

LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ 制备过程中聚乙烯吡咯烷酮的加入对其电化学性能的影响

彭俊棋 高艺珂 李 欢 胡爱琳 卢晓英* 江 奇*
(西南交通大学生命科学与工程学院, 超导与新能源研究开发中心,
材料先进技术教育部重点实验室, 成都 610031)

摘要: 为提高 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂(NCA)材料的电化学性能,在 NCA 材料的制备过程中加入聚乙烯吡咯烷酮(PVP),通过调控所得 NCA 材料的形貌来提高其电化学性能。所得材料采用 X 射线衍射仪和扫描电子显微镜进行形貌结构表征,电化学性能经组装成纽扣电池,用电池程控测试仪和电化学工作站进行测试。研究结果表明:由于 PVP 的空间效应和静电作用,PVP 改性的 NCA 材料拥有更完整的棒状结构、发育出更好的层状结构,电化学储能性能得到较大的提升。在 0.1C 下,材料的首次放电比容量和充放电效率分别从 143.36 mAh·g⁻¹、78.25%提高到了 170.24 mAh·g⁻¹、89.20%;在 0.2C 的实验室条件下循环 50 次后,容量保持率为 94.28%。

关键词: LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂; 晶体生长; 聚乙烯吡咯烷酮; 电化学

中图分类号: O641 **文献标识码:** A **文章编码:** 1001-4861(2019)04-0667-07

DOI: 10.11862/CJIC.2019.082

Effects of the Addition of Polyvinylpyrrolidone on Electrochemical Storage Properties of LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ Material during Preparation Process

PENG Jun-Qi GAO Yi-Ke LI Huan HU Ai-Lin LU Xiao-Ying* JIANG Qi*

(Key Laboratory of Advanced Technologies of Materials (Ministry of Education of China), Superconductivity and New Energy R&D Centre, School of Life Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

Abstract: In order to enhance the electrochemical energy storage properties of LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ (NCA) cathode material, polyvinylpyrrolidone (PVP) was added in to modify the NCA morphology during the NCA preparation process and thus enhanced its electrochemical performance. A two-step co-precipitation method was used to prepare NCA precursors. With continuous stirring, solution A (0.2 mol·L⁻¹ CoSO₄) was slowly added into solution C (0.3 mol·L⁻¹ H₂C₂O₄ and PVP, the mass ratio of the PVP to all metal oxides was 1.64% (w/w)) to form a suspension. After that, solution B (0.32 mol·L⁻¹ NiSO₄, 0.053 mol·L⁻¹ CoSO₄ and 0.01 mol·L⁻¹ Al₂(SO₄)₃) was added into the suspension drop by drop, and then the solution was stirred for 2 hours and filtered. The obtained solid object was washed and dried in vacuum at 80 °C for 12 hours. The obtained sample was marked as MC₂O₄·2H₂O-PVA. The obtained sample mentioned above was mixed thoroughly with LiOH·H₂O at a molar ratio of 1:1.02. Then, the mixture was operated as the following steps: calcined at 500 °C for 5 h in air atmosphere, and then cooled to ambient temperature to grind for half an hour, after that sintered at 800 °C for 12 h in O₂ atmosphere. The obtained sample was named as NCA-PVP. The morphology and structure of the obtained samples were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The electrochemical

收稿日期:2018-11-21。收修改稿日期:2019-02-25。

国家自然科学基金(No.51602266)、四川省自然资源科研项目(No.KJ-2019-8)、四川省科技支撑项目(No.2016GZ0273,2016GZ0275)和四川省学术与技术带头人培养基金资助。

*通信联系人。E-mail:jiangqi66@163.com, luxy2005@swjtu.cn

performances were characterized by electrochemical workstation and cell tester with assembling into button battery. The results showed that the NCA material modified by PVP had a more complete rod-like structure, a better layered structure and a better electrochemical energy storage property due to the PVP space and electrostatic effects. The initial discharge specific capacity and charge-discharge efficiency of the sample at 0.1C has increased from $143.36 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ and 78.25% to $170.24 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ and 89.20%, respectively. The capacity retention rate was 94.28% after 50 cycles at 0.2C.

