

# 不同锂源制备及ZnO包覆改性 LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>正极材料性能研究

李奕达, 朱基亮

四川大学材料科学与工程学院, 四川 成都

收稿日期: 2022年3月25日; 录用日期: 2022年4月22日; 发布日期: 2022年4月29日

## 摘 要

选用氢氧化锂、乙酸锂和碳酸锂三种不同锂源采用共沉淀法制备了三种LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>样品材料并对以氢氧化锂为锂源的样品进行ZnO包覆改性。利用X射线粉末衍射仪、场发射扫描电子显微镜、透射电子显微镜、选区电子衍射和X射线能谱元素映射对材料结构和组成进行了表征。将电极材料组装成扣式电池, 采用循环伏安、倍率充放电和电化学阻抗测试了三种电极材料的电化学性能。测试结果表明使用LiOH为锂源制备的LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>电化学性能最高, ZnO成功地包覆在了正极材料上并提升了它的循环性能。

## 关键词

锂离子电池正极材料, LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>, 锂源, 氧化锌, 包覆改性

# Study on Performances of LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> Cathode Materials Prepared from Different Lithium Sources and Coated Modification of ZnO

Yida Li, Jiliang Zhu

College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu Sichuan

Received: Mar. 25<sup>th</sup>, 2022; accepted: Apr. 22<sup>nd</sup>, 2022; published: Apr. 29<sup>th</sup>, 2022

## Abstract

Three LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> sample materials were prepared by co-precipitation method using three different lithium sources including Lithium hydroxide, lithium acetate and lithium carbonate, and

the samples using Lithium hydroxide as lithium source were coated with ZnO. The structure and composition of the materials were characterized by X-ray powder diffractometer, field emission scanning electron microscope, transmission electron microscope, selected area electron diffraction and X-ray energy spectrum element mapping. The electrochemical properties of the three electrode materials were tested by cyclic voltammetry, rate charge-discharge and electrochemical impedance. The results show that the electrochemical performance of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  prepared with LiOH as lithium source is the highest, and the cycling performance of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  prepared with ZnO successfully coated on the cathode material is improved.

## Keywords

Cathode Material of Lithium-Ion Battery,  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ , Lithium Source, ZnO, Coated Modification

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

在当今诸多的储能器件中, 即使锂金属电池甚至超级电容器的研究已经得到普及, 但我们的能源世界仍然可以以锂离子电池(LIBs)的名字命名, 这是因为其出色的性能。具体来说, 是其便捷轻巧、能量高、循环寿命长, 造成的污染小、有着很好的安全性能等优点[1]。它是绝大多数储能设备的选择, 可用于电力系统储能电站、航空航天、军用领域、电动汽车、电子设备、微电网等诸多大型领域。层状三元正极材料  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NCM)由于其较高的实际容量[2], 低廉的价格和环境友好性[3], 是目前研究热度最高, 发展前景极好, 应用极为广泛的锂离子电池正极材料[4]。其中镍含量较低的 NCM 材料由于容量受限, 不满足日益增长的市场需求, 而高镍 NCM 材料在较低电压下也能得到不错的放电容量, 所以, 高镍 NCM 材料是三元材料领域的主要发展方向[5] [6] [7]。

然而, 合成高镍 NCM 材料是比较困难, 并且高镍 NCM 材料的循环性能和稳定性能都不够好, 这些因素阻碍了其商业化。为了解决这些问题, 大量的工艺改进方法和改性手段被提出[8] [9] [10], 诸如控制合成材料过程时的煅烧条件, 各种金属离子掺杂改性和金属氧化物包覆改性等。本文为了使高镍三元锂离子电池正极材料  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  能够达到更好的放电比容量, 采用共沉淀法, 从配锂源的角度选取氢氧化锂( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯 AR, 成都市科龙化工试剂厂)、乙酸锂( $\text{CH}_3\text{COOLi}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯 AR, 成都市科龙化工试剂厂)和碳酸锂( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 分析纯 AR, 成都市科龙化工试剂厂)三种不同锂源制备  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  正极材料, 从物理结构和电化学性能上探究制备  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  材料的最佳锂源。对以氢氧化锂为锂源的样品进行 ZnO 包覆改性, 用 EDS 元素映射分析等手段分析包覆改性效果。

## 2. 实验部分

### 2.1. 合成不同锂源的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料及 ZnO 包覆改性材料

将  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (锰酸锂, 分析纯 AR, 成都市科龙化工试剂厂)、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (镍酸锂, 分析纯 AR, 成都市科龙化工试剂厂)、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (钴酸锂, 分析纯 AR, 成都市科龙化工试剂厂)按照 Ni、Co、Mn 的摩尔比为 8:1:1 的比例分别溶解于去离子水中, 经过搅拌形成澄清溶液, 而后将三种金属离子溶液混合得到溶液 A。将一定量的去离子水、氨水( $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯 AR, 成都市科龙化工试剂厂)

