

ZrO₂ 包覆的层状富锂正极材料 0.6Li[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O₂·0.4LiNi_{5/12}Mn_{5/12}Co_{1/6}O₂ 的电化学性能

黄继春 梅 琳 马 峥 朱贤雨 全景宾 李德成*

(苏州大学物理与光电能源学部, 苏州纳米科技协同创新中心, 苏州 215006)

摘要: 采用喷雾干燥法合成了富锂层状氧化物正极材料 0.6Li[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O₂·0.4LiNi_{5/12}Mn_{5/12}Co_{1/6}O₂ (简称 LNMCO), 并使用 Zr(CH₃COO)₄ 进行 ZrO₂ 的包覆改性。TEM 测试结果显示纳米级的 ZrO₂ 颗粒附着在 LNMCO 的表面。包覆质量分数为 1.5% 的 ZrO₂ 包覆样品的首圈库伦效率和放电比容量有着显著提升, 在室温下其首圈库伦效率和放电比容量 (电流密度: 20 mA·g⁻¹, 电压: 2.0~4.8 V) 分别为 87.2%, 279.3 mAh·g⁻¹, 而原样则为 75.1%, 224.1 mAh·g⁻¹, 循环 100 圈之后, 1.5% ZrO₂ 包覆样品的放电比容量为 248.3 mAh·g⁻¹, 容量保持率为 88.9%, 高于原样的 195.9 mAh·g⁻¹ 和 87.4%。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 富锂层状氧化物正极; 氧化锆包覆

中图分类号: O646.541; O614.41*2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)07-1236-07

DOI: 10.11862/CJIC.2017.173

Electrochemical Performance of Li-rich Layered Cathode Material 0.6Li[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O₂·0.4LiNi_{5/12}Mn_{5/12}Co_{1/6}O₂ by ZrO₂ Coating

HUANG Ji-Chun MEI Lin MA Zheng ZHU Xian-Yu QUAN Jing-Bin LI De-Cheng*

(College of Physics, Optoelectronics and Energy & Collaborative Innovation Center of
Suzhou Nano Science and Technology, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215006, China)

Abstract: Lithium-rich layered oxide materials 0.6Li[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O₂·0.4LiNi_{5/12}Mn_{5/12}Co_{1/6}O₂ (named as LNMCO) have been prepared by spray-drying method and followed by high temperature annealed and surface coated with ZrO₂. The TEM results show that the ZrO₂ layer with nano size particles is located on the surface of the particles. The initial coulombic efficiencies and discharge capacities of the 0.6Li[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O₂·0.4LiNi_{5/12}Mn_{5/12}Co_{1/6}O₂ lithium-rich layered oxide material are largely improved by ZrO₂ coating, and the value is 87.2%, 279.3 mAh·g⁻¹, compared to 75.1%, 224.1 mAh·g⁻¹, respectively, for the bare sample at the room temperature and at a current density of 20 mA·g⁻¹ in the voltage range of 2.0 to 4.8 V when the content of ZrO₂ is 1.5%. After 100 cycles, the 1.5% ZrO₂-coated sample shows a high discharge capacity of 248.3 mAh·g⁻¹ with a capacity retention of 88.9%, while the bare LNMCO presents a lower discharge capacity of 195.9 mAh·g⁻¹ with a capacity retention of 87.4%.

Keywords: lithium-ion batteries; cathode material; lithium-rich layered oxide cathode; Zirconium oxide coating

近年来, 一系列全球化问题比如化石燃料的日益枯竭, 环境污染, 人口增长以及全球气候变暖使得人类对能源存储的需求越来越迫切^[1-4]。锂离子电池能够满足储能需求。然而, 当前商业化的

锂离子正极材料比如 LiCoO₂^[5]、LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂^[6]、LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O₂^[7]、尖晶石 LiMn₂O₄^[8]、橄榄石 LiFePO₄^[9] 仍然不能很好的满足这个需求。近年来, 富锂层状固溶体氧化物材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ (M=

收稿日期: 2017-02-18。收修改稿日期: 2017-05-21。

*通信联系人。E-mail: lidecheng@suda.edu.cn

Ni, Co, Mn, etc.) 由于其具有较高的比容量, 较低的价格以及很好的热稳定性吸引了很多研究人员的注意。然而富锂层状固溶体材料所存在的一些缺点限制了其商业化的发展比如首圈高的不可逆容量, 较差的倍率性能以及循环过程中电压的下降^[10-14]。

