

高电压钴酸锂在可穿戴纤维状电池的应用研究

武佳龙¹, 肖云菲¹, 郭云馨¹, 李 瑀^{1*}

(1.北京化工大学材料学院, 北京市, 100029; *通讯作者, liyuajde@tju.edu.cn)

摘 要: 针对可穿戴电子设备对柔性能源模块的高能量密度、高电压输出及长循环寿命的迫切需求, 传统刚性电池因形态适配性不足, 难以满足可穿戴设备轻量化、集成化的发展趋势; 而现有纤维电池体系受限于活性物质利用率低(LiCoO_2 实际容量仅约140 mAh/g)、界面稳定性差及机械柔性与电化学性能协同不足等问题, 制约了其实际应用拓展。本研究制备了高电压铜包覆钴酸锂(La-LCO), 并将其制备为纤维电极, 采用隔膜三维包裹结构组装正负极纤维, 并通过真空注液法注入电解液, 构建螺旋缠绕型纤维电池。纤维电池在3.0-4.6 V电压范围内, 0.5C倍率下循环300次后容量保持率达92.86%, 2000次弯曲后容量仍保持85.5%, 结合4.6 V电化学稳定窗口及低阻抗特性, 验证了界面工程与结构设计的协同优化效果。设计理念可推广至其他高电压正极体系, 推动下一代柔性储能器件的实用化进程。

关键词: 柔性; 高电压; 钴酸锂; 纤维电池

引言

随着可穿戴电子设备向轻量化[1, 2]、智能化[3, 4]和高度集成化[5, 6]方向快速发展, 传统刚性电池已难以满足柔性电子系统对能源供给的形态适配性与功能兼容性要求。纤维状锂电池因其独特的一维结构[7, 8]、优异的柔韧性[9, 10]和可编织特性[11, 12], 成为下一代可穿戴设备能源模块的核心解决方案[13]。然而, 现有纤维电池体系普遍面临能量密度不足、电压平台偏低及循环稳定性差等技术瓶颈, 严重制约了其在高功耗场景下的应用拓展[11, 14, 15]。

钴酸锂(LiCoO_2)作为商业化最成功的锂离子电池正极材料[10, 16], 具有理论容量高(274 mAh/g)[17]、电压平台稳定[18]及电子电导率优异[19]等优势[20], 但其实际比容量较低(约140 mAh/g), 远低于理论值, 严重制约了设备续航能力与实际应用范围[21]。此外, 可穿戴设备对电池柔韧性的苛刻要求, 进一步加剧了活性物质脱落与界面劣化的风险。如何在保持纤维电池优异机械性能的前提下, 突破其容量瓶颈, 成为实现高性能可穿戴能源系统的关键科学问题[10]。

近年来, 研究者在纤维状锂离子电池性能方面取得阶段性进展。2021年, 彭慧胜团队[15]揭示了纤维电池内阻随长度变化的规律, 发现内阻先减小后趋于稳定, 为连续化制备提供了理论支撑。复旦大学王兵杰团队[22]研发的纤维状水系锂离子电池, 以取向碳纳米管(CNT)复合纤维为核心电极材料, 替代传统块状电池的刚性结构。通过在CNT表面原位生长聚酰亚胺(PI)或锰酸锂(LiMn_2O_4)活性物质, 构建了三维导电网络, 显著提升了电极的储能密度和倍率性能。

本研究针对可穿戴设备对高能量密度、高电压输出及长寿命纤维电池的迫切需求[23], 提出一种基于螺旋缠绕结构的纤维状高电压钴酸锂电池设计方案。通过螺旋构型优化离子传输路径, 结合掺杂改性 LiCoO_2 正极, 实现了4.6 V高电压平台下纤维电池的稳定运行。实验结果表明, 该体系在保持优异柔韧性的同时, 具有良好的电化学性能, 循环弯曲2000次后容量保持率达85.5%, 0.5C循环300圈容量保持率92.86%, 该材料为可穿戴电子设备的能源模块开发提供了新技术路径。

1. 实验部分

1.1. 材料与仪器

金属锂, 来自嘉兴纳鑫新材料科技有限公司; 聚偏氟乙烯(PVDF), 来自Arkema(阿科玛); N-甲基吡咯烷酮(NMP), 来自滨州裕能化工有限公司; 电解液, 来自宁波蓝理新能源科技有限公司; 隔膜, 来自东莞市科路得新能源科技有限公司; 聚丙烯管, 来自河北乾夺塑胶制品有限公司; 碳酸锂, 乙醇, 四氧化三钴来自上海麦克林生化科技股份有限公司; 氯化镧, 来自中国医药集团有限公司。

