

青年园地

TiO₂ 改性提高 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ 正极材料的电化学及储存性能

林桂仙, 韩博, 黄群, 张春晓, 韦伟峰

(中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南长沙 410083)

摘要: 高镍系层状三元氧化物具有高比容量、高工作电压等优点, 被认为是最具有商业化前景的锂离子电池正极材料之一。但是由于其表面稳定性较差、易于发生一系列不可逆相变等问题, 导致高镍系层状三元氧化物仍存在循环稳定性及储存性差等缺点, 限制了其广泛应用。本实验采用简单的湿化学法, 对 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ 高镍层状氧化物表面进行 TiO₂ 包覆改性, 并通过 800 °C 高温复烧使部分 Ti⁴⁺ 掺入 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ 的体相中, 同时提高其循环稳定性及储存性能。受益于 TiO₂ 表面包覆及 Ti⁴⁺ 体相掺杂的协同作用, 改性后的 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ 表现出优异的循环稳定性, 在 2.8~4.3 V 电压区间内, 以 2C (1C = 200 mA · g⁻¹) 的电流密度循环 100 圈后容量保持率高达 90.77%, 而原始样在相同条件下的容量保持率仅为 80.38%。除此之外, 在空气中暴露 30 d 后, 改性后的 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ 样品仍具有 86.12% 新鲜样品的初始放电比容量, 100 次循环后的容量保持率为 85.31%, 远远高于原始样的对应值 (67.40% 与 68.02%)。借助 CV、EIS、XPS、XRD、TEM 等测试手段, 对改性的原因进行了详细的分析。

关键词: 高镍系层状三元氧化物; TiO₂ 表面包覆; Ti⁴⁺ 体相掺杂; 循环稳定性; 储存性能

中图分类号: TM912 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)05-0489-08

Enhanced Electrochemical and Storage Properties of TiO₂-Modified LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ Cathode

LIN Guixian, HAN Bo, HUANG Qun, ZHANG Chunxiao, WEI Weifeng
(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Ni-rich layered oxides (NLOs) are widely considered as one class of commercially available cathodes for lithium-ion batteries (LIBs), mainly ascribed to their high specific capacities and working voltages. However, two major hurdles of NLOs for practical utilization are their inferior cycling stability and storage property, strongly deriving from the irreversible bulk phase transformations and detrimental surface degradation. Herein, we demonstrate a combination of TiO₂ surface coating and Ti⁴⁺ bulk doping modification to improve the cyclability and storage property of LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ synchronously. The TiO₂ coating layer is established by a simple hydrolytic process followed by a post-treatment at 800 °C that leads to Ti⁴⁺ doping. Benefiting from the synergetic effects of chemical doping and surface coating, the TiO₂-coated LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ (811@TiO₂) material exhibits superior cycling stability with 90.77% capacity retention after 100 cycles at 2C (1C = 200 mA · g⁻¹) between 2.8–4.3 V, while that of pristine (811-bare) is just 80.38%. Moreover, after 30 days of air exposure, the 811@TiO₂ electrode still retains 86.12% of the initial reversible capacity delivered by the fresh one with 85.31% cycling capacity retention after 100 cycles at 2C, which are greater than the corresponding values of 67.40% and 68.02% for the 811-bare electrode respectively. Served with the analysis of CV, EIS, XPS, XRD, TEM, etc., the improved performances are exhibited and discussed in detail.

Key words: Ni-rich layered oxides; TiO₂ coating; Ti⁴⁺ doping; cycling stability; storage property

收稿日期: 2019-02-23 修回日期: 2019-03-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51304248)

第一作者: 林桂仙, 女, 1992 年生, 硕士研究生

通讯作者: 韦伟峰, 男, 1978 年生, 教授, 博士生导师,

Email: weifengwei@csu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2019.05.10

1 前言

长期以来, 锂离子二次电池作为高效便捷的电化学储能系统, 在手机、数码相机、笔记本电脑、智能手表等领域获得了广泛应用^[1, 2]。近些年来由于市场和政府

的双重鼓励和支持, 锂离子二次电池也在电动汽车 (EVs)、智能电网等市场展现出了巨大的潜力^[3-5]。高镍系层状三元氧化物正极材料 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($x < 0.4$, $M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Al}$ 等) 因具有高比容量 ($170 \sim 200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)、低成本、环境友好等优点, 被认为是下一代动力电源、大型储能设备的最佳选择之一^[6-8]。但该材料仍存在循环稳定性差、储存条件苛刻、热稳定性差、胀气现象严重等问题, 并随着 Ni 含量的升高而变得更加严重^[9-11]。首先, 由于 Ni^{2+} 的半径 (0.69 \AA) 与 Li^+ 的半径 (0.74 \AA) 相近, 高镍系层状三元氧化物正极材料在合成过程中极易产生 $\text{Ni}^{2+}/\text{Li}^+$ 混排, 从而形成尖晶石/岩盐结构, 阻碍 Li^+ 的脱/嵌, 造成材料容量损失^[12, 13]。其次, 与低镍系正极材料相比, 高镍系层状三元氧化物正极材料在深度脱 Li^+ 状态下 Ni^{4+} 含量更高, 而 Ni^{4+} 具有强氧化性, 容易与电解液发生副反应释放气体, 引发安全问题, 同时导致材料表面形成非活性的 NiO 相, 使得界面阻抗增加^[13-18]。除此之外, 高镍系层状三元氧化物正极材料在存储过程中易与空气中的 CO_2 和 H_2O 反应生成 LiOH 、 Li_2CO_3 等残锂附着于材料的表面, 同时伴随着活性锂的损失与 NiO 相的形成, 导致材料层状结构受到破坏; 而且在充放电循环过程中, 残锂的存在也会阻碍离子和电子的迁移并加剧与电解液之间的副反应^[19-22]。