剂厂), 水合肼(分析纯 AR, 成都市科龙化工试剂厂)加入反应容器内, 对其进行水浴加热搅拌, 当温度升高到合适数值后, 按一定流量同时加入澄清溶液 A、氢氧化钠(NaOH, 分析纯 AR, 成都市科龙化工试剂厂)溶液和氨水。在搅拌的作用下金属溶液与沉淀剂及添加剂发生共沉淀反应, 同时时刻控制好体系的 pH 值。待所以金属离子沉淀反应完成后蒸发除水, 随后将获得的样品放置在干燥箱中于 120℃干燥 12 h。干燥完毕的样品放入马弗炉中高温煅烧, 以分解有机物, 煅烧温度为 520℃, 时间为 6 h。最后冷却研磨后得到前驱体粉末。将  $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$  前驱体粉体与锂盐在玛瑙中混合。将混合物放入马弗炉中, 在 480℃的温度下预热至 5 h, 然后在空气中以 900℃烧结 15 h, 冷却研磨后得到最终样品, 由三种不同锂源制备的  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  材料, 将三种样品直接按锂源的名字称呼(LiOH-NCM、LiAc-NCM、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -NCM)。

## 2.2. 合成 ZnO 包覆改性材料

将所需比例的无水乙酸锌( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  分析纯 AR, 成都市科龙化工试剂厂), 超声分散在乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 99.7%, 成都市科龙化工试剂厂)中, 连续搅拌 1 小时, 然后将  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  材料加入到混合物中, 搅拌 1 小时, 得到化合物转移到内衬聚四氟乙烯的不锈钢高压釜中, 在 60℃下保持 10 小时。然后, 用乙醇洗涤并干燥产品。随后, 混合物在空气气氛 500℃的温度下煅烧 3 h, 得到 ZnO 包覆的  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  样品(Zn-NCM)。本文制备 Zn-NCM 样品包覆量为 0.5%、1.5%和 2.5% (与 NCM 材料的质量百分比), 这三种包覆量制备的改性材料分别命名为 0.5% Zn-NCM、1.5% Zn-NCM 和 2.5% Zn-NCM。

## 2.3. 材料表征

利用扫描电子显微镜(SEM, JSM-7500LV, 日本电子公司)扫描样品材料的表面, 得到其形貌和尺寸信息[11]。采用 Cu 的 Ka 光源(1.5418 Å)的 X 射线衍射仪(XRD, DX-2700X, 丹东方圆仪器厂)在 10°~80°的衍射角范围之间照射  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  样品获得 X 射线衍射图谱, 对其晶体结构进行分析[12]。利用元素映射分析包覆改性样品的包覆效果。

## 2.4. 电化学性能测试

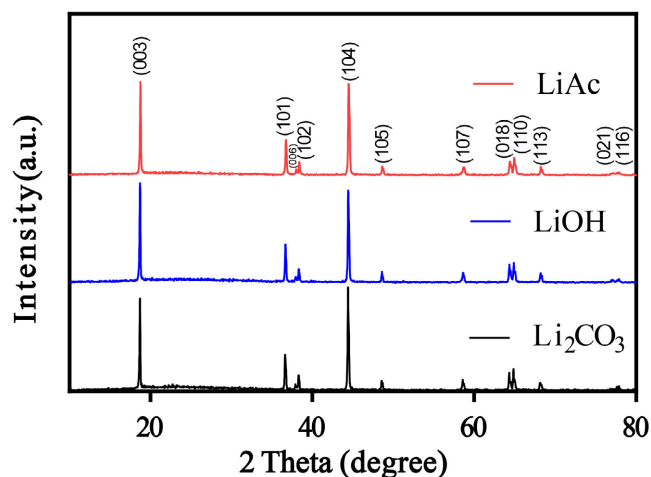
取质量比为 8:1:1 的  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、导电炭黑、PVDF, 添加适量的 NMP 溶剂研磨成均匀的混合浆料, 将其均匀的涂覆在铝箔上, 后置于 80℃干燥箱中干燥 10 小时以上, 之后用压片机裁片机在 20 MPa 压力下压制裁剪成直径 14 mm 的薄电极圆片。把电极片置于水氧含量极低的手套箱中组装成扣式电池。使用 LAND 测试仪器(CT2001A, 武汉胜蓝电子科技有限公司)对样品进行循环性能表征, 在电化学工作站(CHI660E, 上海辰华仪器有限公司)上测量样品循环伏安法(CV)曲线[13]和电化学阻抗谱(EIS)曲线[14][15]。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 不同锂源制备的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 材料性能分析

使用乙酸锂, 氢氧化锂和碳酸锂三种不同的锂源合成的  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  的 XRD 测试图谱在图 1 呈现。将它们分别称之为 LiAc-NCM, LiOH-NCM 和  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -NCM。从图中可以看出, 三种  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  样品的主要特征衍射峰位置相似, 强度高、形状尖锐、半高宽窄, 说明它们的晶体结构大致相同, 且结晶度较好, 没有其他杂质相。另一方面, 在三种样品的 XRD 谱图中可以看到, 目标产物在 38°和 65°左右的衍射角处出现了清晰的分裂峰, 即(006)/(102)和(108)/(110)双峰, 表明材料形成了完整有序的晶体层状结构[16]。对应(003)晶面的特征峰代表了层状岩盐结构, 而(104)对应了立方岩盐结构, 故这两个特征峰的强度比( $I_{003}/I_{104}$ )反应了材料中阳离子混乱排列的程度, 一般认为  $R = I_{003}/I_{104} > 1.2$ ,  $c/a >$