1.2. 高压钴酸锂的制备

本实验采用高温固相反应制备钴酸锂[24]。将3.195g碳酸锂与6.805g四氧化三钴作为原料, 无水乙醇作为分散剂, 置于球磨罐中充分进行混合, 之后将混合粉末转移至坩埚中, 放入马弗炉800度热处理12小时, 自然冷却得到钴酸锂粉末(LCO)。

之后采用离子交换法制备铜包覆的钴酸锂[25]。首先配置不同浓度的氯化铜溶液, 将LCO粉末加入到氯化铜溶液中, 用超声机将其超声分散, 之后将其置于磁力搅拌器上加热搅拌直至溶剂完全蒸发, 将剩余黑色固体进行离心烘干, 在置于马弗炉空气氛围中800 °C煅烧6小时, 升温速度4 °C/min, 自然降温, 获得最终产物La-LCO。

1.3. 纤维状电池的制备

首先需要的将正极材料与导电添加剂进行充分的混合, 以确保材料的良好电化学性能。首先, 将正极材料La-LCO、PVDF、Super-P、按质量比95:2:3进行称量。三者混合后, 使用球磨机进行2h的球磨处理。在球磨过程中, 为了增强物料的流动性和湿润性, 加入适量的N-甲基吡咯烷酮(NMP), 有效地帮助粉末状材料分散, 并形成均匀的浆料。直到所有的粉末都被完全润湿, 浆液变得光滑, 且没有明显的颗粒状物质。此时, 混合物准备好进入下一步工艺。

将浆液涂覆到用300°C退火3h的直径200微米铝丝上, 60 °C下干燥1小时, 以去除其中的溶剂, 并在电极表面产生多孔结构, 确保浆液中溶剂的挥发不影响电极的形成。经过1小时的烘烤, 浆液中的大部分NMP溶剂被蒸发掉, 剩余的材料已经开始固定在铝丝表面。随后, 涂布后的铝丝被转移到真空烘箱中, 在80°C下进行进一步烘干10小时, 以去除残留的溶剂, 并保证正极材料的结构稳定性。

将得到的负极材料使用隔膜进行紧密包裹, 结构设计: 该方式采用类似“口袋”的三维包裹结构, 隔膜材料通过机械或化学方式形成闭合或半闭合的腔体, 将电极纤维完全包裹。以两边都具有活性物质的正极纤维为中心, 依次包裹隔膜、负极纤维, 根据能量密度大小以及优化条件确定正、负极的个数。注入电解液方式为真空注液: 在手套箱中将组装体置入注液仓, 注入电解液至完全浸润, 真空度-0.1MPa, 维持30分钟。