因此当前很多的研究工作致力于解决以上问题。比如掺杂过渡金属元素 $\text{Fe}^{[15]}$ 、 $\text{Mo}^{[16]}$ 、 $\text{Ru}^{[17-18]}$ 、 $\text{F}^{[19]}$ 、 $\text{Mg}^{[20]}$ 、 $\text{Ti}^{[21]}$ 、 $\text{Y}^{[22]}$ 等能够增强其电化学性能, 这是目前对材料改性的一种方法。而另一种方法是在材料的表面包覆碳, ZrO_2 ^[5]、 $\text{MgO}^{[23]}$ 、 $\text{CaF}^{[24]}$ 等能够避免电极材料和电解液直接接触从而提升材料的电化学性能, 稳定了材料充放电过程中的晶体结构^[13], 这两种方法我们都有研究过, 掺杂主要是掺杂的离子进入了材料的晶格中从而在循环过程中稳定了材料的结构, 而包覆主要是通过电极材料的表面包覆一层惰性物质防止电极材料和电解液的直接接触从而保持主体材料结构的稳定。Hu^[7] 等采用 ZrO_2 包覆 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 材料, 主要探究 ZrO_2 包覆层对样品在高电压区域的电化学性能的影响。在此之前, 我们研究了 Zr 掺杂对于富锂层状固溶体氧化物 $0.6\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot 0.4\text{LiNi}_{5/12}\text{Mn}_{5/12}\text{Co}_{1/6}\text{O}_2$ 电化学性能的影响, 发现通过 4% Zr 的掺杂能够提升材料的首圈放电比容量以及倍率性能, 然后我们再用 ZrO_2 包覆 $0.6\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot 0.4\text{LiNi}_{5/12}\text{Mn}_{5/12}\text{Co}_{1/6}\text{O}_2$ 样品, 探究 ZrO_2 包覆对样品的电化学性能的影响, 然后对比两种改性方法的优缺点。从 XRD、TEM 和 HRTEM 分析中可以得出, ZrO_2 包覆样品并没有改变原样的结构, 而对于 4% Zr 掺杂样品, Zr^{4+} 进入了材料的晶格中从而在循环过程中稳定了材料的结构。此外, 1.5% ZrO_2 包覆样品的首圈库伦效率, 首次放电比容量和循环性能要优于 4% Zr 掺杂样品, 而 4% Zr 掺杂样品的倍率性能要优于 1.5% ZrO_2 包覆样品。

本研究先采用喷雾干燥法合成 LNMCO, 然后采用溶胶凝胶法进行 ZrO_2 包覆, 与原样相比, 包覆质量分数为 1.5% 的样品显示出更好的放电比容量, 更高的首圈库伦效率以及倍率性能。 ZrO_2 包覆层对富锂层状氧化物的电化学性能的影响将会详细研究。

1 实验部分

1.1 富锂正极材料 LNMCO 的制备

将 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (过量 5%)、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 按化学

计量比再加入等物质的量的一水合柠檬酸配制成为 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液, 然后用喷雾干燥仪将搅拌均匀的溶液合成粉末状前驱体。将少量前驱体置于马弗炉中 900°C 快烧 25~30 s, 然后将快烧后的产物研磨, 压片, 放入于马弗炉中 900°C 煅烧 12 h, 煅烧结束后立刻用液氮淬火, 然后研磨烘干, 即得到 $0.6\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot 0.4\text{LiNi}_{5/12}\text{Mn}_{5/12}\text{Co}_{1/6}\text{O}_2$ (命名为 LNMCO) 样品。

1.2 ZrO_2 包覆 LNMCO 的制备

取适量 $0.6\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot 0.4\text{LiMn}_{5/12}\text{Ni}_{5/12}\text{Co}_{1/6}\text{O}_2$ 正极材料溶于 100 mL 水中, 搅拌 0.5 h, 然后将柠檬酸与醋酸铅按 1:1 的物质的量之比称取分别溶于水中, 其中选取氧化铅包覆量占正极材料质量的 1.5%、3%、5% (在文章中出现的百分比皆为质量百分比)。然后分别将柠檬酸溶液, 醋酸铅溶液一滴一滴加入正极材料中, 不断搅拌并将水浴温度升到 80°C 密闭反应 3 h 左右, 最后蒸发水汽直至溶液呈凝胶状。将上述产物置于 110°C 下干燥 12 h, 研磨, 压片, 然后在马弗炉中 400°C 煅烧 5 h, 自然冷却后研磨, 即得到 ZrO_2 包覆的 $0.6\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot 0.4\text{LiMn}_{5/12}\text{Ni}_{5/12}\text{Co}_{1/6}\text{O}_2$ 复合正极材料。

1.3 样品的表征与电化学测试

使用日本 Rigaku IV 的 XRD 测试材料的结构, 以 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射源 ($\lambda=0.15405 \text{ nm}$), 管压为 40 kV, 管流 40 mA, 扫描速度 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描角度 (2θ) 为 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。采用日本的 SU8010 扫描电镜进行形貌的观察, 电压 10 kV。美国 ESCALAB 250Xi 的 XPS 测试元素化合价, $\text{Al K}\alpha$ 辐射源, 以 C1s 284.6 eV 为标准的测试能谱。TEM 为美国 FEI-Tecna G2 F20 S-TWIN, 电压为 200 kV。