Keywords: $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$; crystal growth; polyvinylpyrrolidone; electrochemistry

0 引言

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) 材料由于具有高比容量、好的结构稳定性和低成本等优势而倍受关注^[1-5]。对于其首次充放电效率低和倍率性能差等问题,目前主要通过表面包覆、元素掺杂以及形貌改善等方法加以改性^[3,6-9]。但是,表面包覆和元素掺杂经常会伴随着不可逆容量的增加^[1]。为此采用控制材料形貌的方法来改善其电化学性能就成为了研究热点。

鉴于有机分子聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的带极性基团(N-C=O)的聚乙烯骨架能与无机晶体之间因空间效应和静电效应而产生相互作用^[10],PVP的添加可以辅助改善材料的形貌,从而进一步影响其电化学性能^[10-13]。如 Li 等^[11]在水热制备 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 时加入 PVP,利用其空间效应作为封端剂辅助控制其形成米粒状形貌,有效的改善了所得材料的循环性能和高倍率性能。Dai 等^[12]通过加入 PVP 作为封端剂,辅助形成纳米片状的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}]\text{O}_2$,其放电容量和首次库伦效率得到明显的改善。吴等^[13]在制备 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 时通过加入 PVP 制备得到纳米片状的前驱体,煅烧后所制备出的正极材料具有较高的首次放电比容量和良好的循环性能。由此可知,PVP 的加入可改善所得材料的形貌结构,进而提高其电化学性能。但目前为止,还未见 PVP 对 NCA 材料的改性研究。因此,在此基础之上,开展 PVP 对 NCA 的改性研究,探讨 PVP 的加入对 NCA 电化学性能的影响。研究表明,PVP 的加入对 NCA 的形貌有一定的改善,同时电化学性能得到了较大的提高。

1 实验方法

1.1 试剂与仪器

氢氧化锂(上海阿拉丁生化科技股份有限公司);硫酸镍($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硫酸钴($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、硫酸

铝($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$)、无水乙醇、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、氨水(25%~28%(w/w))(成都市科龙化工试剂厂);2.5%(w/w) LA132 溶液为粘接剂(成都茵地乐电源科技有限公司);Celgard 2400 隔膜(美国 Celgard 公司); $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF_6 ($V_{\text{EC}}:V_{\text{DMC}}=1:1$, EC 和 DMC 分别为碳酸乙烯酯和碳酸二甲酯)电解液(深圳市鹏翔运达机械科技有限公司); $16 \text{ mm} \times 0.6 \text{ mm}$ 金属锂片负极(鑫鸿锂业有限公司);所用试剂均为分析纯。

SK-G06163 型天津市中环实验电炉有限公司;HJ-4A 型恒温磁力搅拌器(金坛市鸿科仪器厂);SX-5-12 型箱式电阻炉(马弗炉)(北京中兴伟业仪器有限公司)。

1.2 材料的制备

采用两步共沉淀法制备 NCA 前驱体。称取 $0.5 \text{ mmol CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于 25 mL 去离子水,标记溶液为 A。称取 $24 \text{ mmol NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $4.0 \text{ mmol CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $0.75 \text{ mmol Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 溶于 75 mL 去离子水,标记溶液为 B。称取 $36 \text{ mmol H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 120 mL 去离子水,边搅拌边加入 0.1324 g PVP(为控制其生成产物的形貌结构,保持 PVP 的质量为加入金属氧化物质量的 1.64%(w/w)^[14]),标记溶液为 C。在连续搅拌下,将溶液 A 缓慢滴加到溶液 C 中,得到悬浮液。然后再将溶液 B 以一定的速度滴加到悬浮液中,滴加完成后,搅拌 2 h,然后抽滤,并洗涤,最后 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 12 h。所得样品为正极材料前驱体,标记为 $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -PVP。同时,在 C 溶液中不加 PVP 作为对比实验,标记为 $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

按物质的量之比 $n_{\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}}:n_{\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}=1.02:1$,称取适量的前驱体和锂盐混合研磨 0.5 h,然后经过两段煅烧制备得到 NCA 样品:在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 空气气氛下预煅烧 6 h;冷却、研磨均匀后,于 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 氧气气氛下煅烧 12 h。分别标记为 NCA-PVP(制备过程中添加了 PVP)和 NCA(未添加 PVP)。

1.3 材料的结构表征

采用 X 射线衍射仪(X ray diffraction,XRD,X'Pert PRO,荷兰帕纳科公司)进行物相分析,XRD 的测试条件为 Cu K α 辐射,X 射线波长 $\lambda=0.154$ nm,管电压为 40 kV,工作电流为 40 mA,扫描范围为 10°~80°。采用 JEOL JSM-7001F 型扫描电子显微镜(scanning electron microscope,SEM,日本日立公司)进行表面形貌分析(测试电压为 15 kV),材料在进行 SEM 测试之前先进行喷铂处理。将 0.2 g 样品加入 50 mL 去离子水中,并加入 0.2 mL X3204 表面活性剂,超声处理 1 min,采用 Malvern Mastersizer 3000 粒径分布仪(Malvern Instruments Ltd.)进行粒径分布的测试。