2. 结果与讨论

2.1. 形貌分析

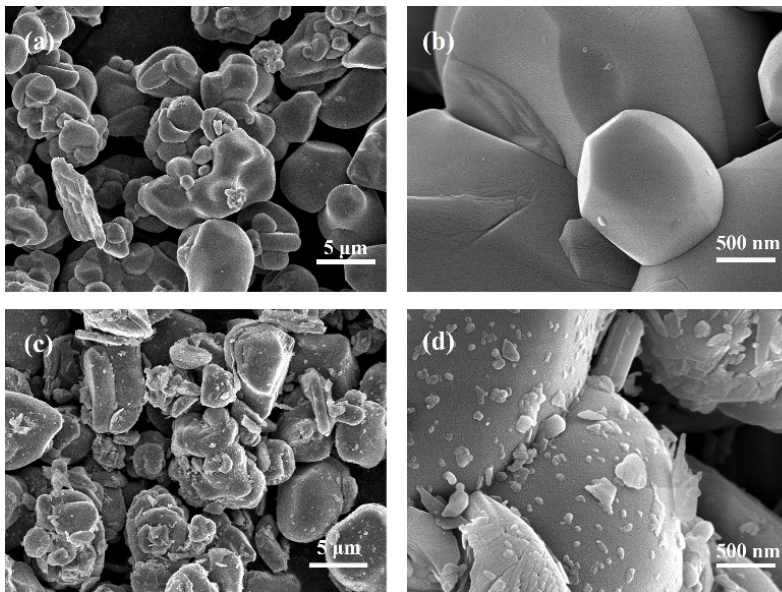


图1 (a) (b) 为LCO粉末的SEM图像；(c) (d) 为La-LCO粉末的SEM图像

图1为LCO、La-LCO颗粒的SEM图像,两种样品的颗粒尺寸均在2~20 μm的范围内,相比之下La-LCO的颗粒尺寸较大一些,可能是600度煅烧后在退火过程中的再结晶行为导致的。通过进一步观察单个颗粒的SEM图像,可以看出原始LCO颗粒形状不规则、表面光滑,而La-LCO可以明显发现颗粒表面有细小颗粒,可能是由于表面包覆物富集在表面所致。但总体来说二者均具有平整且较为粗糙的表面,说明所设计的包覆工艺对LCO颗粒整体的表面形貌影响较小。

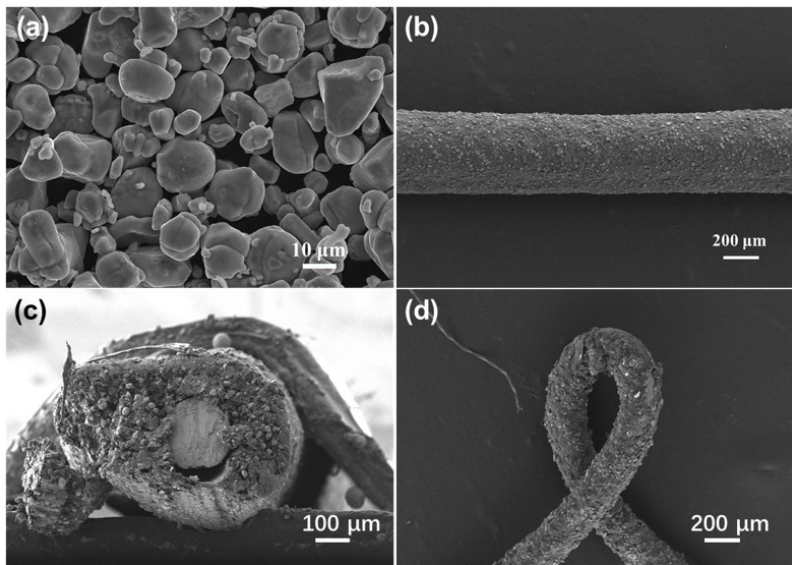


图2 (a) 钴酸锂原材料扫描电镜图；(b) 纤维电极扫描电镜图；(c) 纤维电极横截面；(d) 弯曲的纤维电极(曲率半径500 μm)

如图2a所示,通过高分辨率SEM图像可以清晰地观察到,改性高电压钴酸锂(LiCoO_2)活性物质呈现出类球形颗粒形貌,且粒径分布范围较广,从约200 nm的小颗粒到20 μm的大颗粒均有分布,显示出一定的颗粒级配特性。这种多尺度颗粒分布有助于形成更致密的堆积结构,同时为电解液浸润和锂离子扩散提供多尺度通道。

进一步的表面形貌观察(图2b)显示,改性高电压钴酸锂活性物质均匀涂敷在金属纤维基体表面,形成连续而致密的涂层。金属纤维基体直径约200 μm,涂层在纤维表面呈现出均匀覆盖状态,表明制备工艺具有较高的涂层一致性。截面测量结果(图2c)显示,钴酸锂涂层的厚度约为150~200 μm,且整个涂层厚度均匀,进一步验证了材料制备过程中涂布工艺的均匀性与可控性。

值得注意的是,涂层表面在电极曲率半径约200 μm的金属纤维基体上未出现明显的裂纹或剥落现象(图2d),显示出较好的机械稳定性。涂层中纳米级钴酸锂颗粒之间存在丰富的孔隙结构,形成多孔网络,这种多孔结构有助于电解液的充分渗透,并为锂离子传输提供更短的扩散路径,从而优化电极的电化学性能。通过多尺度SEM分析,可以初步推测这种均匀的纳米颗粒堆积结构在提升电极的倍率性能和循环稳定性方面具有潜在优势。