将活性物质、Super-P (导电剂)、PVDF (粘结剂) 按 8:1:1 的质量比均匀搅拌混合在有机溶剂 NMP 中约 6 h, 随后用涂膜机将浆料均匀地涂覆在铝箔上, 然后放入 110°C 的真空干燥箱中烘 12 h, 将极片取出冲成直径为 14 mm 的圆片作为正极, 金属锂作为负极, 美国 Celgard2400 为隔膜, $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}(1:1)$ 为电解液, 在充满氩气的手套箱中组装成 CR2032 扣式电池。将装好的 CR2032 扣式电池放在 Land-CT2001 电池测试系统上静置 6 h, 然后分别进行恒流充放电, 倍率充放电测试。电池测试主要在室温 (25°C), 电压 2~4.8 V, 电流密度 $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 下进行恒流充放电, 在电流密度为 20、100、200、400、600

$\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 下进行倍率充放电。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征和 XPS 分析

图 1 为不同 ZrO_2 含量包覆样品的 X 射线衍射图。从图中可以看出,所有样品的衍射峰都比较尖锐且具有良好的结晶度,其主要的衍射峰具有层状六角 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构的 $R\bar{3}m$ 空间群,另外在 $20^\circ \sim 25^\circ$ 的较弱峰为单斜 $C2/m$ 空间群的 LiMn_6 阳离子超晶格有序排列,这个类似于 Li_2MnO_3 结构^[25]。从图 1 中没有观察到明显的 ZrO_2 的峰,可能是 ZrO_2 处于非晶状态。

表 1 为不同 ZrO_2 含量包覆样品的晶格参数(a , c),晶格体积(V)和 I_{003}/I_{104} 。晶格参数 a 、 c 分别为金属原子之间的距离以及层间距。从表中可以看出, ZrO_2 包覆样品和未包覆样品的 a 值几乎一样,表明 ZrO_2 仅仅只是包覆在样品的表面,并没有进入样品的晶格中,这一点和我们后面的 TEM 测试的结果是一

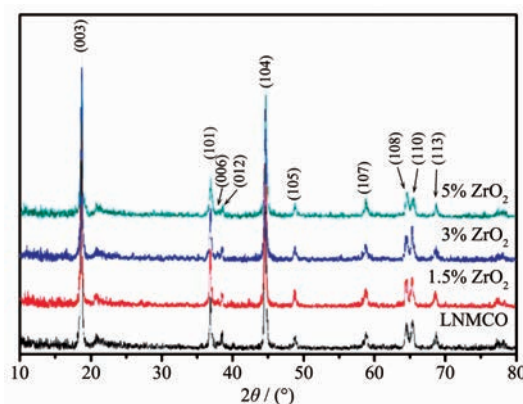


图 1 LNMCO 及 1.5%、3%、5% 含量 ZrO_2 包覆 LNMCO 样品的 X 射线衍射图

Fig.1 X-ray diffraction patterns of LNMCO, (1.5%, 3%, 5%) ZrO_2 -LNMCO samples

致的。表中 I_{003}/I_{104} 的比值代表晶格层中 Ni^{2+} 和 Li^+ 离子的混排程度,根据已有的文献报道,当 I_{003}/I_{104} 比值大于 1.2 时,混排可以忽略不计^[26]。

图 2 为 LNMCO 及 1.5%、3% 含量 ZrO_2 包覆

表 1 LNMCO 及 1.5%、3%、5% 含量 ZrO_2 包覆 LNMCO 样品的晶格参数(a , c), 晶格体积(V)和 I_{003}/I_{104}

Table 1 Lattice parameters (a , c), cell volume (V) and I_{003}/I_{104} of LNMCO, (1.5%, 3%, 5%) ZrO_2 -coated LNMCO samples

Sample	a / nm	c / nm	c/a	V / nm^3	I_{003}/I_{104}
LNMCO	0.285 2	1.426 6	5.002 2	0.100 2	1.33
1.5% ZrO_2	0.285 2	1.425 4	4.998 1	0.100 4	1.33
3% ZrO_2	0.285 3	1.423 9	4.991 8	0.100 3	1.27
5% ZrO_2	0.285 2	1.421 3	4.984 1	0.100 1	1.31