1.4 电化学性能测试表征

将所得材料、乙炔黑和粘接剂按 85:10:5 的质量比均匀混合,涂覆于铝箔上,干燥后冲裁成直径为 15 mm 的正极圆片(活性物质质量约 3 mg,厚度约 50 μ m)。经 150 °C 真空干燥 12 h,在无水充满氩气气氛的 LS-750S 型手套箱(成都德力斯实业有限公司)中用作正极,锂片为负极,Celgard2400 为隔膜,LiPF₆ 溶液为电解液组装成扣式 CR2032 型电池。

采用 CT-3008 型全自动电池程控测试仪(深圳市新威尔电子有限公司)进行恒流充放电测试(电压范围为 2.8~4.3 V)。采用 CHI660E 型的电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)进行循环伏安测试

(cyclic voltammetry,CV,电压范围 2.7~4.5 V,扫速 0.2 mV·s⁻¹)。同时进行交流阻抗测试(electrochemical impedance spectroscopy,EIS),振幅 5 mV,频率范围 0.01~100 kHz,测试电压 3.0 V。

2 结果与讨论

2.1 NCA-PVP 的物相分析

图 1 为所得材料的 XRD 衍射图。如图 1a 所示,所得材料均为单一的 α -NaFeO₂ 结构,属于 $R\bar{3}m$ 空间点群,均不存在杂峰^[9]。由图 1(a,b)可知,所得材料的(006)/(102)和(108)/(110)两组峰分裂明显,表明材料均具有良好的层状结构^[15]。

表 1 为采用 Jade 6.0 软件分析得到的 2 种材料的晶胞参数数据。其中(003)与(004)晶面强度的比值($I_{(003)}/I_{(104)}$)代表着材料结构中阳离子混排的程度,比值越小,混排越严重。而 c/a 及(006)和(102)晶面强度之和与(101)晶面强度的比值($[I_{(006)}+I_{(102)}]/I_{(101)}$)则分别反映材料的层状结构。当 c/a 大于 4.9,表明材料具有良好的层状结构。此时若 $[I_{(006)}+I_{(102)}]/I_{(101)}$ 值越小则表明材料的层状结构发育的越完整^[16]。NCA 和 NCA-PVP 两种材料的 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 的比值分别为 1.420 3 和 1.508 6,远远大于 1.2,说明两种材料中的阳离子混排均较小^[17]。与 NCA 相比,NCA-PVP 材料的比值更大,说明 NCA-PVP 材料中阳离子混排受到了抑制^[17]。根据 Ohzuku 等^[17]的研究,较大的 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 比值

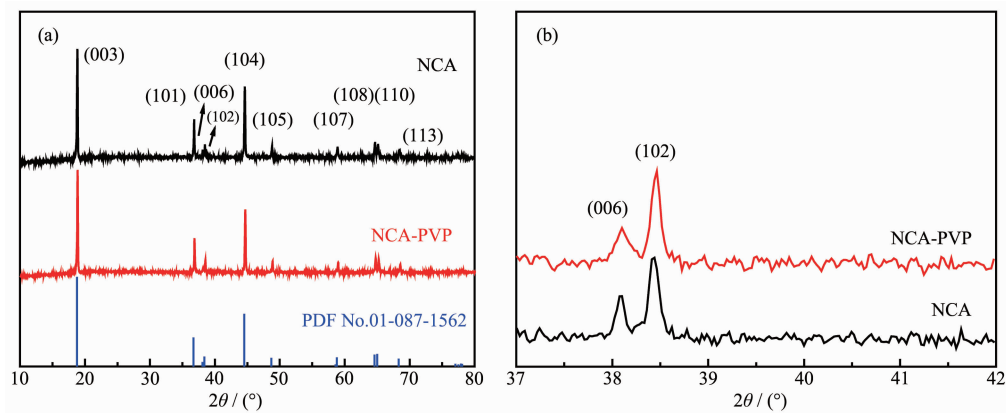


图 1 所得样品的 XRD 图 (a) 和部分放大图 (b)

Fig.1 XRD patterns (a) and partial magnification patterns (b) of the obtained samples

表 1 所得样品的晶胞参数数据

Table 1 Unit cell parameter data of the obtained samples

Sample	a / nm	c / nm	c/a	$I_{(003)}/I_{(104)}$	$[I_{(006)}+I_{(102)}]/I_{(101)}$
NCA	0.286 19	1.416 13	4.948 2	1.420 3	1.005 2
NCA-PVP	0.286 11	1.416 15	4.949 6	1.508 6	0.969 5