2.2. 元素分析

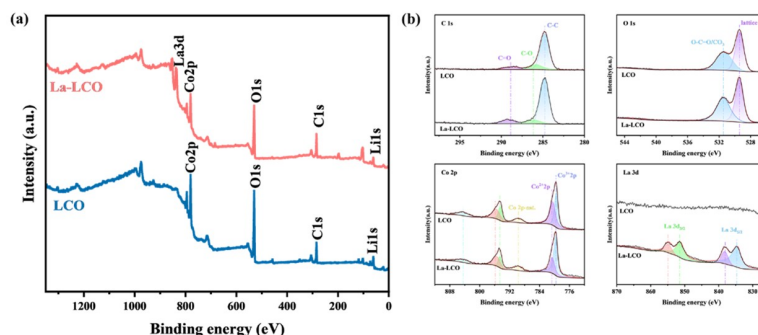


图3 (a) LCO以及La-LCO的XPS图谱 (b) LCO以及La-LCO的C 1s、O 1s、Co 2p和La 3d轨道的XPS图谱

对LCO和La-LCO粉末样品进行了XPS表征,详细分析了包覆前后LCO颗粒表面元素组成及化学态。图3a是包覆前后的全谱图的对比,只在La-LCO的全谱图中大约835 eV处明显看到La元素的特征峰,证明只有包覆后才有镧元素的存在。图3b又进一步分析了LCO和La-LCO的C 1s、O 1s、Co 2p和La 3d轨道的XPS能谱。从Co 2p的特征峰可以看到包覆后没有额外的Co元素的峰出现,位于779.67 eV、794.67 eV处的特征峰都被认为是LCO中的Co³⁺的特征峰。这也表明,包覆仅存在于材料的表面,并没有进入到材料之中去改变Co元素的价键结构,主体结构仍然是完美的层状LCO。这之前 XRD 以及SEM的结果相同。通过分析O 1s的特征峰,位于529.4 eV的峰代表的是LCO晶格中的O所显示出来的峰,可以看到由于表面包覆了物质,所以La-LCO表面的峰的强度会相对于LCO来说弱一些,这也直接证明表面的确包覆着某种物质;位于531.2 eV处的峰代表的LCO表面的一些氧化物。可以看到包覆后峰的强度有减少,可以说明表面包覆的物质可以在氧气中保持稳定,不会与空气中的水、CO₂等物质发生反应,包覆物质有一定的钝化效果。从以上结果中可以得出,氧化镧成功地包覆在了LCO的表面。

2.3. 电化学分析

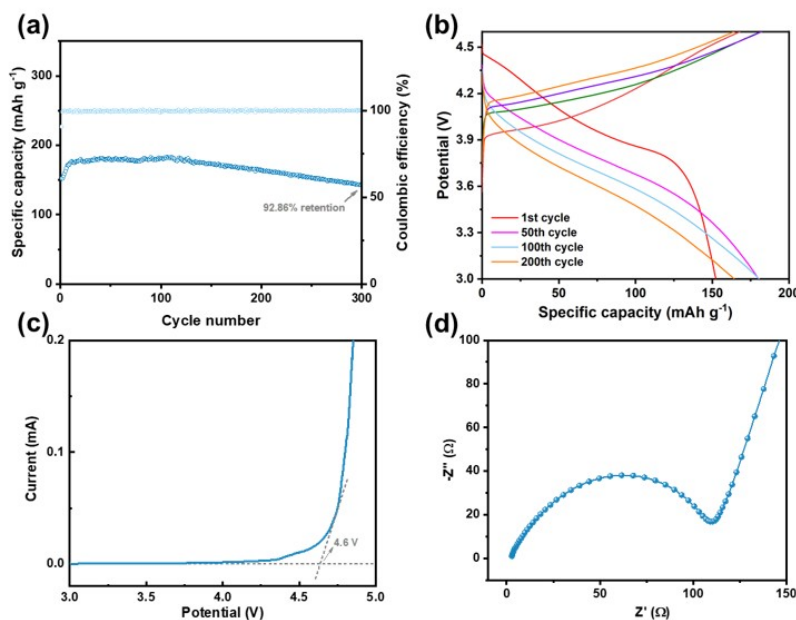


图4 (a) 高压LCO纤维电池0.5C环性能曲线, (b) 在不同循环圈数的充放电曲线, (c) 纤维电池的LSV曲线, (d) 纤维电池的奈奎斯特曲线

为了评估镧包覆对LCO纤维电池电化学性能,在3.0~4.6 V电压范围内进行了恒流充放电循环测试,使用0.5 C的倍率进行循环。由图4 (a) 可以看出,纤维电池首效为90.78%,在300个循环之后具有141.47 mAh g⁻¹的容量(92.86%的容量保持率)。图4 (b) 是选取了第1, 50, 100, 200圈的充放电曲线图,我们还对纤维电池电解液进行了测试图4 (c),样品具有4.60 V的电化学稳定窗口。图4 (d) 为对电池的阻抗进行了测试,由图可看出纤维状锂离子电池电导率较高。