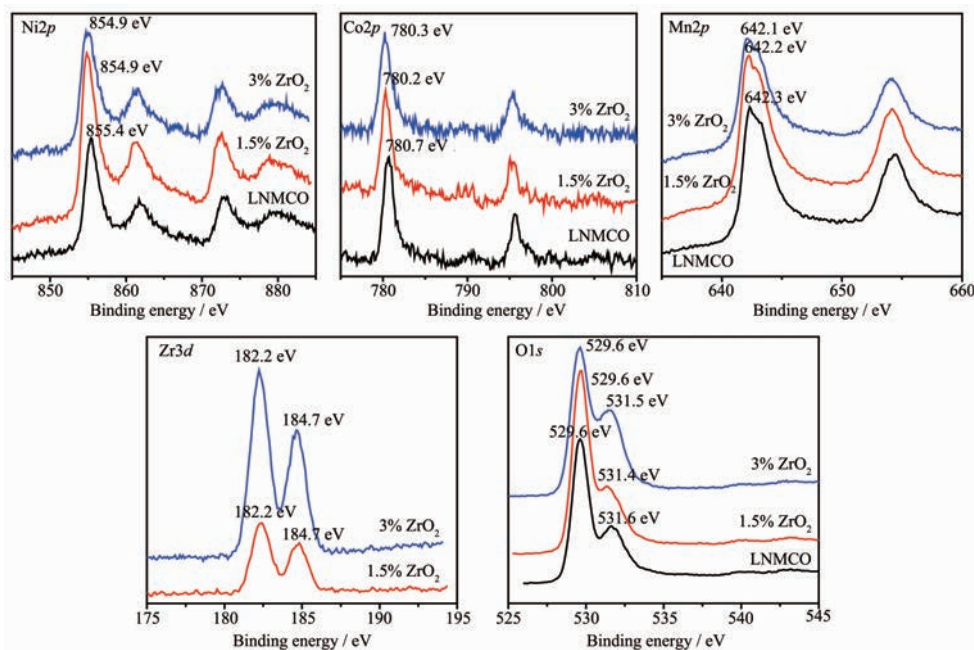


图 2 LNMCO 及 1.5%、3% 含量 ZrO_2 包覆 LNMCO 样品的 XPS 图

Fig.2 XPS images of LNMCO, 1.5% ZrO_2 -LNMCO, 3% ZrO_2 -LNMCO samples

LNMCO 样品的 XPS 图。从图中可以看出, $\text{Mn}2p$ 、 $\text{Co}2p$ 和 $\text{Ni}2p$ 的能谱峰并没有随 ZrO_2 的包覆发生明显的化学偏移, 表明 ZrO_2 仅包覆了样品表层, 并没有改变结构内部 Mn 、 Co 和 Ni 价态的化学环境, 其结果与 XRD 图是一致的。从图中可以看出 $\text{Zr}3d$ 的能谱峰为 182.2 和 184.7 eV, 说明 Zr 为 +4 价。从图中可看出 $\text{O}1s$ 的能谱峰也没有随 ZrO_2 的包覆发生明显的化学偏移, 只是 1.5% ZrO_2 包覆的样品 $\text{O}1s$ 的能谱峰 (529.6 eV) 峰强要比未包覆样品强, 并且 1.5% ZrO_2 包覆样品的 $\text{Ni}2p$ 能谱峰 (855.4 eV) 的峰强也要比未包覆样品强。我们认为可能在样品的表面形成了复合氧化物 (Zr, Ni) O , 改变了样品的表面状态进而避免了电极材料和电解液的直接接触。

2.2 形貌分析

图 3 为不同含量 ZrO_2 包覆 LNMCO 样品的 SEM 图, 从图中可以看出, 所有样品都是结晶且均一的粒子, 粒子尺寸大约在 100~300 nm 之间, 且 ZrO_2 包覆后并没有改变原样的形貌和粒子尺寸。

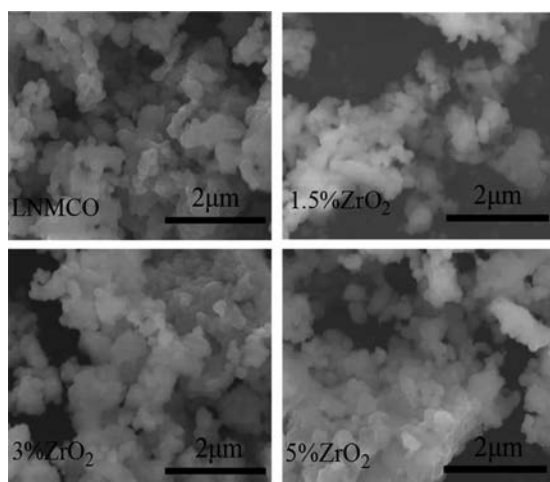


图 3 LNMCO 及不同含量 ZrO_2 包覆 LNMCO 样品的 SEM 图

Fig.3 SEM images of LNMCO, 1.5% ZrO_2 -LNMCO, 3% ZrO_2 -LNMCO and 5% ZrO_2 -LNMCO samples

图 4 为 LNMCO 以及不同含量 ZrO_2 包覆 LNMCO 样品的 TEM 图, 从图 4 可以看出, LNMCO 样品的表面是比较光滑的, 而 ZrO_2 包覆 LNMCO 样品的表面则随包覆量的增加表面包覆层明显变厚。图中箭头所指的表面为 ZrO_2 , 可以看出当 ZrO_2 含量为 3% 及 5% 时, 表面 ZrO_2 层堆积。

图 5 为原样和 1.5% ZrO_2 包覆样品循环前和循环 101 圈之后的 TEM 图 (LNMCO, 1.5% ZrO_2 分别代表循环前, LNMCO-101, 1.5% ZrO_2 -101 分别代表

