温分解后生成的 SiO₂ 为非晶态、且含量也较低, 所以其衍射峰的强度相对于 NCA 较弱。对 NCA 和 a-NCA XRD 数据进行 Rietveld 结构精修的结果(如图 3、表 1)显示, 二者的结构参数 (a、c、c/a、FWHM(003)、FWHM(104))均相近, 表明 SiO₂ 未进入 NCA 晶格, 没有对其晶体结构产生影响。

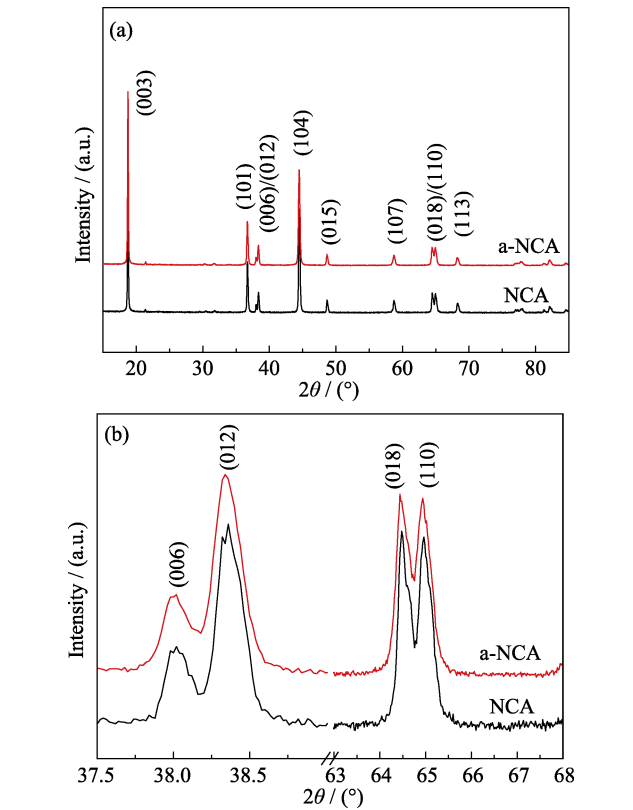


图 2 NCA 和 a-NCA 的 XRD 图谱(a)及局部放大图谱(b)

Fig. 2 (a) XRD patterns for NCA and a-NCA, and (b) their enlarged XRD patterns.

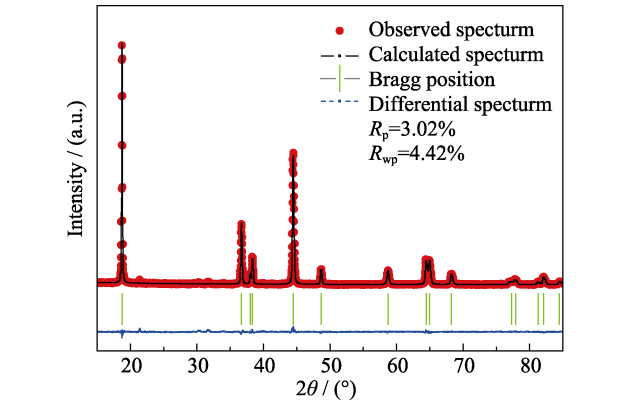


图 3 a-NCA 的 XRD Rietveld 结构精修图

Fig. 3 XRD Rietveld refinement of a-NCA

表 1 NCA 和 a-NCA 的结构参数					
Table 1 Structural parameters of NCA and a-NCA					
Sample	a/nm	c/nm	c/a	FWHM/(°)	
				(003)	(104)
NCA	0.2869	1.4193	4.948	0.130	0.225
a-NCA	0.2869	1.4200	4.949	0.131	0.228

2.3 硅烷偶联剂处理对 NCA 宏观形貌的影响

图 4(a)~(d)分别展示了在不同放大倍数下 NCA 和 a-NCA 的 SEM 照片。由图 4(a)和(c)可见, 各样品均由一次粒子团聚形成的球形二次颗粒组成, 粒径分