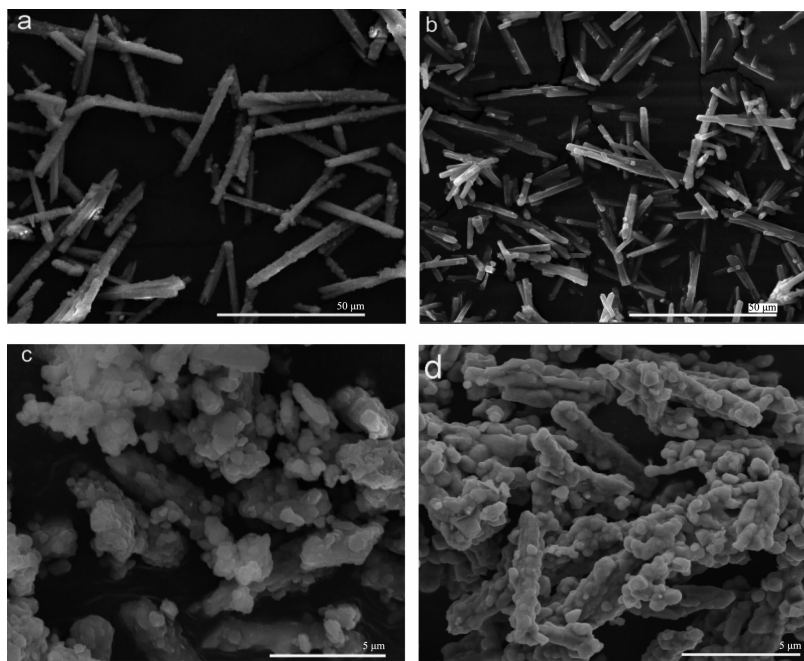
表明材料具有较好的电化学性能。2 种材料的 c/a 值均大于 4.9, 说明材料均具有良好的层状结构^[18]。NCA-PVP 材料的 $[I_{(006)}+I_{(102)}]/I_{(101)}$ 值(0.969 5)比 NCA (1.005 2)的更小, 说明 PVP 加入后, 材料的层状结构发育的更加完整, 材料 NCA-PVP 具有更好的六方层状结构, 从而更有利于锂离子的插层活动^[19]。

2.2 NCA-PVP 的表面形貌分析

图 2 为所得材料的 SEM 照片。由图 2 (a,b)可知, 2 种前驱体均以棒状结构出现, 这与文献中^[10]的棒状生长趋势一致。但是图 2a 中棒状结构表面存在大量的颗粒, 而图 2b 中 $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -PVP 表面却很光滑。由图 2c 可知, 生成的 NCA 样品中仅有部分区域呈棒状生长, 且形成的棒状结构不均匀, 宽度在 1.8~2.1 μm 范围内, 长度大于 5 μm , 是由一次颗粒聚集而成的二次颗粒。图 2d 中 NCA-PVP 棒状生长趋势明显, 平均宽度为 1 μm , 长度范围在 4~9 μm ,

也是由大小均匀的一次颗粒聚集而成。这一结果表明 PVP 的加入有助于最终正极材料棒状结构的形成。

PVP 具有带极性基团的聚乙烯骨架, 其与无机物之间的作用一般存在如下效应: 空间效应、静电和氢键作用。由于前驱体 $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分子中不含有羟基基团, 与 PVP 分子中的 $\text{NC}=\text{O}$ 基团不能形成氢键, 因此 PVP 加入的作用主要就是空间效应和静电的作用。 $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的生长趋势是一维棒状结构, 当溶液中浓度较低时, PVP 也呈线性结构^[10]。在 $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 成核阶段, 由于静电作用, PVP 中的 $\text{NC}=\text{O}$ 基团优先吸附在 $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 表面, 改变晶体的生长动力学和相对稳定性, 在空间上限制晶核向其他晶面而只沿着线性结构生长, 因此促进了其棒状结构的生长^[19]。总的来说, PVP 的封端作用使得前驱体 $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 向棒状结构生长, 并促进其结构的完善。



(a) $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; (b) $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -PVP; (c) NCA; (d) NCA-PVP

图 2 所得样品的 SEM 图

Fig.2 SEM images of the obtained samples

2.3 NCA-PVP 的粒径分析

NCA 和 NCA-PVP 材料的粒径分布曲线如图 3 所示(D_{10} 、 D_{50} 和 D_{90} 分别表示颗粒累积分布为 10%、50%和 90%所对应的粒径)。2 种材料都呈现双峰分布的趋势。其中 NCA 材料体积密度较大的峰值不是标准的正态分布, 且分布范围较宽。而 NCA-PVP 材料的 2 个峰均是标准正态分布, 分布范围比 NCA 材