针对上述缺陷, 研究人员做了大量的改性研究, 其中表面包覆和体相掺杂被认为是两种行之有效的策略^[2, 15, 23]。一方面, 通过在活性材料表面均匀地涂覆 Al_2O_3 ^[20, 24, 25]、 TiO_2 ^[26-28]、 ZrO_2 ^[2, 29, 30]、 SiO_2 ^[16, 31] 等保护层, 能够将其与外界环境隔离, 不但能减少与 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 之间的副反应, 而且可以有效抑制电解液中产生的 HF 对活性材料的侵蚀。另一方面, 许多研究证明掺杂 Na^+ ^[32, 33]、 Ti^{4+} ^[34, 35]、 Al^{3+} ^[21, 36]、 Zr^{4+} ^[37, 38]、 F^- ^[39] 等离子能够稳定材料的结构、降低阳离子混排、提高 Li^+ 扩散系数, 从而改善材料的电化学性能。然而, 关于表面包覆与体相掺杂协同作用对 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 电化学行为和储存性能的研究还很有有限。

因此本实验利用钛酸四丁酯水解与 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 高温复烧相结合的方法, 同时实现了对 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的 TiO_2 表面包覆与 Ti^{4+} 体相掺杂改性, 提高了其循环稳定性和储存性能。并通过一系列测试, 讨论了 TiO_2 表面包覆与 Ti^{4+} 体相掺杂对 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 材料结构和电化学性能的影响。

2 实验

2.1 材料制备

原始的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 样品合成步骤如下: 将

NiSO_4 、 CoSO_4 、 MnSO_4 按照摩尔比 $n_{\text{Ni}^{2+}}:n_{\text{Co}^{2+}}:n_{\text{Mn}^{2+}} = 8:1:1$, 配制总浓度为 2 mol/L 的混合盐溶液, 再配制 2 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液与 0.24 mol/L 的氨水混合的碱溶液。将混合盐溶液、碱溶液以合适的速率并流滴加至反应釜中, 快速搅拌, 同时精确控制反应釜的温度及 pH 值稳定在 $7 \sim 8$ 。反应一段时间后, 将反应所得的沉淀物洗涤、过滤后在 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空条件下干燥 12 h 即可得到 $(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{CO}_3$ 前驱体。接着将所得的碳酸盐前驱体置于马弗炉中在空气气氛下 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 预处理 3 h , 得到 $(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 前驱体。最后, 称取一定量的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (过量 3%) 与氧化物前驱体充分研磨混合均匀, 在氧气气氛下 $810 \text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 20 h , 最终得到所需原始的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 样品, 命名为 811-bare。

采用湿化学法及后续热处理对 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 进行 TiO_2 修饰步骤如下: 首先, 将 $32.5 \text{ } \mu\text{L}$ 的钛酸四丁酯分散于 30 mL 的乙醇中, 然后将 1 g $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料粉末超声分散在上述溶液中, 再逐滴加入 1 mL 去离子水, 以促使钛酸四丁酯缓慢水解, 随后在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下蒸干溶液, 将所得混合物在氧气气氛下 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 后处理 5 h , 随炉冷却后得到 TiO_2 改性的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料, 命名为 811@ TiO_2 。

2.2 电池的组装与电化学性能测试

将正极材料与导电炭黑、聚偏氟乙烯 (PVDF) 按照 $8:1:1$ (质量比) 的比例充分混合后溶于 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中, 高速搅拌 2 h 后将均匀的浆料涂覆于铝箔上。将涂覆后的铝箔放置于 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 鼓风干燥箱内干燥 $6 \sim 8 \text{ h}$ 。随后用手动冲片机将干燥好的极片裁剪成直径为 12 mm 的圆片, 接着用辊压机压实极片后放到 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱内干燥 12 h , 最终得到可以装备电池的极片, 活性物质面密度大约为 $1.1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。最后, 在氩气气氛的手套箱内组装 CR2016 型扣式电池。该电池采用金属锂片作为负极, Celgard2400 有机物薄膜为隔膜, 1 mol/L LiPF_6 溶于 EC/DMC (体积比 = $1:1$) 的混合溶液为电解液。本实验使用 Land 电池测试系统进行电化学性能测试。测试采用倍率充放电, 充放电电压范围为 $3.0 \sim 4.3 \text{ V}$, 测试温度为 $28 \text{ }^\circ\text{C}$ 。长效循环测试参数设置: 首先以 0.1C ($20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$) 的电流密度充放电 1 圈, 活化电极材料, 从第 2 圈开始, 采用 2C ($400 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$) 的电流密度进行 100 圈充放电测试, 以评估正极材料的结构稳定性。