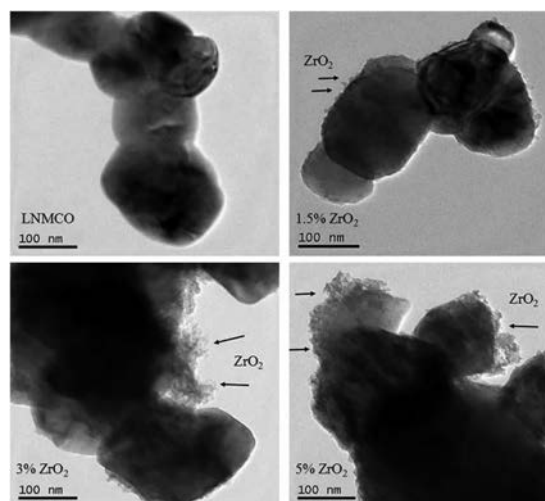
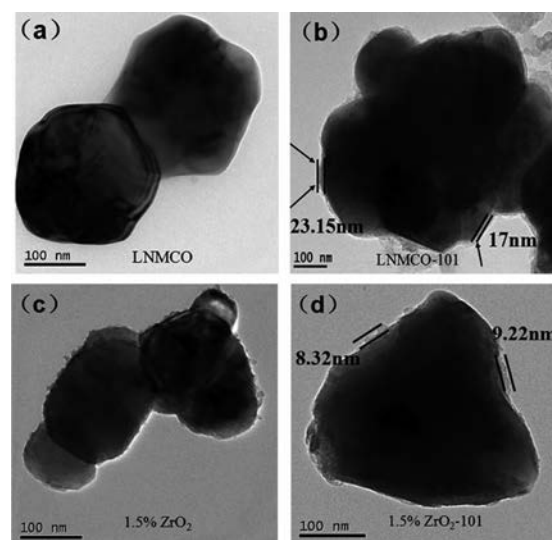


图 4 LNMCO 及不同含量 ZrO_2 包覆 LNMCO 样品的 TEM 图

Fig.4 TEM images of LNMCO, 1.5% ZrO_2 -LNMCO, 3% ZrO_2 -LNMCO and 5% ZrO_2 -LNMCO samples



(a) LNMCO before cycle, (b) 1.5% ZrO_2 -coated sample before cycle, (c) LNMCO after 101 cycles, (d) 1.5% ZrO_2 -coated sample after 101 cycles

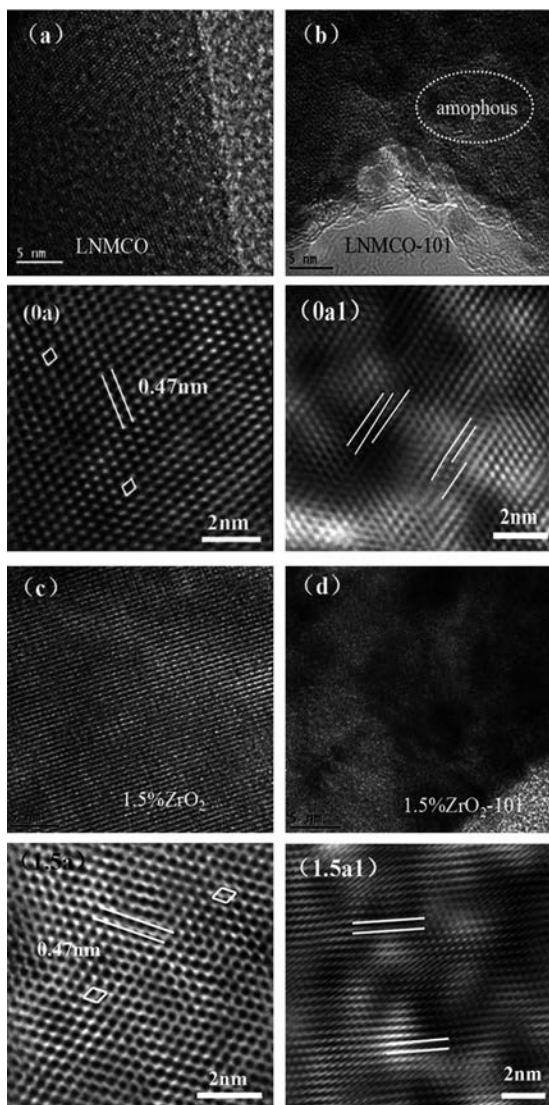
图 5 原样 LNMCO 和 1.5% ZrO_2 包覆样品循环前和循环 101 圈之后的 TEM 图

Fig.5 TEM patterns of LNMCO and 1.5% ZrO_2 -coated sample before cycle and after 101 cycles

循环 101 圈以后)。从图 4 可以看出, 循环 101 圈之后, 2 个样品的表面出现了一些无定形层, 在图 4(b) (d) 中分别用箭头标注。而且, 1.5% ZrO_2 包覆样品的表面无定形厚度大约为 9 nm, 小于原样的 17 nm。这个结果表明 ZrO_2 包覆均可以很好的抑制电极和电解液表面的副反应。

图 6 为原样和 1.5% ZrO_2 包覆样品循环前, 循

环 101 圈之后的 HRTEM 图以及它们的部分 IFFT 图 (FFT 倒转得到 IFFT, FFT 是在 GatanDM 软件中通过选择部分样品的 HRTEM 图像获得)。从图 6 (0a), (1.5a) 中可以看出, 未改性样品和两种改性样品在循环前都具有明显的晶格条纹, 而且晶格条纹的空间距离为 0.47 nm, 这说明 2 个样品都有很好的结晶度。进一步观察晶格条纹可以看出由点排列组成的矩形和菱形, 这可以说是 Li^+ 离子的堆积排列不同。从图 6(b), 6(0a1) 可看出, 循环后 LNMCO 样品的表面出现了无定形层以及晶格条纹的混排, 这