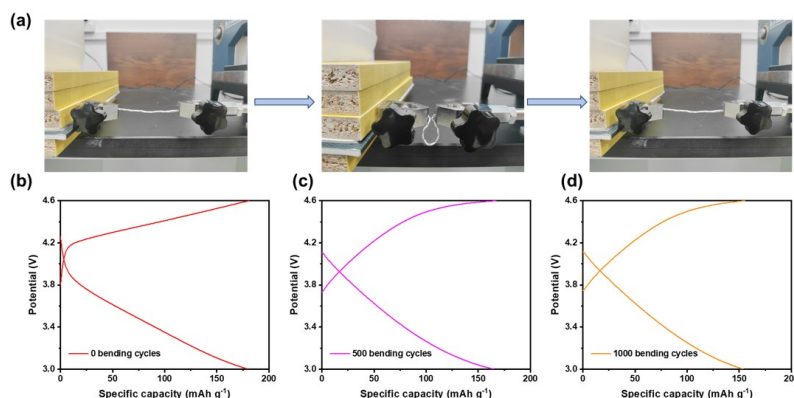


图5 (a) 纤维电池使用循环弯曲实物图; (b) 第1次、(c) 第1000次、第2000次弯曲后的充放电曲线图

经过2000次的反复弯曲循环后,纤维电池放电比容量可达到 154.4 mAh g^{-1} ,相比于未进行弯曲测试的电池(放电比容量 180.6 mAh g^{-1}),容量保持率可达85.5%,表现出优异的机械稳定性和电化学稳定性。这一结果表明,纤维电池在长时间多次弯折的情况下,仍能够保持较高的容量输出,且性能衰减较小,充分验证了其独特的结构设计对机械变形的耐受能力。纤维电池优异的弯曲稳定性主要得益于其柔性金属纤维基体提供的良好机械支撑作用,以及改性高电压钴酸锂活性物质均匀涂敷在纤维基体表面所形成的连续多孔涂层结构。多孔结构不仅为锂离子传输提供了丰富的扩散通道,还有效缓冲了弯曲过程中材料内部应力的集中,从而显著增强了电极材料的抗弯折能力。这种出色的柔性和机械稳定性使纤维电池在柔性电子设备、可穿戴智能设备以及智能纺织品等领域展现出广阔的应用前景,能够满足未来柔性储能器件对轻量化、高能量密度以及长寿命的需求,为下一代柔性储能技术的发展提供了重要的技术支撑。

3. 结论

本研究通过铜元素包覆改性钴酸锂,显著提升了钴酸锂基纤维状锂离子电池的综合性能。形貌分析表明,La-LCO颗粒表面均匀覆盖纳米级包覆物,形成多尺度级配结构(200 nm-20 μm),既保留了LCO主体结构的完整性,又通过表面粗糙化增强了电解液浸润性;纤维电极中150-200 μm 厚度的均匀涂层,以曲率半径500 μm 弯曲,多孔网络结构有效缓冲应力并缩短锂离子扩散路径。元素分析证实La以氧化铜形式稳定包覆于LCO表面,且包覆层可抑制LCO表面氧化物与空气反应。La-LCO纤维电池在3.0-4.6 V电压下0.5C循环300次后容量保持率达92.86%,2000次弯曲后容量仍保持85.5%,结合4.6 V电化学窗口及低阻抗特性,验证了该纤维状锂离子电池有良好的电化学性能及稳定的机械柔性。该研究为高电压、柔性储能器件的设计提供了材料与结构一体化的解决方案。