2.3 材料分析与表征

本文采用场发射扫描电子显微镜 (Nova Nano SEM230)、透射电子显微镜 (Tecnai G2 F20)、双束电子显微镜 FIB-SEM (Helios Nanolab G3 UC) 表征材料的形貌, 并结合能谱分析仪 (EDX) 对各元素的分布进行分析。采

用透射电子显微镜 (Tecnai G2 F20)、X 射线衍射仪 (XRD) 对材料的物相组成和晶体结构进行表征。X 射线衍射仪测试条件: 以 CuK α 射线为辐射源, 步长 0.02 s, 停留时间 1.2 s, 扫描角度范围 10°~80°。并利用 GSAS-EXPGUI 软件对 XRD 结果进行精修, 分析材料经改性后晶胞参数的变化。采用原子发射光谱 (ICP) 来确定材料组成成分。同时利用 X 射线光电子能谱 (XPS) 对材料表面的离子价态和含量进行表征。测试采用结合能为 284.8 eV 的 C 1s 作为标准进行校正。

3 结果与讨论

图 1a 是 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ 原始样和 TiO₂ 改性 LiNi_{0.8}-Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ 样的 XRD 图谱。从图中可以看出, 两者都具

有纯相的 α -NaFeO₂ 层状结构, 属于 R-3m 空间群。同时, (108)/(110) 和 (006)/(102) 这两组峰分裂明显, 说明合成的正极材料均具有良好的结晶性^[23]。XRD 结果表明微量 TiO₂ 改性并没有改变材料的主体结构, 但由于 TiO₂ 含量过低, 其所对应的衍射峰强度较弱, 无法被检测到。从图 1b 和 1c 中 (003) 与 (104) 衍射峰的局部放大图可以看出, 与原始样相比, TiO₂ 改性后样品的 (003) 与 (104) 衍射峰均向低角度偏移, 由布拉格方程 $2d\sin\theta = n\lambda$ (d 为晶面间距, θ 为入射角, n 为反应级数, λ 为波长) 可知, 改性后的 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ 的晶面间距变大。原始样和 TiO₂ 改性样的组分由 ICP-AES 确定, 分别为 Li_{1.023}Ni_{0.797}-Co_{0.104}Mn_{0.099}O₂ 和 Li_{1.016}Ni_{0.795}Co_{0.103}Mn_{0.102}Ti_{0.0098}O₂, 基本符合实验预期。

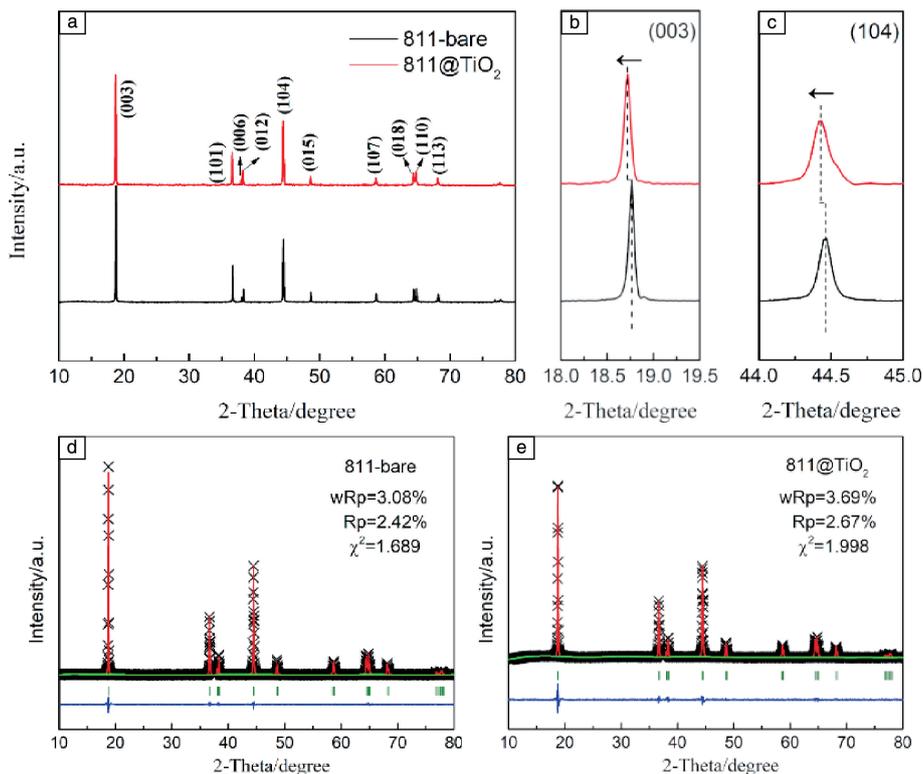


图 1 811-bare 原始样和 TiO₂ 改性 811-bare 样品的 XRD 图谱 (a), (003) 和 (104) 峰局部放大图 (b, c), 811-bare 原始样和 TiO₂ 改性 811-bare 样品的 Rietveld 精修结果图谱 (d, e)

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the 811-bare and 811@TiO₂ cathode materials (a), enlarged regions for the (003) and (104) peaks of the XRD patterns (b, c), reitveld refinement of the XRD patterns for the 811-bare and TiO₂ modified samples (d, e)