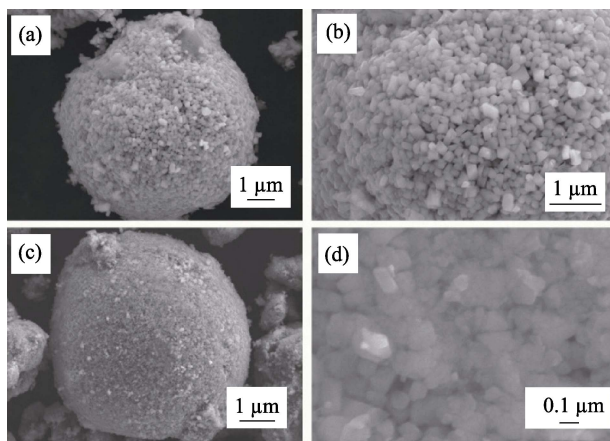


图 4 NCA(a)~(b)和 a-NCA (c)~(d)的 SEM 照片
Fig. 4 SEM images of NCA(a, b) and a-NCA (c, d)

布均在 8~12 μm 之间,说明用硅烷偶联剂表面处理对 NCA 二次颗粒的形貌和尺寸影响不大。但从图 4(b)和(d)能够明显地看出, NCA 样品的二次颗粒表面粗糙,一次粒子边界清晰;而 a-NCA 二次颗粒的表面变得相对平滑,一次粒子界面模糊,说明硅烷经高温处理后,包覆层包裹在 NCA 的表面。对图 4(d)进行的 EDS 面扫描能谱分析(如图 5 所示)可知, Ni、Co、Al 和 Si 元素都分布均匀。用 TEM 对 a-NCA 表面观察的结果如图 6 所示,结合硅烷高温煅烧后的 XRD 图谱(图 1(b))可知,非晶态 SiO_2 包覆在 NCA 颗粒表面,这将有利于阻挡电解液与 NCA 的直接接触,抑制电解液在循环过程中产生的 HF 对 NCA 侵蚀,从而改善材料的电化学性能^[10-15]。

2.4 硅烷偶联剂处理对 NCA 电化学性能的影响

图 7(a)是 NCA 和 a-NCA 在室温和高温下首次充放电曲线(电流密度为 0.1C)。它们具有相似的充放电特征,但差别也较明显。从充电曲线上看,电压平台在室温较高、且在各温度下 a-NCA 的平台更高;在放电曲线上,二者在高温下的电压平台基本相同,而室温下 a-NCA 的平台略低。与图 7(a)对应的微分容量曲线(图 7(b))显示, NCA 和 a-NCA 均在 3.65~3.85 V 电压范围内出现一对氧化还原峰,对应着 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 的氧化还原反应^[10-11];该反应峰对的电位差能够反映电极的极化,其差值越大,电极极化越强^[10];通过分析各样品 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 氧化还原峰对的差值(表 2)可知,包覆材料的差值均较小,表明包覆 SiO_2 有利于降低 NCA 电极材料的极化现象;且高温时该差值由 NCA 的 0.05 V 降到 a-NCA 的 0.01 V,说明在高温时硅烷偶联剂处理 NCA 对降低材料的极化现象更有优势。另外,在不同温度下, a-NCA 的首次放电比容量均略低(表 2,在高温下这种差别甚微),主要是由于用硅烷偶联剂处理后生成非电化