料窄。这一结果表明 NCA-PVP 具有比 NCA 更均匀的粒度分布。表 2 的粒度分布的数据表明 NCA-PVP

表 2 所得样品的粒度分布数据

Table 2 Data of the particle size distribution

Sample	$D_{10} / \mu\text{m}$	$D_{50} / \mu\text{m}$	$D_{90} / \mu\text{m}$
NCA	0.071	4.704	22.433
NCA-PVP	2.161	6.574	16.258

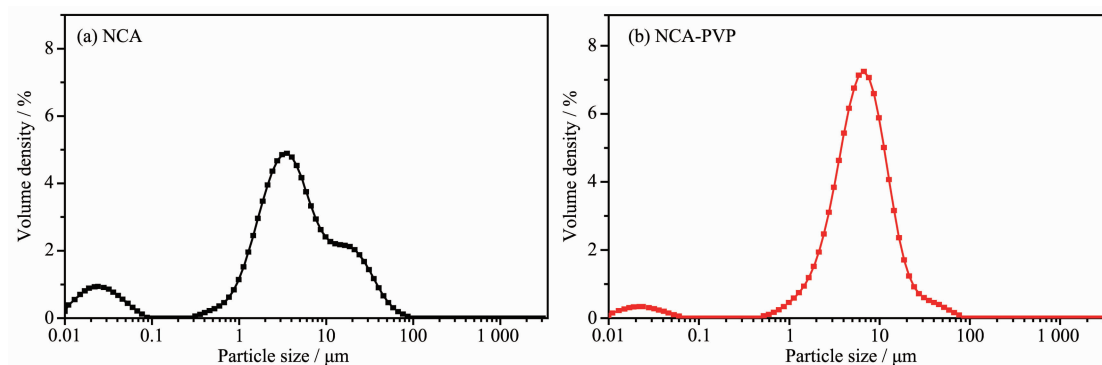


图 3 所得样品的粒度分布曲线

Fig.3 Curves of the particle size distribution

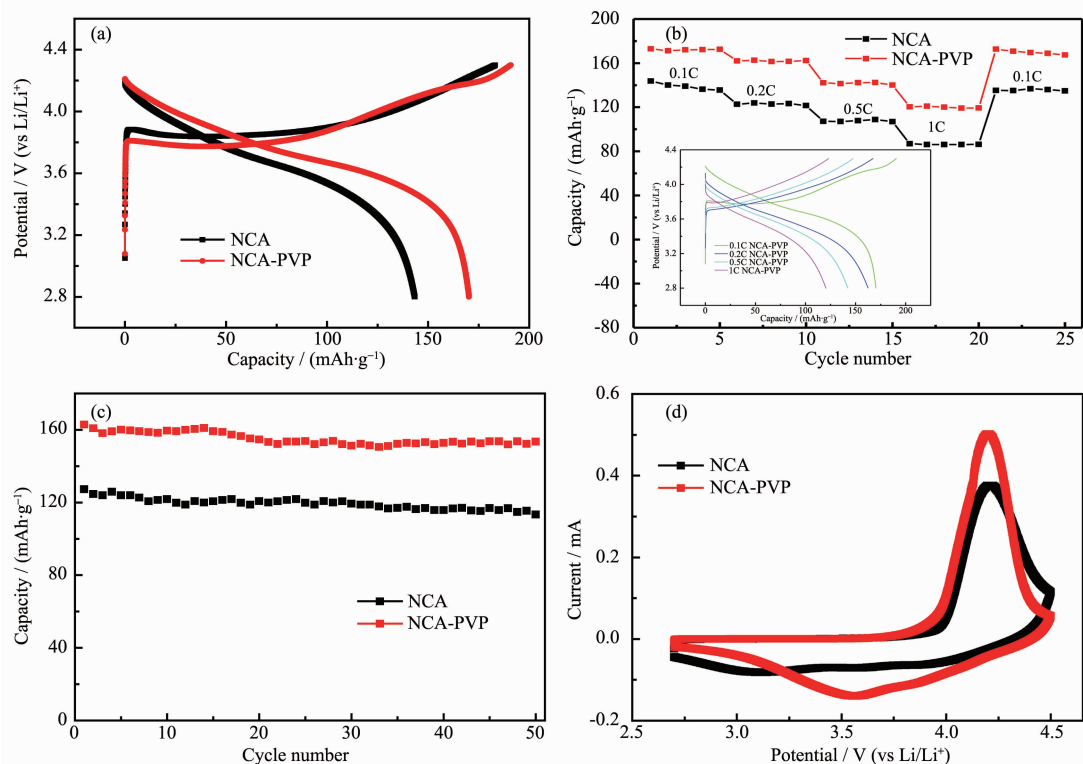
粒径(D_{10} 、 D_{50} 和 D_{90})之间的差异比 NCA 的少,也证明其分布更窄,更加均匀,这个结果与 SEM 测试结果一致。