(a, 0a) LNMCO before cycle, (b, 0a1) LNMCO after 101 cycles, (c, 1.5a) 1.5% ZrO_2 -coated sample before cycle, (d, 1.5a1) 1.5% ZrO_2 -coated sample after cycle

图 6 原样 LNMCO 和 1.5% ZrO_2 包覆样品循环前和循环 101 圈之后的 HRTEM 图

Fig.6 HRTEM patterns of patterns of LNMCO and 1.5% ZrO_2 -coated sample before and after 101 cycles

使得样品在连续的循环过程中形成层错堆积^[32]。而对于循环后的 1.5% ZrO_2 包覆样品, 从图 6(1.5a1) 和 6(4a1) 可以看出, 它们只有很少的晶格条纹混排现象, 这说明适量的 ZrO_2 包覆可以阻止循环过程中微结构的变化^[27]。

2.3 电化学性能分析

图 7(a) 为在室温下 LNMCO 和 ZrO_2 包覆样品在电流密度为 $20 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 电压范围为 2.0~4.8 V 时的首次充放电曲线图, 从图中可以看出, 对于所有样品的充电曲线图都分为 2 部分: (1) 在 <4.5 V 时, Li^+ 离子从 $\text{LiMn}_{5/12}\text{Ni}_{5/12}\text{Co}_{1/6}\text{O}_2$ 层脱出并伴随 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 和 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 的氧化还原反应; (2) 在 >4.5 V 时, Li_2MnO_3 层脱出 Li^+ 并释放 O^{2-} , 形成 Li_2O , 导致较高的不可逆的电化学容量损失。表 2 为所有样品的部分充放电数据, 从表 2 可以看出质量分数为 1.5% ZrO_2 包覆样品首次充放电比容量和库伦效率分别为所有样品中最高的 320.2 、 $279.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 87.2%, 而首次不可逆容量仅为 $55.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这些数据表明 1.5% ZrO_2 包覆样品能很好的提升样品的电化学性能。3% 和 5% 的 ZrO_2 包覆样品的首圈放电比容量分别为 224.9 、 $208.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 表明随着 ZrO_2 包覆量的增多, 样品的放电比容量越来越小。

图 7(b) 为室温下 ZrO_2 包覆样品和原样在电流密度为 $20 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 电压范围为 2.0~4.8 V 时的循环 100 圈的充放电曲线图。从图中可以看出, 循环 100 圈之后, 1.5%、3%、5% ZrO_2 包覆样品的放电比容量分别为 248.3 、 213 、 $209.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率分别为 88.9%、95%、100%, 都高于原样的 $195.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 87.4%。其中 1.5% ZrO_2 包覆样品的循环性能最佳。

图 8 为室温下 ZrO_2 包覆样品和原样在电压范围为 2.0~4.8 V 时的倍率曲线图。所有样品组装的扣式电池都是在电流密度 $20 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 充电, 随后分别在电流密度为 20、100、200、400、600 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 放电, 最后再回到 $20 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 放电。从图中可以看出, 1.5% ZrO_2 包覆样品在电流密度为 20、100、200、400 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的放电比容量要高于未包覆样品, 而在 600 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下跟原样品的放电容量的差别就不大了。而且随着包覆量的增加, 倍率性能呈现下降的趋势。这可能是由于厚的 ZrO_2 包覆层降低了材料的电导率。这些数据表明适量的 ZrO_2 包覆量能够提升样品的倍率性能。

为了更好的理解 ZrO_2 包覆对 LNMCO 电化学

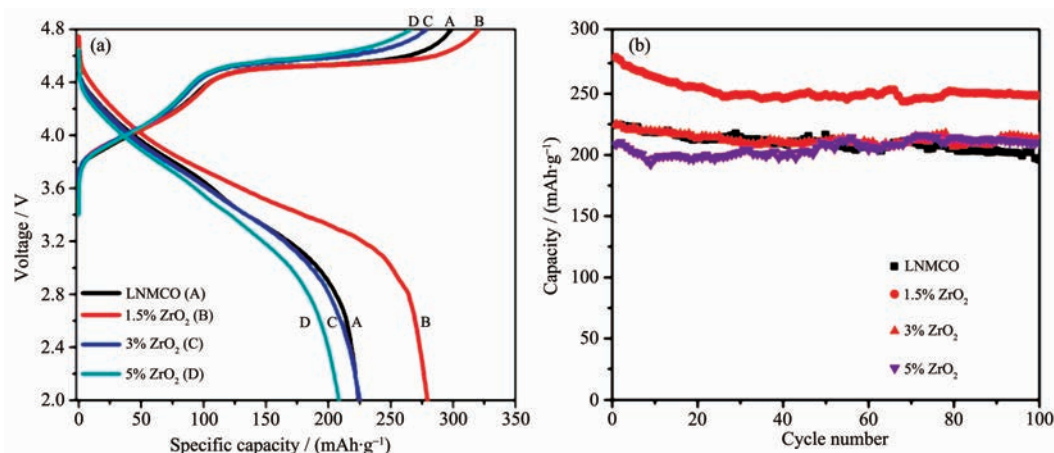


图 7 室温下 LNMCO, (1.5%, 3%, 5%) ZrO_2 -LNMCO 样品在电流密度为 $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的(a)首次充放电图; (b) 循环曲线图
Fig.7 (a) First charge and discharge profile vs Voltage and (b) cycling performances of LNMCO, (1.5%, 3%, 5%) ZrO_2 -coated LNMCO samples at a current density of $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ between 2 and 4.8 V at RT