4.9 时材料的阳离子混排小, 层状结构好[17]。通过用 MDI jade6.0 软件对样品的晶胞参数进行分析, 将数据结果制成表 1。“ $a$ ”晶胞参数表示层内金属相邻层之间的距离, “ $c$ ”晶胞参数表示层间距。可以看到, 三种锂源制备的  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  材料的  $c/a$  值均大于 4.9, 这说明三种样品均具有良好的层状结构。三种样品中,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -NCM 样品的  $a$  轴和  $c$  轴最大,  $c/a$  值最小;  $\text{LiOH}$ -NCM 样品的  $a$  轴小于  $\text{LiAc}$ -NCM 样品,  $c$  轴大于  $\text{LiAc}$ -NCM 样品;  $\text{LiOH}$ -NCM 样品的  $c/a$  值最大, 表明其六边形层状结构更理想。这有利于充放电过程中  $\text{Li}^+$  的插层和脱层。从(003)和(104)特征峰的强度比( $I_{003}/I_{104}$ )上看,  $\text{LiAc}$ -NCM、 $\text{LiOH}$ -NCM 和  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -NCM 的( $I_{003}/I_{104}$ )比值分别为 1.022、1.101 和 0.906。说明  $\text{LiOH}$ -NCM 样品中  $\text{Li}^+$  和  $\text{Ni}^{2+}$  之间的离子无序程度最小。



**Figure 1.** XRD patterns of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  prepared by three different lithium sources

**图 1.** 三种不同锂源制备的  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  材料的 XRD 图谱

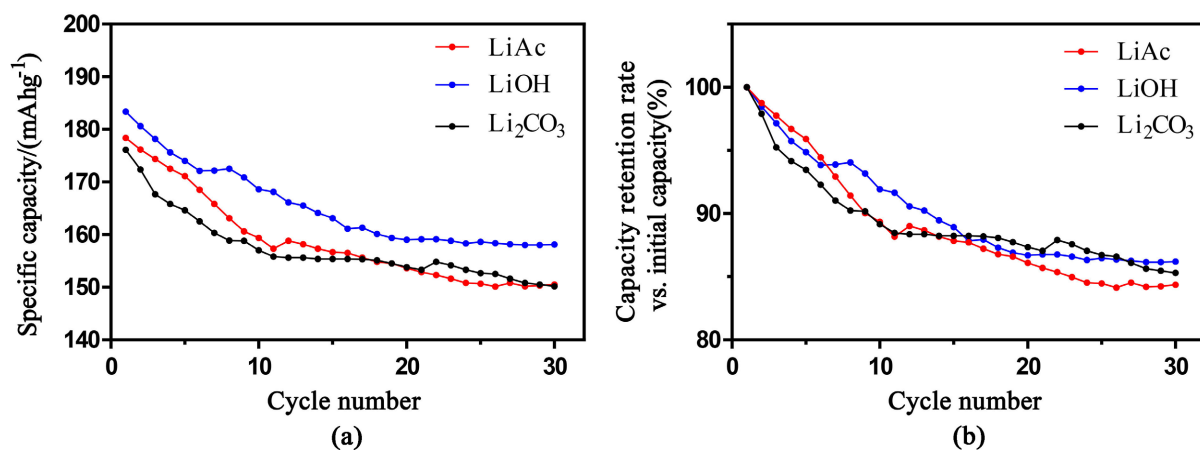
**Table 1.** Cell parameters and (003), (104) peak intensity ratios of all samples

**表 1.** 所有样品的晶胞参数和(003), (104)峰强度比值

样品	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a$	$R = I_{003}/I_{104}$
$\text{Li}_2\text{CO}_3$ -NCM	2.8718(3)	14.2225(1)	4.9524	0.906
$\text{LiAc}$ -NCM	2.8700(4)	14.2146(9)	4.9527	1.022
$\text{LiOH}$ -NCM	2.8687(7)	14.2162(3)	4.9555	1.101

将不同锂源合成的  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  材料作了少数几圈(30 圈)循环性能的比较。测试条件为在 1 C 的恒定充放电电流密度, 2.7 V~4.6 V 的电压窗口下对三种材料进行 30 次充放电。结果如图 2(a)所示。

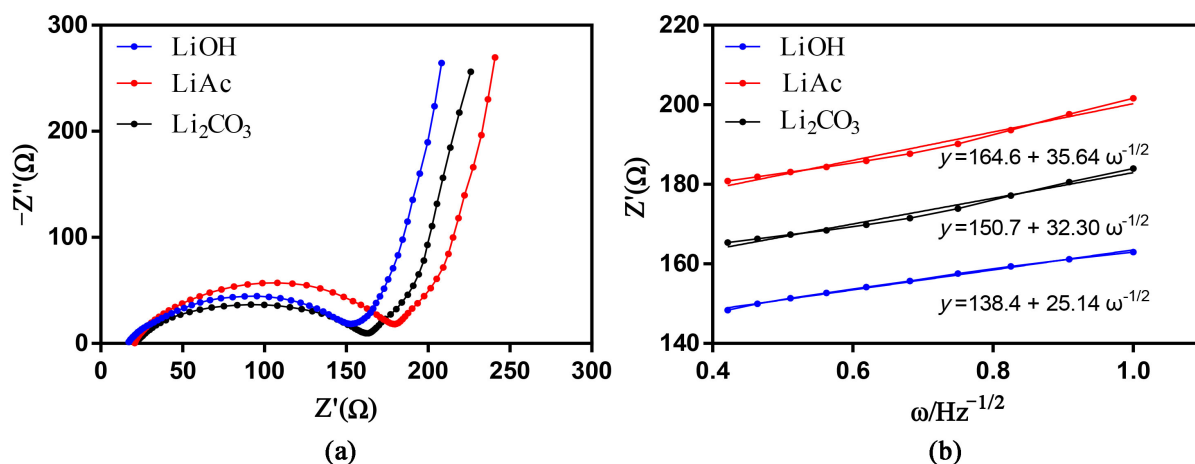
以  $\text{LiAc}$ 、 $\text{LiOH}$  和  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  为锂源制备的  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  正极材料的首次比放电容量分别为 178.4、183.4 和 176.1  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。经过 30 次充放电循环后, 比容量分别为 150.5、158.1 和 150.2  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。实验结果表明, 三种不同锂源制备的  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  样品的放电性能相似, 但也存在一定的差异。经过 30 次充放电循环后, 3 种样品的放电比容量均下降了约 15%。由于三种过渡金属元素中镍的比例(0.8)较大, Ni 含量高, 不稳定的  $\text{Ni}^{3+}$  还原为  $\text{Ni}^{2+}$  的概率大, 阳离子混合的概率大, 正极材料的稳定性低。主要表现为充放电循环中容量的损失。图 2(b)为初始放电容量与第 30 次放电容量的对比, 三个样品在第 30 循环的比容量保留率分别为 84.4%、86.2%和 85.3%。