2.4 NCA-PVP 的电化学性能分析

对所得材料作为正极材料组装而成的电池进行充放电测试和循环伏安测试,测试结果如图 3 所示。由图 3a 可知,在 0.1C 下材料 NCA 的首次放电比容量为 $143.36 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; 而 NCA-PVP 比 NCA 具有更长的放电平台,更高的放电比容量($170.24 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)。

NCA 和 NCA-PVP 的首次库伦效率分别为 78.25% 和 89.20%。这一结果表明 NCA-PVP 材料在首次充放电过程中循环可逆性能高于 NCA,这与材料 NCA-PVP 具有更好的层状结构以及更小的锂镍混排程度有关^[10]。

图 4b 为 NCA-PVP 和 NCA 的倍率性能曲线(插图不同倍率下的充放电曲线)。由图可知,随着倍率的不断增大,2 种材料的放电容量均不断减少^[20],但 NCA-PVP 的放电比容量始终高于 NCA 材料。在



(a) First charge-discharge curves; (b) Rate performance curves (the inset is the charge-discharge curves at different rates); (c) Cycle curves at 0.2C; (d) First CV curves

图 4 所得样品的电化学储能性能

Fig.4 Electrochemical storage performances of the obtained samples

0.5C 时的放电比容量分别是 142.17 和 107.22 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; 在 1C 时仍保留了分别为 120.33 和 86.93 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电比容量。NCA-PVP 的倍率性能的提高, 可能是由于 PVP 的加入使得材料 NCA-PVP 的棒状结构更完善, 更有利于锂离子的脱嵌, 有效的提高了锂离子的传递效率^[19-20]。图中插图表明不同倍率下充放电曲线走势一致。

如图 4c 所示, 在 0.2C 下循环 50 次后, NCA-PVP 仍保持 153.57 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电比容量, 容量保持率 94.28%。NCA 循环 50 次后容量仅为 113.35 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率 89.00%。与 NCA 相比, NCA-PVP 材料的循环性能得到了提高。对比图 3d 中 2 种材料的首次 CV 曲线可知, 2 种材料均只出现了 1 对氧化还原峰, 对应其六方相向单斜相(H1-M)的转变^[21]。同时 NCA 和 NCA-PVP 材料的氧化峰的峰位均处于较高电位, 分别位于 4.21 和 4.20 V, 说明材料在首次循环过程中都具有较大的极化。

为了进一步了解材料在首次循环和后续循环过程中材料的相变以及阻抗的变化等, 对材料进行容量微分曲线和阻抗的分析。图 5 是 2 种材料的容量微分曲线、EIS 图谱和 $Z''-\omega^{-1/2}$ 曲线。由图 5a 可知, 2 种材料的首次容量微分曲线均出现 1 对较为明显的

氧化/还原峰峰电位, 3.71/3.66 V(NCA)和 3.80/3.69 V (NCA-PVP)^[22]。氧化还原峰的电位差分别为 0.05 (NCA)和 0.11 V(NCA-PVP), 说明极化较大, 这与材料的首次 CV 曲线氧化峰的高峰位结果一致。

如图 5b 所示, 循环 50 次后, 氧化还原峰的电位差分别为 0.04 和 0.08 V, 相较于首次循环时氧化还原峰的电位差有所减少, 说明材料的极化减弱, 并逐渐趋于稳定。容量微分曲线中还原峰所包围的面积仍然是 NCA-PVP 大于 NCA, 说明 NCA-PVP 材料仍然具有较高的放电容量。NCA 和 NCA-PVP 分别位于 3.64/3.68 V 和 3.61/3.69 V 的氧化还原峰对应 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ 的氧化还原过程; 其分别位于 3.64 和 3.61 V 的氧化峰对应于六方相向单斜相(H1-M)的转变过程中的氧化还原反应^[21-22]。但分别代表单斜相 M-六方相 H2, 六方相 H2-六方相 H3 转变的两组峰均不是很明显。而 H2-H3 的相转变会导致材料的体积严重收缩, 从而在材料的表面产生微裂纹, 加速材料的细化, 最后导致不可逆容量的衰减^[23]。因此 NCA-PVP 和 NCA 材料在循环过程中不可逆相变较少, 这应与材料有较小的锂镍混排程度有关。