为了进一步定量分析晶胞参数变化, 对两个样品的 XRD 图谱进行了 Rietveld 精修理, 其结果如图 1d 和 1e 以及表 1 所示。与未改性样相比, TiO₂ 改性样的晶胞参数略微增大, 这主要是由于少量的 Ti⁴⁺ (0.605 Å) 进入 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ 的晶格中, 并取代了半径较小的过渡金属^[34, 40-42]。与此同时, 原始样与 TiO₂ 改性样品的

$I_{(003)}/I_{(104)}$ 的比值分别为 1.8484 和 1.7953, 表明 TiO₂ 改性会造成阳离子混排加剧。Liu 等^[41] 通过对比 TiO₂ 包覆与 Ti⁴⁺ 掺杂对 LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ 材料结构与性能的影响发现, TiO₂ 包覆并不会影响材料的晶体结构, 而 Ti⁴⁺ 掺杂则会使晶胞参数扩张, 也会加剧锂镍混排。因此可以推测, Ti⁴⁺ 成功地进入晶格体内, 并为了维持电荷平衡, 使部分

Ni^{3+} 还原为 Ni^{2+} , 进而加剧锂镍混排^[13]。为了验证 TiO_2 改性样表面 TiO_2 包覆层的存在及 Ti^{4+} 的掺杂, 采用 EDS mapping 表征材料截面的元素分布。如图 3c, Ni, Co, Mn 这 3 种元素在截面上均匀分布, 而 Ti 元素则在表面富集, 并有一部分在高温热驱动的作用下进入材料晶格。

表 1 精修后的 811-bare 原始样和 TiO_2 改性样晶胞参数

Table 1 Refined crystallographic parameters for the 811-bare and 811@ TiO_2 samples

Sample	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	Unit volume $/\text{\AA}^3$	R_p	R_{wp}
811-bare	2.8735	14.2043	101.574	2.42	3.08
811@ TiO_2	2.8758	14.2154	101.816	2.67	3.69

图 2a 和 2b 为 TiO_2 改性前后 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料的 SEM 照片。可以发现, 未包覆样品的一次颗粒表面光滑, 棱角分明; 而经 TiO_2 改性后, 一次颗粒表面变得粗糙, 在其表面附着密集的点状纳米颗粒。为了进一步确定 TiO_2 包覆层的形成, 采用 TEM 对原始样和 TiO_2 改性样的微观结构进行表征分析, 如图 3a 和 3b 所示。从图中可以看出, 包覆前后的样品的晶体结构都具有清晰的层状条纹, 晶面间距为 0.47 nm, 对应六边形层状结构(R-3m)的(003)面。与原始样光洁平整的表面相比,

TiO_2 改性样表面有一层均匀的 TiO_2 层, 其晶面间距为 0.23 nm, 与锐钛矿 TiO_2 的(004)晶面一致。可以推测, 这层 TiO_2 保护膜将有效地阻止电解液中的 HF 对 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料的侵蚀, 减少有害副反应的发生, 进而改善其循环稳定性^[26, 27]。

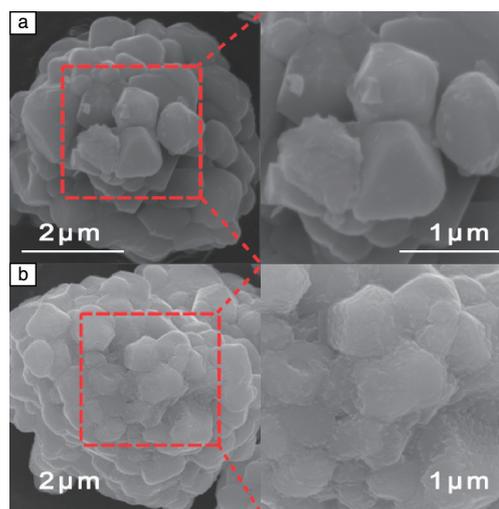


图 2 811-bare 原始样的 SEM 照片(a), TiO_2 改性 811-bare 样品的 SEM 照片(b)

Fig. 2 SEM images of the 811-bare material (a), SEM images of the 811@ TiO_2 material (b)