**Figure 2.** (a) The specific discharge capacity curves of the NCM811 with different sources of lithium from initial discharge capacity to 30th discharge capacity; (b) Normalized capacity-retention rate vs. the first specific discharge capacity

**图2.** (a) 不同锂源制备的  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  样品在 30 次充放电循环中的放电比容量; (b) 不同锂源制备的  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  样品对比第一次充放电的比容量保持百分比率

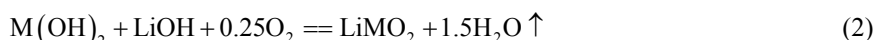
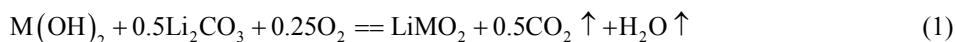
图 3(a) 是三种不同锂源合成的  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  材料的交流阻抗图。从图 3(a) 中可以看出, 所有样品的交流阻抗图形状均是由一个半圆(对应高频区)和一条倾斜直线(对应低频区)两个部分组成。其中前者对应于界面电荷传递阻抗( $R_{ct}$ ), 而后者对应了  $\text{Li}^+$  在固相中扩散形成的 Warburg 阻抗  $Z_W$ 。样品中 LiOH-NCM 的高频区的半圆曲率小, 反映了 LiOH-NCM 材料有着低的电荷转移电阻(154  $\Omega$ ), 而所有样品位于低频区的直线斜率都很大, 反映了它们的离子扩散电阻均较小。图 3(b) 是对应样品低频区  $Z'$  与  $\omega^{-1/2}$  的拟合曲线图。



**Figure 3.** (a) EIS curves; (b) Fitting curve of  $Z'$  and  $\omega^{-1/2}$  in low frequency region of LiOH-NCM, LiAc-NCM and Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NCM

**图3.** LiOH-NCM、LiAc-NCM 和 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NCM 的(a) EIS 测试图; (b) 低频区  $Z'$  与  $\omega^{-1/2}$  拟合曲线图

以氢氧化锂为锂源的样品表现出了最好的性能, 并且在所有充放电循环中比容量都明显高于其他两种锂源, 而碳酸锂最差, 乙酸锂介于两者之间。这一结果可能与焙烧制备过程中不同锂源的反应方式有关。在反应活性和反应温度方面, 氢氧化锂优于碳酸锂。式(1)中的锂源为碳酸锂, 式(2)中的锂源为氢氧化锂。



产物二氧化碳在反应方程式(1)影响了锂的实际反应比(锂对过渡金属 M 的摩尔比率)和其他因素。更重要的是, 当材料表面有更多的  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 它分解和在循环过程中产生气体, 这些产物被材料表面吸附导致活性物质与电解液接触不良, 导致极化增强, 循环性能变差。而  $\text{LiOH-NCM}$  的反应也存在较少类似的问题, 性能最优。 $\text{LiAc-NCM}$  性能介于两者之间。

为了进一步测试  $\text{LiOH-NCM}$  材料电池内部的动力学过程, 在  $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  的扫描速率,  $2.7 \text{ V}\sim 4.6 \text{ V}$  的电压范围之间进行循环伏安测试。图 4 展示了  $\text{LiOH-NCM}$  样品的循环伏安测试曲线。在图 4 中, 在此电位扫描范围内可以观察到五组显著峰, 每一个峰都对应一个变化过程。上曲线为氧化过程,  $\text{Li}^+$  从  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  晶格中脱嵌(脱嵌过程), 下曲线为还原过程,  $\text{Li}^+$  嵌入  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  晶格中(插嵌过程)。材料在  $3.99 \text{ V}$  处出现阳极峰, 这代表  $\text{Ni}^{2+}$  向  $\text{Ni}^{4+}$  的转变对应着材料由初始的六方相向单斜相的转变 ( $\text{H1}\rightarrow\text{M}$ ), 这个阳极峰电位比起常规  $3.7 \text{ V}$  左右的电位偏高的原因可能是这是  $\text{LiOH-NCM}$  材料的首次充放电, 此时电极材料与电解液间的固液界面的副反应最为剧烈, 另外, 电化学极化也是造成这个现象的一个原因。但这个电位仍低于  $4.0 \text{ V}$ , 可能表明材料极化程度不太大。在之后的  $4.25 \text{ V}$  出的阳极峰对应了材料单斜相相 2 第二六方相转变的过程 ( $\text{M}\rightarrow\text{H2}$ )。对于之后的放电过程, 材料发生于充电时相逆的转变[18][19]。CV 曲线中没有观察到接近  $3.2 \text{ V}$  的还原峰, 说明不存在锰离子的还原 ( $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ ) [20]。 $\text{LiOH-NCM}$  的 CV 曲线的主要氧化还原峰电位差较小, 说明其极化程度较小。