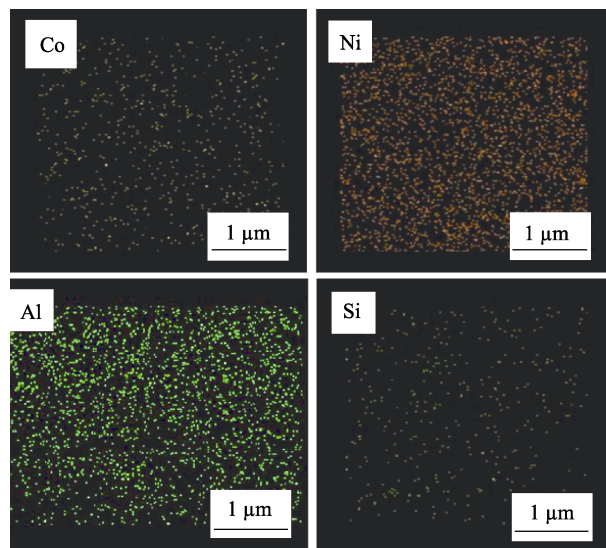


图 5 a-NCA 的 EDS 能谱图
Fig. 5 EDS mapping of a-NCA

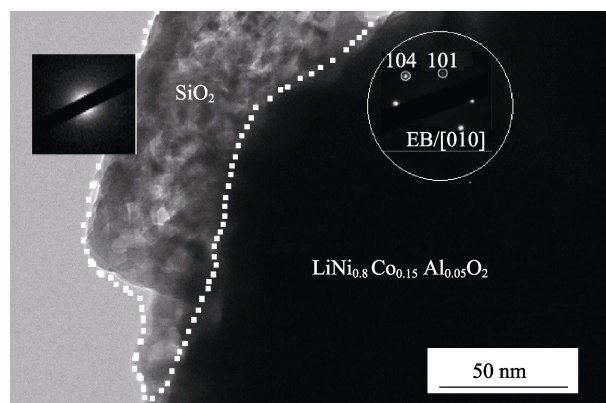


图 6 a-NCA 的 TEM 照片
Fig. 6 TEM image of a-NCA

学活性的 SiO_2 包覆层降低了电极材料中活性物质的比例;此外,各样品的放电比容量在高温时比在室温时更高(a-NCA 的差别更明显)。

NCA 和 a-NCA 在不同温度下的倍率和循环性能如图 8 所示。随着电流密度的增大,材料的放电比容量降低。在室温 0.2C 和 1C 电流密度下, NCA 的放电比容量较大,而在高温时情况相反(表 2)。同时发现,二者在室温、1C 下的放电比容量分别为 0.1C 的 85.1%和 85.2%,几乎相同;但在高温,1C 下的放电比容量分别为 0.1C 的 83.2%和 86.7%,表明用硅烷偶联剂处理 NCA 也有利于改善高温下材料的倍率性能。在 50 周循环内观察到,表面处理可明显改善材料的循环性能,不论在室温还是在高温条件下, a-NCA 的循环性能都优于 NCA。这是因为循环过程中电解液里产生的 HF 会侵蚀电极材料表面, SiO_2 包覆层能够减少电解液与电极材料颗粒表面的直接接触,抑制电解液对材料的腐蚀,从而提高材料的循环性能^[12-13,15]。尽管在高温下各样品的容量

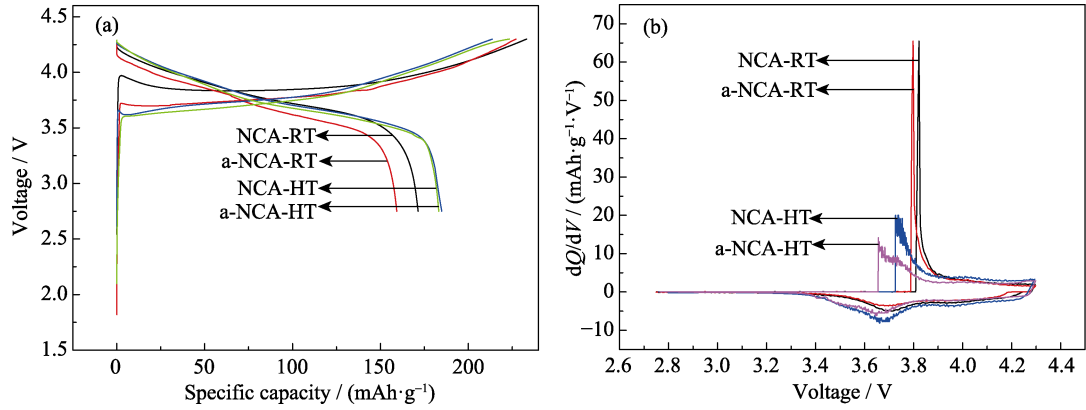


图 7 NCA 和 a-NCA 的首次充放电曲线 (a)及对应的微分容量曲线(b)
Fig. 7 (a) Initial charge-discharge curves and (b) the corresponding differential capacity (dQ/dV) of NCA and a-NCA

表 2 NCA 和 a-NCA 的电化学性能

Table 2 Electrochemical performances of NCA and a-NCA						
Sample	0.1C/(mAh·g ⁻¹)	0.2C/(mAh·g ⁻¹)	1C/(mAh·g ⁻¹)	Difference values of (Ni ²⁺ /Ni ⁴⁺)/V		Capacity retention
NCA-RT	171.5	164.7	146.0	0.11		94.7%
a-NCA-RT	164.6	153.8	140.2	0.10		96.0%
NCA-HT	184.9	174.2	153.8	0.05		86.5%
a-NCA-HT	183.2	176.4	158.9	0.01		91.4%