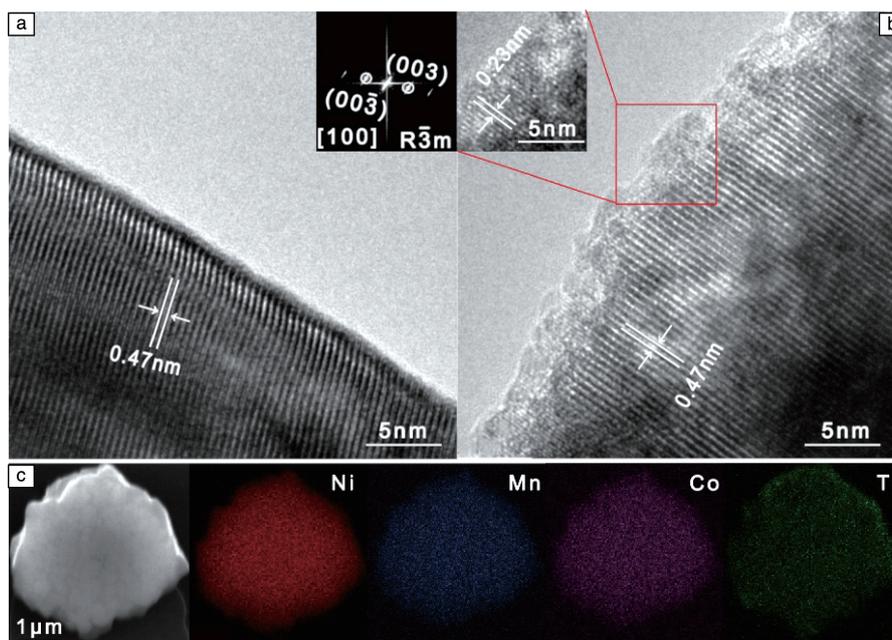


图 3 811-bare 原始样的 HRTEM 照片和对应的 FFT 照片(a), TiO_2 改性 811-bare 样品的 HRTEM 照片和红色区域放大照片(b), TiO_2 改性 811-bare 样的截面 EDS 元素分布图(c)

Fig. 3 HRTEM image and corresponding FFT pattern (inset) of the 811-bare sample (a), HRTEM image of the 811@ TiO_2 sample and magnified HRTEM image taken from red region (inset) (b), cross-section EDS mappings of an 811@ TiO_2 secondary particle (c)

为了研究 TiO₂ 包覆对 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ 正极材料电化学性能的影响, 图 4a 对比了原始样和 TiO₂ 改性样在 28 °C 条件测试下的循环稳定性。充放电过程的电流密度设置为 200 mA · g⁻¹, 电压范围为 2.8~4.3 V, 采用倍率充放电: 先将组装的扣式半电池用 20 mA · g⁻¹ 的电流密度活化一圈, 再以 400 mA · g⁻¹ 电流密度循环 100 圈。从图中可知, 以 400 mA · g⁻¹ 电流密度循环 100 圈后, 未包覆的样品的放电比容量从 171.8 衰减至 138.1 mAh · g⁻¹, 容量保持率为 80.38%。而 TiO₂ 改性样的放电比容量仅从 163.6 衰减至 148.5 mAh · g⁻¹, 容量保持率提升至 90.77%。循环稳定性的提升主要归功于 TiO₂ 表面包覆与 Ti⁴⁺ 体相掺杂的共同作用。研究表明^[26, 27], TiO₂ 惰性包覆层的存在可以提高活性材料的界面稳定性, 避免其直接与电解液的接触, 抑制过渡金属离子的溶解, 减缓界

面阻抗的增加, 从而提高活性材料的循环稳定性。与此同时, 因 Ti—O 键 ($\Delta_f G_{\text{TiO}_2}^\theta = -888.8 \text{ kJ/mol}$) 比 TM—O ($\Delta_f G_{\text{NiO}}^\theta = -211.7 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_f G_{\text{MnO}_2}^\theta = -465.2 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_f G_{\text{CoO}}^\theta = -214.0 \text{ kJ/mol}$) 强, 微量 Ti⁴⁺ 掺杂可以在结构当中起到支撑作用, 抑制其层状结构在充放电过程中的坍塌^[34, 40, 43]。如图 4b 所示, 以 20 mA · g⁻¹ 的电流密度进行充放电时, 原始样与 TiO₂ 改性的 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ 的放电比容量分别为 201.6 和 196 mAh · g⁻¹。这种 TiO₂ 改性后首圈放电比容量衰减的原因可以归结于: ① Ti 为非电化学活性元素, 其占据活性物质比例会使活性物质质量减小; ② Ti⁴⁺ 掺杂引起锂镍混排加剧, 阻碍了锂离子的迁移。

图 4c 和 4d 为原始样和 TiO₂ 改性样以 400 mA · g⁻¹ 电流密度充放电循环时第 5, 25, 45, 65, 100 圈的电压-放电比容量曲线图。在循环过程中, 原始样的放电电压