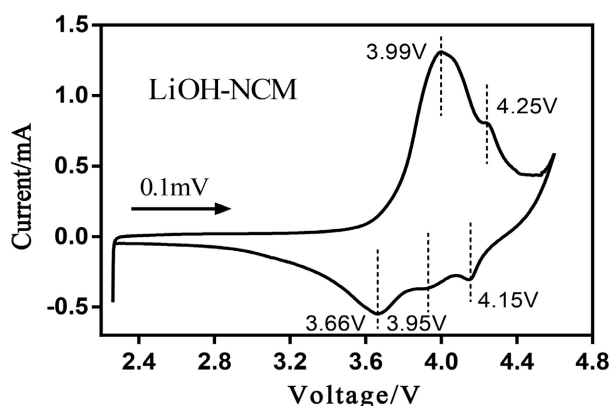


Figure 4. Cyclic voltammetry curves of  $\text{LiOH-NCM}$  ( $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $2.7\sim 4.6 \text{ V}$ )

图 4.  $\text{LiOH-NCM}$  材料的循环伏安测试图 ( $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $2.7\sim 4.6 \text{ V}$ )

### 3.2. ZnO 包覆 NCM 材料性能分析

图 5 展示了不同包覆量下的 Zn-NCM 包覆改性材料的 XRD 谱图。在图 5 中, 所有 ZnO 包覆样品的 XRD 图谱的(108)/(110)峰都观察到明显分裂, 对于(006)/(012)劈裂峰, 1.5%相比其余两种样品不够明显。总体来讲, 微量 ZnO 的加入对  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  的晶格结构破坏不大。从(003)峰的放大图可以看出, 1.5% Zn-NCM 与 2.5% Zn-NCM 样品的(003)峰位置重合, 而 0.5% Zn-NCM 样品的(003)峰角度较低, 说明较多 Zn 的加入改变了材料的晶格参数。

表 2 展示了由 XRD 图谱获得的三种样品晶格参数。所有 Zn-NCM 样品都有着大于 4.9 的  $c/a$  值, 表明了样品较高的结晶度和很好的层状结构。其中 1.5% Zn-NCM 样品的  $c/a$  值最大, 为 4.941。 $I_{003}/I_{104}$  值随着 ZnO 包覆量的增加呈先上升后下降趋势, 而 1.5% Zn-NCM 样品的值达到了 1.639, 表明其阳离子混合程度很低。

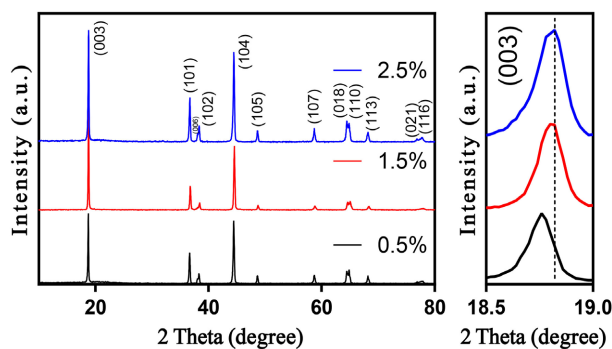


Figure 5. XRD patterns of different Zn-NCM materials

图 5. 不同 Zn-NCM 材料的 XRD 图谱

Table 2. Lattice parameters and (003), (104) peak intensity ratios of the three materials under different ZnO coating  
表 2. 不同 ZnO 包覆量下三种材料的晶格参数和(003), (104)峰强度比值