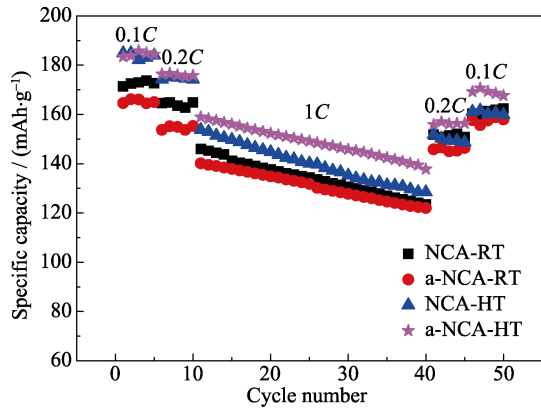


图 8 NCA 和 a-NCA 的倍率和循环性能
Fig. 8 Rate capacity and cyclic ability of NCA and a-NCA
保持率均略低, 但经硅烷偶联剂表面处理后材料的循环性能提高更明显, 经过高温 50 周循环后, 容量

仍高达 167.4 mAh/g。值得说明的是, 尽管本研究所使用的硅烷偶联剂种类、具体包覆工艺等仍需优化, 但其改善 NCA 电化学性能的效果明显优于直接用 SiO_2 粉末包覆^[10,12,20], 显示出在实际应用方面的潜力。

图 9(a)和(b)分别为 NCA 和 a-NCA 在不同温度下的交流阻抗 Nyquist 图, (b)中的插图为其相应的等效电路。图中: 高频区的半圆弧代表电解液和电极表面的极化反应形成的 SEI 膜阻抗(R_f); 中频区的半圆弧代表电荷转移电阻(R_{ct}); 低频区斜线反映的是 Li^+ 在固体电极材料中的扩散能力, 即 Warburg 阻抗(W_o)^[12,20]。另外, R_s 代表电池的体相电阻(如电解液、隔膜、电极金属极片元件的电阻)。用 Zview 软件对等效电路进行拟合后的结果(表 3)显示, 初始状态下, a-NCA 与 NCA 相比, R_s 、 R_f 和 R_{ct} 均较小、

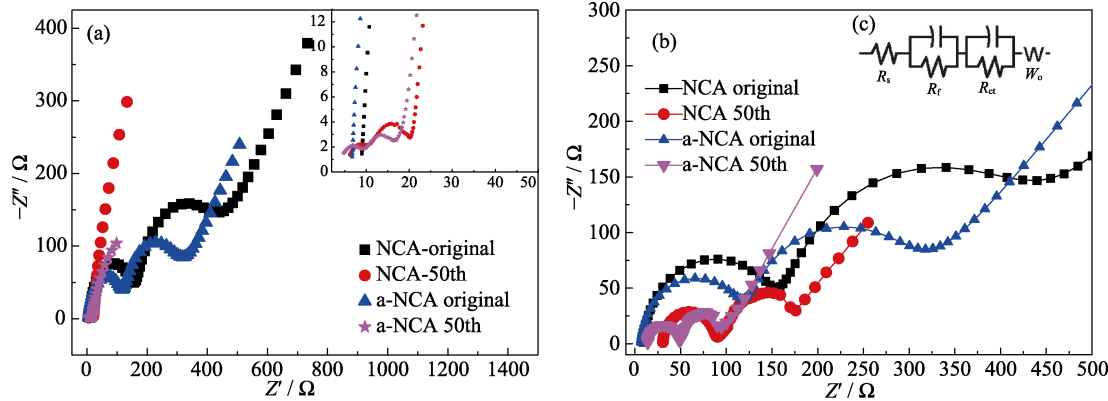


图 9 NCA 和 a-NCA 在(a)室温和(b)高温的交流阻抗图, (b)中的插图为等效电路
Fig. 9 EIS plots of NCA and a-NCA at (a) room temperature and (b) high temperature with inset (b) showing the corresponding equivalent circuit diagram

表 3 NCA 和 a-NCA 循环前后的交流阻抗值
Table 3 Electrochemical AC impedance values of NCA and a-NCA