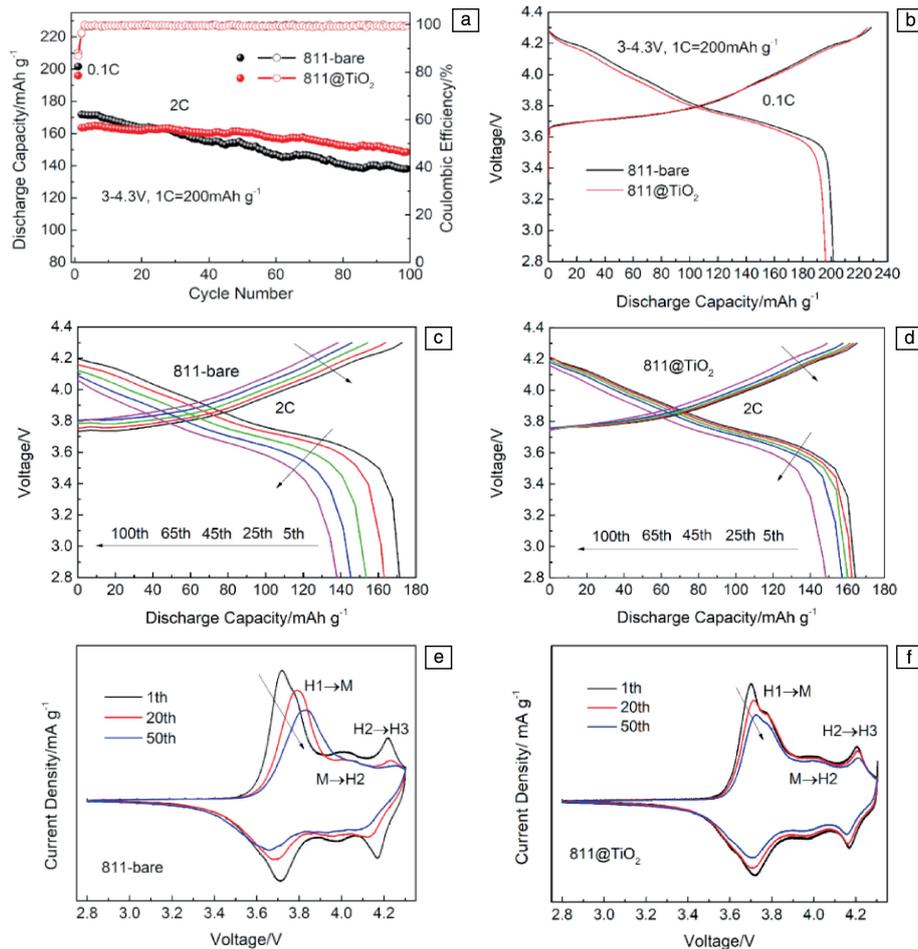


图 4 811-bare 原始样和 TiO₂ 改性样的循环曲线 (a) 和首圈充放电曲线 (b); 811-bare 原始样 (c) 和 TiO₂ 改性 811-bare 样 (d) 在第 5, 25, 45, 65, 100 圈的充放电曲线; 811-bare 原始样 (e) 和 TiO₂ 改性 811-bare 样 (f) 在 1, 20, 50 圈循环后的 CV 曲线

Fig. 4 Cycling performance (a) and initial charge-discharge profiles (b) of 811-bare and 811@TiO₂ materials; charge/discharge curves at the 5th, 25th, 45th, 65th and 100th cycle for the 811-bare electrode (c) and the 811@TiO₂ electrode (d); CV curves of the 1th, 20th and 50th cycle for the 811-bare electrode (e) and the 811@TiO₂ electrode (f)

和放电比容量衰减都非常严重, 而经过 TiO_2 改性的样品其电压和放电比容量的衰减都得到了有效的抑制。为了进一步探究 TiO_2 改性后材料循环稳定性提高的原因, 对原始样和 TiO_2 改性样分别在 1, 20, 50 圈循环后进行循环伏安(CV)测试, 结果如图 4e 和 4f 所示。两个样品都出现了 3 对氧化还原峰, 分别位于 3.72, 3.90 和 4.15 V 附近, 对应原始层状结构(H1)→单斜相(M)、单斜相(M)→层状结构(H2)和层状结构(H2)→层状结构(H3)这三个相变过程^[7, 11]。在充放电循环过程中, 原始样的 3 对氧化还原峰均发生大角度位移, 例如, 位于 3.72 V 的氧化峰经过 50 圈循环后向高电位移动至 3.83 V 并伴随着显著的峰强降低现象, 这意味着原始样在循环过程中, 极化严重且放电容量衰减剧烈。而对于经 TiO_2 改性的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 样来说, 极化现象明显小于原始样, 表明 Li^+ 脱/嵌的可逆性增强。

对循环 1, 20, 50 次后的原始样和 TiO_2 改性的

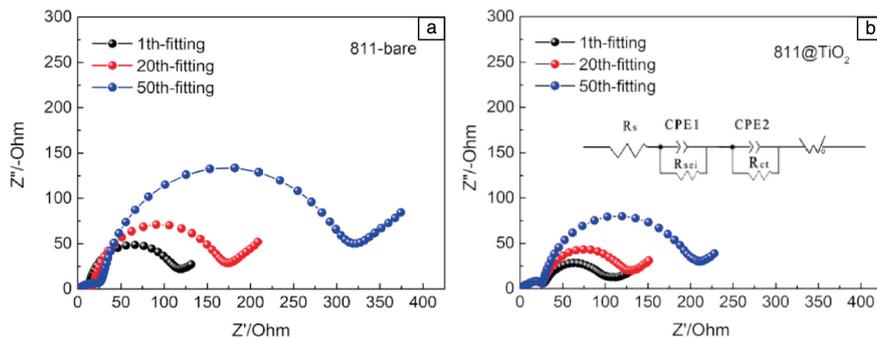


图 5 EIS 阻抗图: (a) 811-bare 原始样, (b) TiO_2 改性样

Fig. 5 The Nyquist impedance of the 811-bare sample (a), the 811@ TiO_2 sample (b)

表 2 811-bare 原始样和 TiO_2 改性样的 EIS 阻抗拟合参数

Table 2 Fitting parameters of the Nyquist impedance for the 811-bare and 811@ TiO_2 samples