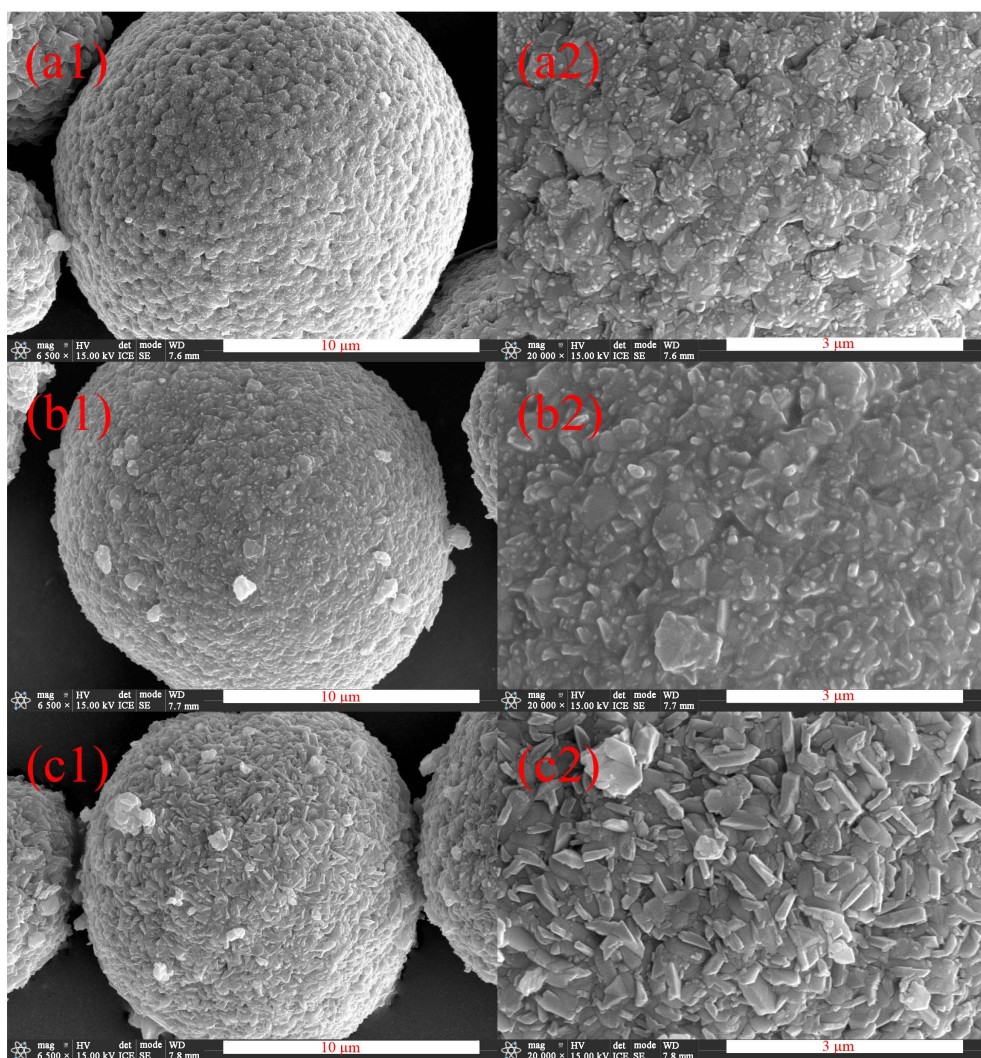
包覆量	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a$	$I_{003}/I_{104}$
0.5%	2.873	14.192	4.940	1.082
1.5%	2.868	14.170	4.941	1.639
2.5%	2.872	14.152	4.928	1.266

图 6 为 ZnO 包覆 NCM811 样品的 SEM 图像。图 6(a1)~(c1)分别为 0.5% Zn-NCM、1.5% Zn-NCM、2.5% Zn-NCM 放大 6.5 k 倍的 SEM 图像, 图 6(a2)~(c2)分别为 0.5% Zn-NCM、1.5% Zn-NCM、2.5% Zn-NCM 放大 20 k 倍的 SEM 图像。6.5 k 倍放大图像表明, ZnO 包覆后的 NCM 材料微观形貌仍为直径约十几微米的球状。在三张较高倍数放大的 SEM 图像中可以明显观察到小球表面模样随着 ZnO 包覆量的增加的变化。在包覆量较少时, 如图 6(a2)所示, 小球表面布满了许多微小颗粒, 但仍有一定数量材料本身一次颗粒间的缝隙被观察到; 包覆量增加到 1.5% 时, 材料本身一次颗粒间的缝隙被完全填满, 整体呈现了更为光滑的外形; 而当包覆量达到实验最大量 3.5% 时, 小球的表面被更多的包覆材料所包裹, 已经不易观察到材料本身的一次颗粒, 而是许多条块状小块, 说明此时包覆层厚度已经很大。

对包覆量为 2.5% 的样品 2.5% Zn-NCM 进行 EDS mapping 测试, 所得结果如图 7 所示。可见 ZnO 成功均匀地包覆在了 NCM811 材料上。

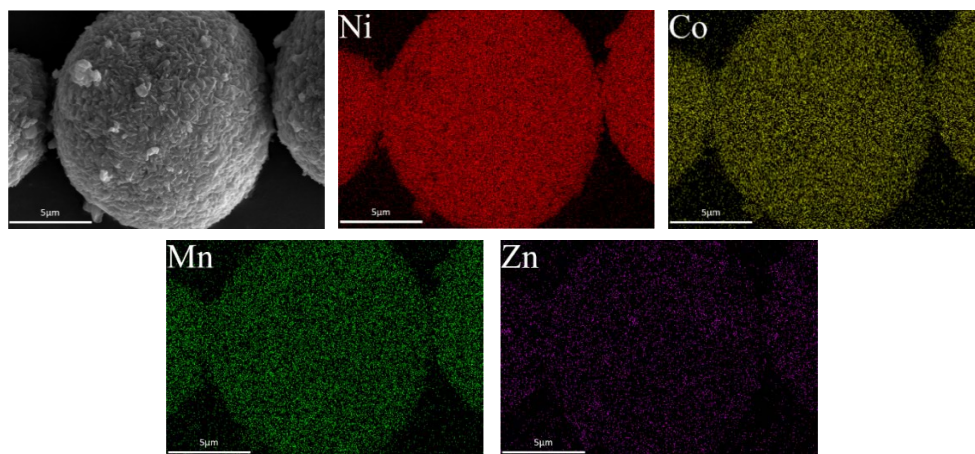
将不同 ZnO 包覆量制备的 Zn-NCM 材料组装成扣式电池, 在 2.7 V~4.6 V 的电压范围内进行电化学性能测试, 电流密度均为 0.1 C。图 8(a)展示了所有 Zn-NCM 样品的循环性能。从图 8 中可以看到, 包覆量最大的 2.5% Zn-NCM 样品在前几次充放电过程中出现了较为严重的衰减。而 1.5% Zn-NCM 和 0.5% Zn-NCM 一样衰减程度较低。1.5% Zn-NCM 展示了三者中最佳的循环性能。其首次放电比容量达到了  $205 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 在之后的充放电循环中衰减缓慢, 在 150 次循环过后放电比容量为  $172.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 容量保持率为 84%。对比之下其余两种样品 0.5% Zn-NCM、2.5% Zn-NCM 的容量保持率为 82% 和 79%。结果表明: ZnO 包覆改善了 NCM811 材料的稳定性。实际上, ZnO 包覆层可以与电解液中的 HF 反应形成 Zn-O-F 或 Zn-F 层, 有效地抵抗了 HF 对活性物质的侵蚀。然而, 随着涂层含量的过度增加(如: 2.5% Zn-NCM), 稳定性回落, 这可能是由于 ZnO 涂层较厚, 抑制了  $\text{Li}^+$  的扩散。