Sample	Condition	R_s/Ω	R_f/Ω	R_{ct}/Ω	$W_o/(\times 10^{-3}, \Omega)$
NCA	Original	8.6	136.4	211.9	2.0
	RT-50th	7.5	8.3	126.1	2.8
	HT-50th	7.9	55.7	114.2	7.5
	Original	6.5	106.0	156.6	3.1
a-NCA	RT-50th	4.5	7.4	92.1	4.9
	HT-50th	6.2	21.4	75.5	8.6

而 W_o 较大, 表明用硅烷偶联剂处理后使电池的体相电阻、电极的 SEI 膜阻抗和电荷转移电阻都减小, Li^+ 在电极和电解液界面的扩散能力提高。经 50 周循环后, 各阻抗也都呈现降低趋势, 并且 a-NCA 的各阻抗减小更显著。值得注意的是, a-NCA 的初始 R_f 就明显低于 NCA, 经高温 50 周循环后, 前者的 R_f 进一步降低到后者的二分之一以下, 表明 SiO_2 包覆层有效地保护了 NCA 的表面不受电解液中 HF 的侵蚀; 同时, 虽然 SiO_2 包覆层本身导电性差, 不利于电子和 Li^+ 在 NCA 和电解液间的迁移, 但提高了电极和电解液界面 Li^+ 的扩散能力, 所以 a-NCA 的 R_{ct} 反而低于 NCA, 说明包覆层限制电解液腐蚀的保护作用在影响 R_{ct} 的因素中起主导作用。由此可见, a-NCA 倍率性能和循环性能的提高主要得益于 SiO_2 包覆层对 NCA 表面的保护, 降低了阻抗, 提高了 Li^+ 在电极和电解液界面的扩散能力。

2.5 硅烷偶联剂处理对 NCA 热稳定性的影响

经 50 周循环后将电池充电至 4.30 V, 对正极材料进行 DSC 分析, 结果如图 10 所示。NCA 和 a-NCA 在 200~250℃ 温度范围内均存在一个较明显的放热峰, 已知该放热峰主要由(充电态)高活性的含氧物质(例如 O^{2-} 、 O_2^{2-} 、 O_2 等)与电解液反应放热产生^[21]。在经过同样条件的循环后, a-NCA 的放热峰温度都得到提高, 表明硅烷偶联剂处理可抑制充电态正极材料分解释放氧, 提高与电解液的反应温度, 从而提高材料的热稳定性能。

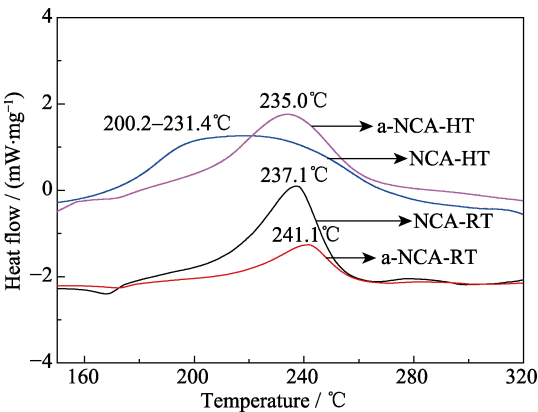


图 10 NCA 和 a-NCA 的 DSC 曲线
Fig. 10 DSC curves of NCA and a-NCA

2.6 硅烷偶联剂处理对 NCA 循环过程中晶体结构的影响

为进一步探讨硅烷处理对 NCA 正极材料循环过程中晶体结构的影响, 图 11 给出了 NCA 和 a-NCA 在循环前及不同温度下 50 次循环后的 XRD 局部放大图谱。由图 11(a)~(b)可知, 在不同温度下经过 50 次循环后, 各样品仍保持原来的 α - $NaFeO_2$ 型层状结构, 衍射峰也未发生明显宽化, 该峰向低角度偏移, 标志着晶胞参数 c 值增大, 这是因为在循环过程中, Li^+ 从晶体结构中脱出后不能全部可逆嵌入, 使 Li 层中 Li^+ 减少, 导致相邻氧层间静电斥力增大的结果^[22-23]。显然, a-NCA 的(003)衍射峰偏移较小, 意味着 a-NCA 在循环过程中 Li^+ 脱/嵌的可逆性较好。分析两种样品循环前后晶体结构参数(表 4)可以看出, 循环后二者的晶胞参数 a 、 V 均减小, c 值增大; 但 a-NCA 的晶胞参数变化较小, 在高温的情况下, 二者的差别更为明显, 以 a 为例, 高温循环后, a-NCA 的 $\Delta a/a$ (循环 50 周后 a 与初始状态 a 的差值 Δa 与初始 a 的比值)值不足 NCA 的二分之一。结果表明, 用硅烷处理 NCA 可有效抑制材料在循环过程中晶体结构的变化, 在高温环境下表现更为突出。