Sample	811-bare		811@ TiO_2	
	R_{sei}/Ω	R_{ct}/Ω	R_{sei}/Ω	R_{ct}/Ω
1 th	10.01	91.24	25.80	60.91
20 th	16.48	139.5	27.67	82.57
50 th	27.51	263.7	30.59	119.8

高镍层状正极材料的储存性能对其商业化应用至关重要。811-bare 原始样与 TiO_2 改性样品在空气中暴露 30 d 后的电化学性能如图 6a 和 6b 所示。从测试结果看, 原始样 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 样品在 30 d 暴露后初始放电容量大幅度降低, 仅有 $115.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 相当于新鲜样品的初始放电容量的 67.40%。在 $400 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下 100 次循环后容量保持率也降低至 68.02%。此外, 在图 6a 中也可以观察到暴露后原始样明显的电压极化。相比较

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 电极进行了 EIS 测试, 结果如图 5 所示。两个样品的 EIS 谱图都由两个半圆和一条斜线组成, 其中在最高频区位于 Zre 轴上的截距表示欧姆电阻(R_s), 位于高频区的半圆和低频区的半圆分别对应 SEI 膜阻抗(R_{sei})和电荷转移电阻(R_{ct}), 而斜线则代表 Warburg 扩散电阻^[44, 45]。按照图 5 中的等效电路进行拟合, 得到的拟合数据结果如表 2 所示。结合表 2 和图 5 可知, 两个样品的阻抗值随着循环的进行而不断增加, 但相对于原始样, TiO_2 改性样阻值的增加更为缓慢。以电荷转移电阻 R_{ct} 为例, 经过 50 圈循环后, 原始样的 R_{ct} 值由 91.24 增大至 263.7 Ω , 而 TiO_2 改性的样品的 R_{ct} 则增加较小(60.91 增大至 119.8 Ω)。以上现象表明 TiO_2 改性有效地抑制了活性材料与电解液之间的副反应, 使 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料的界面更加稳定, 更有利于多次循环后锂离子的脱/嵌和电荷的转移^[26]。

之下, TiO_2 改性样表现出更强的空气稳定性及循环稳定性。在相同的储存和测试条件下, 30 d 暴露后的初始放电容量仍有 $140.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 相当于新鲜样品的初始放电容量的 86.12%, 在 $400 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下 100 圈循环后容量保持率高达 85.31%。图 6c 对比了原始样与改性样在空气暴露前后的 FTIR 图谱。863 和 1425 cm^{-1} 处的峰位是 CO_3^{2-} 的特征峰^[46], 此处的 CO_3^{2-} 主要来源于活性材料与空气中的 CO_2 反应生成的 Li_2CO_3 。显然, 在暴露 30 d 后, 原始样的 CO_3^{2-} 峰比 TiO_2 改性样更明显, 表明在空气中暴露后, 原始样的表面退化程度更大。为了进一步探究暴露前后样品表面的价态变化情况, 作者研究组对 30 d 暴露前后的原始样和 TiO_2 改性样进行 XPS 测试, 图 6d 显示暴露前的 TiO_2 改性样品在 458.2 和 463.9 eV 处有明显的峰位, 为 Ti^{4+} 的特征峰^[34], 表明改性样品表面存在 TiO_2 。

暴露前后所有样品的 Ni 2p XPS 结果经 XPS PEAK 软件拟合, 结果如图 6e 和 6f 所示。经过 30 d 的空气暴露,

原始样的 Ni 2p_{3/2} 峰位从 855.76 显著降低至 855.42 eV, 相比较之下, TiO₂改性的样品的 Ni 2p_{3/2} 峰位只从 855.66 略微降低至 855.54 eV。通过半定量的拟合可以得出, TiO₂改性样经暴露后 Ni²⁺ 含量(原子百分数)为 30.62%,

低于原始样的 34.10%。这些现象表明了 TiO₂改性后的样品在空气中暴露后形成较少的 NiO 岩盐相^[12]。由此可见, TiO₂改性可以有效地抑制高镍正极材料与空气的副反应, 提高高镍材料的空气稳定性。