图 8(b)为包覆量 1.5% 的 Zn-NCM 与未包覆的 NCM 样品在 2.7~4.6 V 电压范围内 0.1 C 倍率下的循环性能对比图。我们可以直观地看出通过 ZnO 的包覆, 材料的循环稳定性有了明显的提升。经过 50 次充放电循环后, 包覆材料的容量保持率为 94.5%, 未包覆材料的容量保持率为 87%。



**Figure 6.** SEM images of Zn-NCM (0.5% (a1, a2), 1.5% (b1, b2), 2.5% (c1, c2))

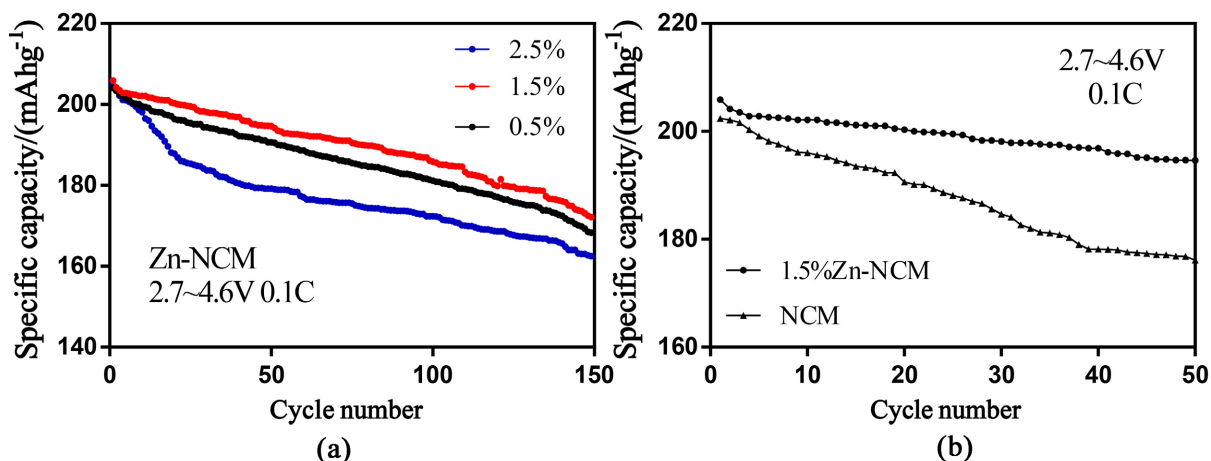
**图 6.** Zn-NCM 的 SEM 图像 0.5% (a1, a2), 1.5% (b1, b2), 2.5% (c1, c2)



**Figure 7.** SEM and EDS mapping images of 2.5% Zn-NCM

**图 7.** 2.5% Zn-NCM 的 SEM 图像及 EDS 元素映射图像





**Figure 8.** (a) Cyclic performance diagram of Zn-NCM samples with different coating amounts; (b) 1.5% Zn-NCM and uncoated NCM

**图 8.** (a)不同包覆量的 Zn-NCM 样品的循环性能图; (b) 1.5% Zn-NCM 与未包覆的 NCM

#### 4. 结论

通过共沉淀法合成了三种不同锂源的  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  正极材料。XRD 图谱与 SEM 图像表明所有样品均具有良好的层状结构, 结晶程度高, 微观形貌无较大差异。循环性能测试结果表明, 以 LiOH 为锂源的  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  正极材料性能最好, 在 1 C 的倍率下首次放电容量达到  $183.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 结果 30 次循环后容量保持率为 86%。交流阻抗的测试结果表明 LiOH-NCM 样品的电荷转移电阻最小, 为  $R_{ct} = 154 \Omega$ 。XRD 对于 Zn-NCM 材料的测试结果表明 ZnO 的包覆并未对原始 NCM811 材料的晶体结构有所改变, 从 SEM 图像与元素映射分析结果看, ZnO 成功且均匀地包覆在了  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  材料表面。循环性能测试结果表明, 经过 ZnO 包覆的 NCM 材料循环稳定有明显提升, 50 次循环之后容量保持率上升了 7.5%。而 ZnO 包覆材料的最佳包覆量为 1.5%。