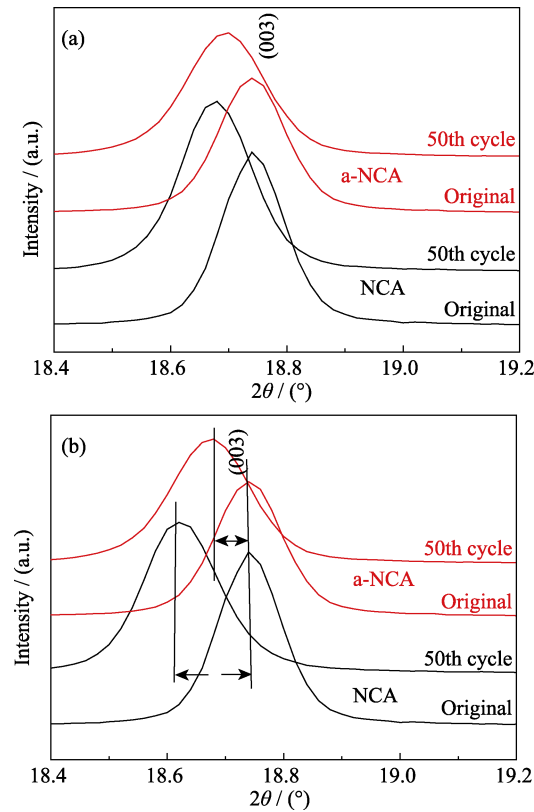


图 11 NCA 和 a-NCA 在室温(a)和高温(b)循环前后(003)峰的 XRD 图谱
Fig. 11 XRD patterns of (003) peak in original and the 50th cycle sample for NCA and a-NCA at room temperature (a) and high temperature (b)

表 4 NCA 和 a-NCA 室温和高温循环前后的结构参数
Table 4 Structural parameters of NCA and a-NCA before and after cycling at room temperature and high temperature

	Condition	a/nm	$\Delta a/a$	c/nm	$V/(\times 10^{-3}, \text{nm}^3)$
NCA	Original	0.2869		1.4193	0.1011
	RT-50th	0.2858	0.39%	1.4246	0.1007
	HT-50th	0.2841	0.96%	1.4299	0.995
	Original	0.2869		1.4199	0.1012
a-NCA	RT-50th	0.2862	0.26%	1.4224	0.1008
	HT-50th	0.2857	0.43%	1.4242	0.1001

3 结论

1) 用硅烷偶联剂经高温(450°C)加热可以在正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 表面包覆 SiO_2 , 该工艺具有简便、可行的优点。 SiO_2 包覆层为非晶态, 不影响基底材料的晶体结构。

2) SiO_2 包覆后, 材料的放电比容量略有降低, 但极化现象、循环性能、倍率性能、热稳定性有明显改善, 尤其在高温 60°C 测试条件下, 综合性能大幅提高, 显示出 SiO_2 包覆后的材料在高温工作环境下具有实际应用的潜力。

3) 综合性能的提高得益于 SiO_2 包覆层降低了电极材料的界面膜电阻, 提高了电极和电解液界面上 Li^+ 的扩散能力, 有效抑制了材料在循环过程中晶体结构的变化。

参考文献:

- [1] NITTA N, WU F, LEE J T, *et al.* Li-ion battery materials: present and future. *Mater. Today*, 2015, **18**(5): 252–264.
- [2] TRAN H Y, TÄUBERT C, WOHLFAHRT-MEHRENS M. Influence of the technical process parameters on structural mechanical and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ based electrodes – a review. *Prog. Solid State Ch.*, 2014, **42**(4): 118–127.
- [3] WANG H, LAI C, XIAO Y, *et al.* A new lithium-ion battery with $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode and lithium pre-doping hard carbon anode. *Mater. Lett.*, 2015, **160**: 250–254.
- [4] ZUO D, TIAN G, LI X, *et al.* Recent progress in surface coating of cathode materials for lithium ion secondary batteries. *J. Alloys Comp.*, 2017, **706**: 24–40.
- [5] XU Y, LI X, WANG Z, *et al.* Structure and electrochemical performance of TiO_2 -coated $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode materials. *Mater. Lett.*, 2015, **143**: 151–154.
- [6] LIU W, HU G, DU K, *et al.* Surface coating of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ with LiCoO_2 by a molten salt method. *Surf. Coat. Tech.*, 2013, **216**: 267–272.