表 2 室温下 LNMCO 和(1.5%, 3%, 5%) ZrO_2 包覆样品在电流密度为 $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的首次充放电数据表
Table 2 Electrochemical data of LNMCO and (1.5%, 3%, 5%) ZrO_2 -coated LNMCO samples at first charge-discharge at a current density of $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$

Sample	First charge capacity / ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	First discharge capacity / ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	First coulombic efficiency / %	Irreversible capacity / ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)
LNMCO	298.3	224.1	75.1	74.1
1.5% ZrO_2	320.2	279.3	87.2	55.3
3% ZrO_2	278.4	224.9	80.8	63.5
5% ZrO_2	266.3	208.4	78.2	57.9

性能的影响,我们进行了 CV 测试。图 9 是 LNMCO, 1.5% ZrO_2 包覆样品在电压范围 2~4.8 V, 扫描速度为 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时前 3 圈的 CV 曲线图。CV 曲线中的峰可以解释为当锂离子嵌入嵌出时氧化还原对的相

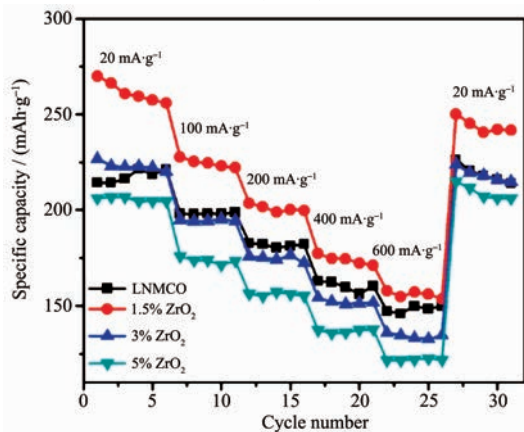
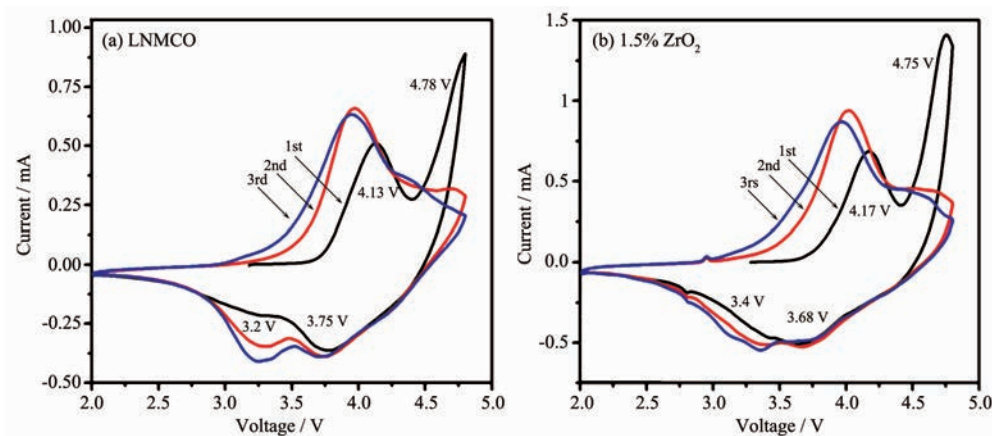


图 8 室温下 LNMCO, (1.5%, 3%, 5%) ZrO_2 -LNMCO 样品在电压 2.0~4.8 V 的倍率曲线图
Fig.8 Rate performances of LNMCO and (1.5%, 3%, 5%) ZrO_2 -coated LNMCO samples between 2~4.8 V at RT

转变。从图中可以看出,两样品在首圈充电的阳极峰是比较尖锐的,而且和图 6 的充电过程是一致的,大约在 4.1 和 4.7 V 有 2 个主要的阳极峰。在 4.1 V 时, Li^+ 离子从 $\text{LiMn}_{5/12}\text{Ni}_{5/12}\text{Co}_{1/6}\text{O}_2$ 层脱出并伴随 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 和 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 的氧化反应; 在 4.7 V 时, Li_2MnO_3 层活化, Li^+ 离子从 $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ 层脱出并释放 O^{2-} , 形成有活性的 MnO_2 相^[28]。在首圈放电过程中在大约 3.7 V 左右只对应 1 个阴极峰, 伴随 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 和 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 的还原反应。在第二圈和第三圈时, 阴极峰和阳极峰曲线几乎是一致的, 4.7 V 附近的阳极峰尖峰消失说明电极材料充放电一圈以后存在不可逆损失。另外, 在第二圈和第三圈的放电过程中, 在大约 3.2~3.4 V 附近出现了新的阴极峰, 我们认为是 Mn^{4+} 被还原成 Mn^{3+} 。而且, 从图还可以看出, 未包覆样品在 3.2 V 附近即被还原且峰型比较突出, 而 1.5% ZrO_2 包覆样品在 3.4 V 附近的阴极峰峰型较小且循环 3 圈后基本重合。说明在循环过程中 ZrO_2 包覆层可以很好的阻止电极材料和电解液的直接接触, 防止 Mn^{3+} 分解, 并提高电极材料的循环稳定性, 这与图 7 循环曲