#### 致谢

本文作者感谢国家自然科学基金 52072250 支持。

#### 参考文献

- [1] Myung, S.T., Maglia, F., Park, K.J., *et al.* (2016) Nickel-Rich Layered Cathode Materials for Automotive Lithium-Ion Batteries: Achievements and Perspectives. *ACS Energy Letters*, **2**, 196-223. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00594>
- [2] Zhang, C., Gu, L., Kaskhedikar, N., *et al.* (2013) Preparation of Silicon@Silicon Oxide Core-Shell Nanowires from a Silica Precursor toward a High Energy Density Li-Ion Battery Anode. *Acs Applied Materials & Interfaces*, **5**, 12340-12345. <https://doi.org/10.1021/am402930b>
- [3] Melot, B.C. and Tarascon, J.M. (2013) Design and Preparation of Materials for Advanced Electrochemical Storage. *Accounts of Chemical Research*, **46**, 1226-1238. <https://doi.org/10.1021/ar300088q>
- [4] Goodenough, J.B. (2012) Evolution of Strategies for Modern Rechargeable Batteries. *Accounts of Chemical Research*, **46**, 1053. <https://doi.org/10.1021/ar2002705>
- [5] Huang, J., Yuan, Y., Shao, Y., *et al.* (2017) Understanding the Physical Properties of Hybrid Perovskites for Photovoltaic Applications. *Nature Reviews Materials*, **2**, 17042. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.42>
- [6] Fan, Y., Xie, Y., Deng, Y., *et al.* (2018) Predictive Modeling of Battery Degradation and Greenhouse Gas Emissions from U.S. State-Level Electric Vehicle Operation. *Nature Communications*, **9**, Article No. 2429. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04826-0>
- [7] Dunn, J.B., Gaines, L., Kelly, J.C., *et al.* (2014) The Significance of Li-Ion Batteries in Electric Vehicle Life-Cycle

- Energy and Emissions and Recycling's Role in Its Reduction. *Energy & Environmental Science*, **8**, 158-168. <https://doi.org/10.1039/C4EE03029J>
- [8] Lin, B., Wen, Z., Han, J., *et al.* (2008) Electrochemical Properties of Carbon-Coated Li[Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>]O<sub>2</sub> Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. *Solid State Ionics*, **179**, 1750-1753. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.12.054>
- [9] Liu, J., Manthiram, A. (2010) Functional Surface Modifications of a High Capacity Layered Li[Li<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.54</sub>Ni<sub>0.13</sub>Co<sub>0.13</sub>]O<sub>2</sub> Cathode. *Journal of Materials Chemistry*, **20**, 3961-3967. <https://doi.org/10.1039/b925711j>
- [10] Zhang, M., Zhao, H., Tan, M., *et al.* (2019) Yttrium Modified Ni-Rich LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> with Enhanced Electrochemical Performance as High Energy Density Cathode Material at 4.5 V High Voltage. *Journal of Alloys & Compounds*, **774**, 82-92. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.281>
- [11] 张清敏, 徐襜. 扫描电子显微镜和 X 射线微区分析[M]. 天津: 南开大学出版社, 1988.
- [12] Hu, N., Zhang, L., Chao, Y., *et al.* (2016) Three-Dimensional Skeleton Networks of Graphene Wrapped Polyaniline Nanofibers: An Excellent Structure for High-Performance Flexible Solid-State Supercapacitors. *Scientific Reports*, **6**, Article No. 19777. <https://doi.org/10.1038/srep19777>
- [13] Weitzhandler, M., Rockh, R., Rohler, J., *et al.* (1997) Reducing Instrument-to-Instrument Electrochemical Detector Peak Area Response Variability in Hpaе-Pad Sialic Acid Analysis. *Glycobiology*, **11**, A1247.
- [14] Itagaki, M., Fukushima, H. and Watanabe, K. (2005) Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy to Analysis of Solvent Extraction Mechanism of Mn(II)-8Hydroxyquinoline System. *Analytical Sciences*, **15**, 1219-1225. <https://doi.org/10.2116/analsci.15.1219>
- [15] Shaju, K.M., Rao, G.V.S. and Chowdari, B.V.R. (2002) Li Ion Kinetic Studies on Spinel Cathodes, Li(M1/6Mn11/6)O4 (M = Mn, Co, CoAl) by GITT and EIS. *Journal of Materials Chemistry*, **13**, 106-113. <https://doi.org/10.1039/b207407a>
- [16] Yang, Z.G., *et al.* (2016) Enhanced Electrochemical Performance of LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> Cathode Materials at Elevated Temperature by Zr Doping. *Acta Physico Chimica Sinica*, **32**, 1056-1061.
- [17] Chen, M.M., *et al.* (2017) Decreasing Li/Ni Disorder and Improving the Electrochemical Performances of Ni-Rich Li-Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> by Ca Doping. *Inorganic Chemistry*, **56**, 8355-8362. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01035>
- [18] Pham, H.Q., Hwang, E.H., Kwon, Y.G., *et al.* (2019) Approaching the Maximum Capacity of Nickel-Rich Li-Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> Cathodes by Charging to High-Voltage in a Non-Flammable Electrolyte of Propylene Carbonate and Fluorinated Linear Carbonates. *Chemical Communications*, **55**, 1256-1258. <https://doi.org/10.1039/C8CC10017A>
- [19] Gopukumar, S., Chung, K.Y. and Kim, K.B. (2004) Novel Synthesis of Layered LiNi<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>O<sub>2</sub> as Cathode Material for Lithium Rechargeable Cells. *Electrochimica Acta*, **49**, 803-810. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.09.034>
- [20] Duan, H., Fan, M., Chen, W., *et al.* (2019) Extended Electrochemical Window of Solid Electrolytes via Heterogeneous Multilayered Structure for High-Voltage Lithium Metal Batteries. *Advanced Materials*, **31**, Article ID: 1807789. <https://doi.org/10.1002/adma.201807789>