参考文献

- [1] DAS A K, GOSWAMI P, ANAND S, et al. Design of secure and lightweight authentication protocol for wearable devices environment[J]. IEEE Journal of Biomedical and Health Informatics, 2017, 22(4): 2447-2448.
- [2] COELHO Y L, SILVA B M, MOREIRA A, et al. A lightweight framework for human activity recognition on wearable devices[J]. IEEE Sensors Journal, 2021, 21(21): 24471-24481.
- [3] BAYOUMY K, GABER M, ELTAYEB A, et al. Smart wearable devices in cardiovascular care: where we are and how to move forward[J]. Nature Reviews Cardiology, 2021, 18(8): 581-599.
- [4] ADAPA A, AHN J W, KIM K, et al. Factors influencing the adoption of smart wearable devices[J]. International Journal of Human-Computer Interaction, 2018, 34(5): 399-409.
- [5] ZHANG Y, WANG L, ZHOU B, et al. Hybrid integration of wearable devices for physiological monitoring[J]. Chemical Reviews, 2024, 124(18): 10386-10434.
- [6] LI M, CHEN T, LIU W, et al. A highly integrated sensing paper for wearable electrochemical sweat analysis[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2021, 174: 112828.
- [7] ZHANG Y, WANG L, ZHAO Y, et al. Advances in wearable fiber-shaped lithium-ion batteries[J]. Advanced Materials, 2016, 28(22): 4524-4531.
- [8] HE J, LI C, ZHANG X, et al. From one-dimensional to three-dimensional, the criss-crossed fiber material forged a high-performance lithium-sulfur battery[J]. Chemical Engineering Journal, 2024: 15312.
- [9] LU L, HU Y, DAI K. The advance of fiber-shaped lithium ion batteries[J]. Materials Today Chemistry, 2017, 5: 24-33.
- [10] MO F, CHEN J, ZHOU G, et al. An overview of fiber-shaped batteries with a focus on multifunctionality, scalability, and technical difficulties[J]. Advanced Materials, 2020, 32(5): 1902151.
- [11] ZHOU Y, WANG C, LU W, et al. Recent advances in fiber-shaped supercapacitors and lithium-ion batteries[J]. Advanced Materials, 2020, 32(5): 1902779.
- [12] ZHANG C, LV W, ZHOU G, et al. Flexible fiber and fabric batteries[J]. Advanced Materials Technologies, 2018, 3(10): 1700302.
- [13] LI C, LIU H, ZHANG X, et al. Polymers for fiber batteries[J]. Macromolecules, 2025.
- [14] JAIN R, LING C, ZHANG M, et al. Nanostructuring versus microstructuring in battery electrodes[J]. Nature Reviews Materials, 2022, 7(9): 736-746.
- [15] HE J, LU W, CHEN H, et al. Scalable production of high-performing woven lithium-ion fibre batteries[J]. Nature, 2021, 597(7874): 57-63.
- [16] KO G, PARK S, LEE J, et al. Doping strategies for enhancing the performance of lithium nickel manganese cobalt oxide cathode materials in lithium-ion batteries[J]. Energy Storage Materials, 2023, 60: 102828.
- [17] WANG L, CHEN B, LIU J, et al. Reviving lithium cobalt oxide-based lithium secondary batteries-toward a higher energy density[J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47(17): 6505-6602.
- [18] LIN C, ZHANG X, WANG Y, et al. Structural understanding for high-voltage stabilization of lithium cobalt oxide[J]. Advanced Materials, 2024, 36(6): 2307404.
- [19] LIU H J, WANG G X, PARK J, et al. Nano-sized cobalt oxide/mesoporous carbon sphere composites as negative electrode material for lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(22): 6497-6507.
- [20] WEI J, ZHANG L, WANG X, et al. Double coated LiF/PAN lithium cobaltate cathode material to achieve high voltage and high cycling stability[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2025: 181607.
- [21] WANG B, BATES J B, HART F X, et al. Characterization of thin-film rechargeable lithium batteries with lithium cobalt oxide cathodes[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1996, 143(10): 3203-3210.
- [22] LIAO M, YE L, ZHANG Y, et al. Industrial scale production of fibre batteries by a solution-extrusion method[J]. Nature Nanotechnology, 2022, 17(4): 372-377.
- [23] CHONG Y W, LEE B K, KIM K, et al. Energy harvesting for wearable devices: A review[J]. IEEE Sensors Journal, 2019, 19(20): 9047-9062.
- [24] ARIYOSHI K, YUZAWA K, YAMADA Y. Reaction mechanism and kinetic analysis of the solid-state reaction to synthesize single-phase $\text{Li}_2\text{Co}_2\text{O}_4$ spinel[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2020, 124(10): 5500-5508.
- [25] KOH K Y, YANG Y, CHEN J P. Critical review on lanthanum-based materials used for water purification through adsorption of inorganic contaminants[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2021, 51(1): 1-30.