图9 LNMCO 和 1.5% ZrO₂-LNMCO 样品前 3 圈的 CV 曲线图Fig.9 CV curves of LNMCO and 1.5% ZrO₂-coated LNMCO electrodes for the initial three cycles

线图的结果是一致的。

3 结 论

通过喷雾干燥法成功合成 LNMCO,然后通过溶胶凝胶法制备一系列 ZrO₂ 包覆 LNMCO 复合材料。XRD 和 TEM 的分析结果表明 ZrO₂ 仅仅堆积在 LNMCO 样品的表面,并没有改变 LNMCO 样品的晶体结构。在这些样品中,1.5% ZrO₂ 包覆样品的首圈放电比容量高达 279.3 mAh·g⁻¹,首圈库伦效率高达 87.2%,不可逆容量损失仅有 55.3 mAh·g⁻¹,当循环 100 圈以后,放电比容量为 248.3 mAh·g⁻¹,电化学性能优于未包覆样品。纳米级的 ZrO₂ 包覆层对于样品在循环过程中起着重要的作用,它能防止主体材料被电解液腐蚀。因此,ZrO₂ 包覆能很好的提升 LNMCO 材料的电化学性能。

参考文献:

- [1] Islam M S, Fisher C A J. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**,**43**:85-204
- [2] Zhu J, Zhang G H, Yu X Z, et al. *Nano Energy*, **2014**,**3**:80-87
- [3] Zhang Q F, Xu C M, Lu B A. *Electrochim. Acta*, **2014**,**132**:180-185
- [4] Zhang Q Y, Zhang C L, Li B, et al. *Electrochim. Acta*, **2013**,**107**:139-146
- [5] Jeffrey W F. *J. Power Sources*, **2010**,**195**:939-954
- [6] CHEN Bo-Tao(陈勃涛). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2010**,**26**(2):190-196
- [7] Hu S K, Cheng G H, Cheng M Y, et al. *J. Power Sources*, **2009**,**188**:564-569
- [8] Lim S, Cho J. *Electrochem. Commun.*, **2008**,**10**:1478-1481
- [9] Gong C, Xue Z G, Wen S, et al. *J. Power Sources*, **2016**,**318**:93-112
- [10] Bommel A V, Krause L J, Dahn J R. *J. Electrochem Soc.*, **2011**,**158**:A731-A735
- [11] Shojan J, Chitturi V R, Sole J, et al. *J. Power Sources*, **2015**,**274**:440-450
- [12] Zheng J M, Xu P H, Gu M, et al. *Chem. Mater.*, **2015**,**27**:1381-1390
- [13] Ma Z, Huang J C, Quan J B, et al. *RSC Adv.*, **2016**,**6**:20522-20531
- [14] Huang Z, Li X, Liang Y, et al. *Solid State Ionics*, **2015**,**282**:88-94
- [15] Liu X Y, Huang T, Yu A. *Electrochim. Acta*, **2014**,**133**:555-563
- [16] Zang Y, Ding C X, Wang C, et al. *Electrochim. Acta*, **2015**,**168**:234-239
- [17] Yu H J, Zhou H S. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22**:15507-15510
- [18] Kiziltas-Yavuz N, Bhaskar A, Dixon D. *J. Power Sources*, **2014**,**267**:533-541
- [19] Kang S H, Amine K. *J. Power Sources*, **2005**,**146**:654-657
- [20] Jin X, Xu Q J, Liu M, et al. *Electrochim. Acta*, **2014**,**136**:19-26
- [21] Akita T, Tabuchi M, Nabeshima Y, et al. *J. Power Sources*, **2014**,**254**:39-47
- [22] Kang S F, Qin H F, Fang Y, et al. *Electrochim. Acta*, **2014**,**144**:22-30
- [23] Shi S J, Tu J P, Tang Y Y, et al. *Electrochim. Acta*, **2013**,**88**:671-679
- [24] Liu X Y, Huang T, Yu A. *Electrochim. Acta*, **2015**,**163**:82-92
- [25] Thackeray M M, Kang S H, Johnson C S, et al. *J. Mater. Chem.*, **2007**,**17**:3112
- [26] Liu Z, Yu A, Lee J Y. *J. Power Sources*, **1999**,**81-82**:416-419
- [27] Ohzuku T, Nagayama M, Tsuji K, et al. *J. Mater. Chem.*, **2011**,**21**:10179-10188
- [28] He W, Qian J, Cao Y, et al. *RSC Adv.*, **2012**,**2**:3423-3429