- [7] HUANG B, LI X, WANG Z, *et al.* A facile process for coating amorphous FePO_4 onto $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ and the effects on its electrochemical properties. *Mater. Lett.*, 2014, **131**: 210–213.
- [8] LEE D J, SCROSATI B, SUN Y K. $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ -coated $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ lithium battery electrode with improved cycling performance at 55°C . *J. Power Sources*, 2011, **196**(18): 7742–7746.
- [9] HE X, DU C, SHEN B, *et al.* Electronically conductive Sb-doped SnO_2 nanoparticles coated $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode material with enhanced electrochemical properties for Li-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2017, **236**: 273–279.
- [10] CHEN C, TAO T, WANG Q, *et al.* High-performance lithium ion batteries using SiO_2 -coated $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ microspheres as cathodes. *J. Alloys Comp.*, 2017, **709**: 708–716.
- [11] FAN Y, WANG J, TANG Z, *et al.* Effects of the nanostructured SiO_2 coating on the performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode materials for high voltage Li-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2007, **52**(11): 3870–3875.
- [12] LIANG L, HU G, JIANG F, *et al.* Electrochemical behaviours of SiO_2 -coated $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode materials by a novel modification method. *J. Alloys Comp.*, 2016, **657**: 570–581.
- [13] ZHOU P, ZHANG Z, MENG H, *et al.* SiO_2 -coated $\text{LiNi}_{0.915}\text{Co}_{0.075}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ cathode material for rechargeable Li-ion batteries. *Nanoscale*, 2016, **8**(46): 19263–19269.
- [14] CHO W, KIM S M, SONG J H, *et al.* Improved electrochemical and thermal properties of nickel rich $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode materials by SiO_2 coating. *J. Power Sources*, 2015, **282**: 45–50.
- [15] LI Y, ZHAO S. Electrochemical performance of SiO_2 -coated LiFePO_4 cathode materials for lithium ion battery. *J. Alloys Comp.*, 2011, **509**(3): 957–960.
- [16] MALLAKPOUR S, MADANI M. A review of current coupling agents for modification of metal oxide nanoparticles. *Prog. Org. Coat.*, 2015, **86**: 194–207.
- [17] LIU HUAN-MIN, HUANG KE-LONG, XUE JIAN-JUN, *et al.* Study on the performance of $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-3}\text{O}_4$ by surface treatment with silane coupling agent. *Battery Bimonthly*, 2004, **34**(6): 403–405.
- [18] 王雪明. 硅烷偶联剂在金属预处理及有机涂层中的应用研究. 济南: 山东大学硕士学位论文, 2005.
- [19] HUANG WEI, CAO XUE-JUAN, ZHU HONG-ZHOU, *et al.* Research on physic adsorption and photocatalytic activity of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ with different molar content of SiO_2 . *J. Wuhan Univ. Technol.*, 2015, **37**(9): 25–31.
- [20] CHO Y, CHO J. Significant improvement of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathodes at 60°C by SiO_2 dry coating for Li-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, **157**(6): A625–A629.
- [21] SHI Y, ZHANG M, QIAN D, *et al.* Ultrathin Al_2O_3 coatings for improved cycling performance and thermal stability of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode material. *Electrochim. Acta*, 2016, **203**: 154–161.
- [22] YIN S C, RHO Y H, SWAINSON I, *et al.* X-ray/neutron diffraction and electrochemical studies of lithium de/re-intercalation in $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($x=0\rightarrow 1$). *Chem. Mater.*, 2006, **18**(7): 1901–1910.
- [23] LIN C K, REN Y, AMINE K, *et al.* In situ high-energy X-ray diffraction to study overcharge abuse of 18650-size lithium-ion battery. *J. Power Sources*, 2013, **230**: 32–37.