图 5c 为所得材料循环前的 EIS 图谱。由图可知, 所得材料的 EIS 曲线均由 1 个位于中频与电荷

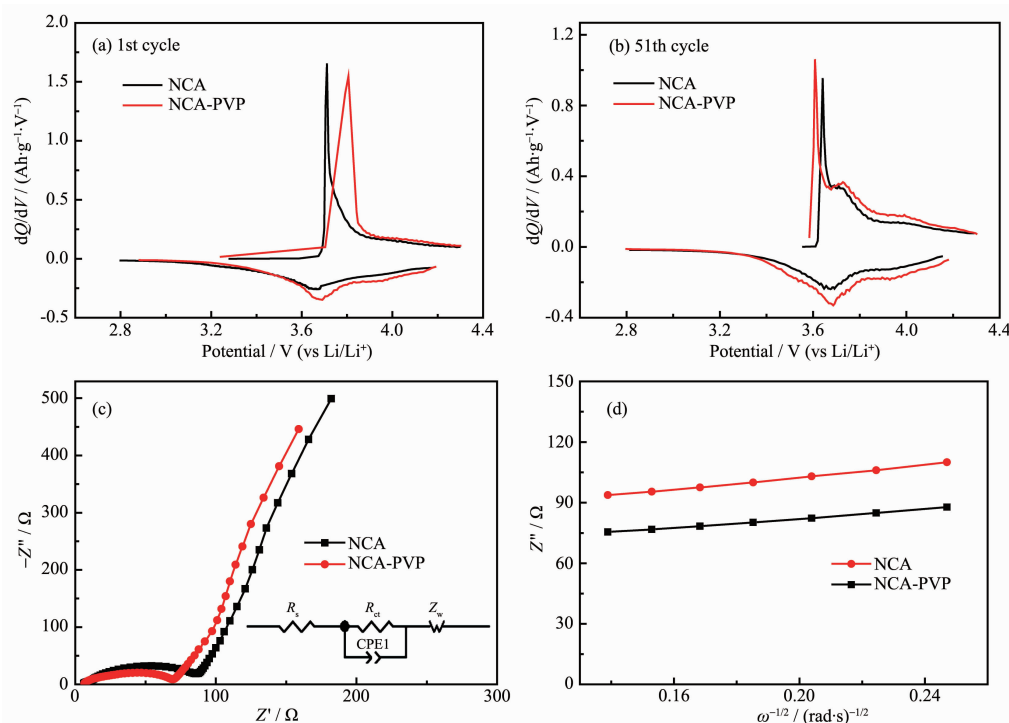


图 5 所得样品的容量微分曲线(a, 首次循环; b, 第 51 次循环), EIS 曲线(c, 插图为对应的等效电路图)和 $Z''-\omega^{-1/2}$ 曲线 (d)
 Fig.5 Capacity differential curves (a, 1st cycle; b, 51th cycle), EIS spectra (c, the inset is corresponding equivalent circuit) and $Z''-\omega^{-1/2}$ curves (d) of the obtained samples

转移电阻(R_{ct})相关的半圆和低频的与 Warburg 阻抗相关的直线组成^[24],其中 R_s 代表锂离子扩散迁移通过 SEI 膜的电阻,CEP1 为双电层电容, Z_w 代表锂离子在材料内部的扩散阻抗。图 5d 中 $Z'-\omega^{-1/2}$ 曲线的斜率表示的是沃伯格常数(σ),其中 ω 为角频率。锂离子的扩散系数(D_{Li})则由公式 $D_{Li}=R^2T^2/(2A^2F^4n^4C^2\sigma^2)$ 得到^[19]。其中 R 为气体常数, T 为绝对温度, F 为法拉第常数, A 为电解液与电极的接触面积, n 为电荷转移数目, C 为锂离子浓度。其结果列在表 3 中。由表 3 可知,材料的 R_{ct} 的值分别是 NCA (82.1 Ω)和 NCA-PVP (65.2 Ω)。由此可见,PVP 的加入使得材料的电荷转移电阻有所下降,这可能是由于 NCA-PVP 在 PVP 的作用下具有更多的棒状结构,有助于电荷的传递。

表 3 所得样品的 R_{ct} , σ 和 D_{Li} 数据Table 3 Data of R_{ct} , σ and D_{Li} for the obtained samples

Sample	R_{ct} / Ω	σ	$D_{Li} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
NCA	82.1	182.9	1.2×10^{-16}
NCA-PVP	65.2	114.5	3.13×10^{-16}

D_{Li} 值的大小表示锂离子在材料中扩散的速度,直接影响到电池的倍率性能。材料的 D_{Li} 值较大,则表明材料的大电流放电能力越好,材料的功率密度就越高,倍率性能就越好^[25]。由表 3 的 D_{Li} 值可知,NCA-PVP 的 D_{Li} 值为 $3.13 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,高于 NCA 的 D_{Li} 值($1.2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),说明 PVP 的加入使得材料的棒状结构更完善,更有利于锂离子的传递,具有更好的倍率性能。

3 结论

采用草酸共沉淀结合高温固相的方法制备得到 PVP 分子改性的棒状 NCA 材料。在前躯体的制备过程中,PVP 所带来的空间效应和静电作用有效的促进了材料棒状结构的生长与完善。所得 PVP 改性的 NCA 材料具有更完善的层状结构,更小的锂镍混排程度以及具有更好的充放电性能:在 0.1C 下,材料的首次放电比容量和充放电效率分别从 $143.36 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、78.25%提高到了 $170.24 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、89.20%;在 0.2C 下 50 次循环后,容量保持率仍具有 94.28%。由于完整的棒状结构更有利于锂离子的传递,其倍率性能也得到较大的改善,在 1C 时仍保留了 $120.33 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的放电比容量。

参考文献:

- [1] Zhao J K, Wang Z X, Guo H J, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2017**, **403**:426-434
- [2] Cho Y, Cho J. *J. Electrochem. Soc.*, **2010**,**157**(6):A625-A629
- [3] Li X, Xie Z W, Liu W J, et al. *Electrochim. Acta*, **2015**,**174**: 1122-1130
- [4] Fergus J W. *J. Power Sources*, **2010**,**195**(4):939-954
- [5] Xu B, Qian D N, Wang Z Y, et al. *Mater. Sci. Eng. R*, **2012**, **73**(5):51-65
- [6] Ju S H, Jang H C, Kang Y C. *Electrochim. Acta*, **2007**,**52** (25):7286-7292
- [7] Huang B, Li X H, Wang Z X, et al. *Ceram. Int.*, **2014**,**40**(8): 13223-13230
- [8] Yoon S, Jung K N, Yeon S H, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **2012**,**683**:88-93
- [9] Hwang I, Lee C W, Kim J C, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2012**, **47**(1):73-78
- [10] Zhang Y J, Lu J J. *Cryst. Growth Des.*, **2008**,**8**(7):2101-2107
- [11] Li X, Ge W J, Wang H, et al. *Electrochim. Acta*, **2017**,**227**: 225-234
- [12] Dai D M, Li B, Tang H W, et al. *J. Power Sources*, **2016**,**307**: 665-672
- [13] WU Tian-Ya(吴天涯), ZHANG Zheng-Fu(张正富), WANG Zi(王梓), et al. *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属), **2017**,**41**(10):1105-1111
- [14] Tombo G M, Jadhav H S, Kim H. *Chem. Eng. J.*, **2017**,**308**: 202-213
- [15] Xie H B, Hu G R, Du K, et al. *J. Alloys Compd.*, **2016**,**666**: 84-87
- [16] Ruan Z W, Zhu Y M, Teng X G. *J. Mater. Sci.*, **2016**,**51**(3): 1400-1408
- [17] Ohzuku T, Ueda A, Nagayama M. *J. Electrochem. Soc.*, **1993**,**140**(7):1862-1870
- [18] Zheng J M, Kan W H, Manthiram A. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**,**7**(12):6926-6934
- [19] Raula M, Rashid M H, Paira T K, et al. *Langmuir*, **2010**,**26** (11):8769-8782
- [20] Wang Z Y, Huang S S, Chen B J, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014**,**2**(47):19983-19987
- [21] Robert R, Bunzli C, Berg E J, et al. *Chem. Mater.*, **2015**,**27** (2):526-536
- [22] Zheng S J, Huang R, Makimura Y, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2011**,**158**(4):A357-A362
- [23] Itou Y, Ukyo Y. *J. Power Sources*, **2005**,**146**(1):39-44
- [24] ZHENG Zhuo(郑卓), WU Zhen-Guo(吴振国), XIANG Wei(向伟), et al. *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2017**,**38**(8):1458-1464
- [25] Zhang F H, Ou X, Pan Q C, et al. *J. Power Sources*, **2017**, **346**:31-39