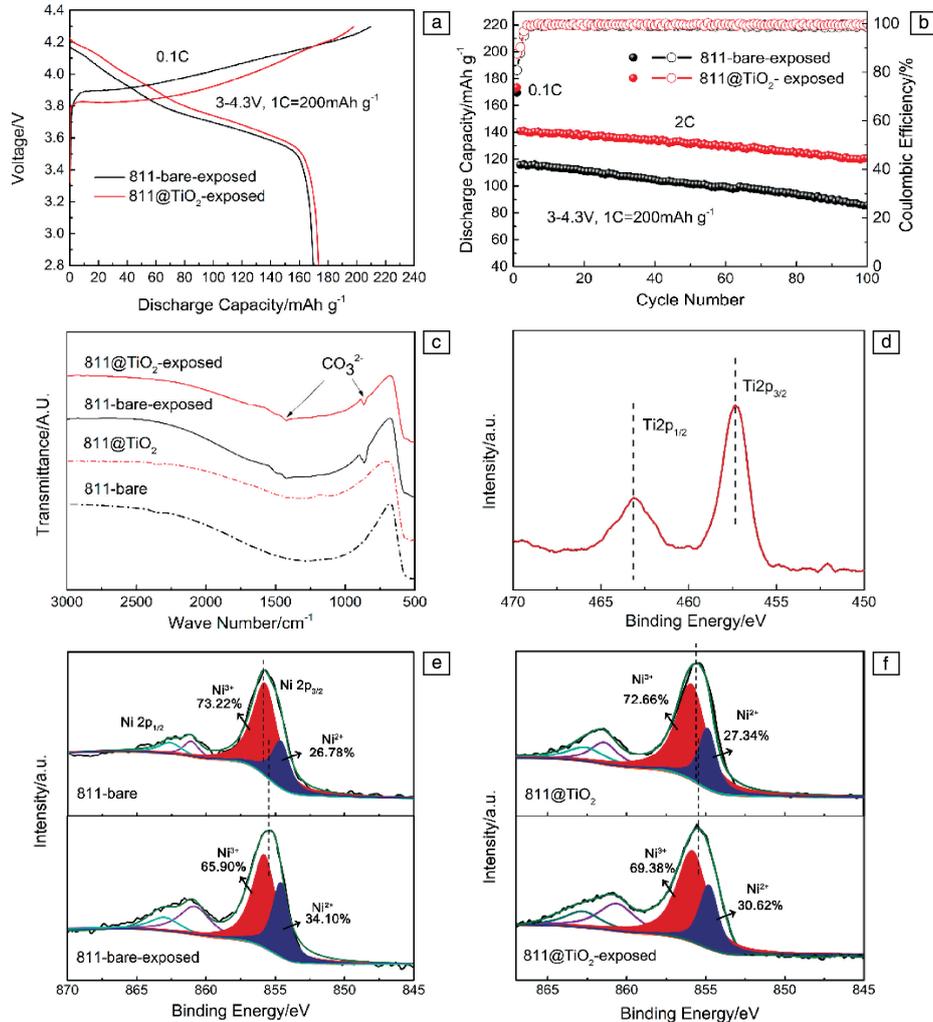


图 6 811-bare 原始样和 TiO₂ 改性样在空气中暴露 30 d 后的首圈充放电曲线(a)、循环曲线(b)和 FTIR 图谱(c); 811-bare 原始样的 Ti 2p XPS 图谱(d), 811-bare 原始样暴露前后的 Ni 2p XPS 图谱(e), TiO₂ 改性样暴露前后的 Ni 2p XPS 图谱(f)

Fig. 6 Initial charge-discharge profiles (a), cycling performance (b) and FTIR spectra (c) of the 811-bare and the 811@ TiO₂ materials after being exposed for 30 days in air; XPS spectrums of Ti 2p of the 811@ TiO₂ materials (d), Ni 2p of the 811-bare materials before and after being exposed (e), Ni 2p of the 811@ TiO₂ materials before and after being exposed (f)

4 结 论

采用湿化学法及高温后处理成功地将 TiO₂ 均匀包覆在 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ 表面, 并实现了部分 Ti⁴⁺ 的体相掺杂, 使其循环稳定性及储存性能均优于原始样。经过改性, 以 400 mA · g⁻¹ 的电流密度循环 100 圈后 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ 的容量保持率由 80.38% 提高到 90.77%。在空气中暴露 30 d 后的电化学测试中, 改性后的 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ 样品展现出优异的空气稳定

性, 仍具有 140.9 mAh · g⁻¹ 的初始放电比容量, 容量保持率为 85.31%; 而原始样的初始放电比容量仅为 115.8 mAh · g⁻¹, 容量保持率下降至 68.02%。上述性能的改善一方面归因于 TiO₂ 包覆层, 不但抑制了充电状态下 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ 正极材料与电解液的副反应, 而且减少了正极材料与空气的直接接触, 进而减少储存过程中的表面结构退化; 另一方面, 掺杂入晶格的 Ti⁴⁺ 有助于提高材料的结构稳定性, 显著降低了循环过程中的阻抗增加及不可逆相变过程。

参考文献 References

- [1] Manthiram A, Knight J C, Myung S T, et al. *Advanced Energy Materials*[J], 2016, 6(1): 1501010.
- [2] Schipper F, Bouzaglo H, Dixit M, et al. *Advanced Energy Materials* [J], 2018, 8(4): 1701682.
- [3] Liang C, Longo R C, Kong F, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2018, 10(7): 6673–6680.
- [4] Wu F, Tian J, Su Y, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2015, 7(14): 7702–7708.
- [5] Cao C, Zhang J, Xie X, et al. *Ionics*[J], 2017, 23(6): 1337–1356.
- [6] Xu C L, Xiang W, Wu Z G, et al. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2018, 740: 428–435.
- [7] Noh H J, Youn S, Yoon C S, et al. *Journal of Power Sources*[J], 2013, 233: 121–130.
- [8] Zhang H Z, Liu C, Song D W, et al. *Journal of Materials Chemistry A* [J], 2017, 5(2): 835–841.
- [9] Zhao E, Chen M, Hu Z, et al. *Journal of Power Sources*[J], 2017, 343: 345–353.
- [10] Ryu H H, Park K J, Yoon C S, et al. *Chemistry of Materials*[J], 2018, 30(3): 1155–1163.
- [11] Chen T, Li X, Wang H, et al. *Journal of Power Sources*[J], 2018, 374: 1–11.
- [12] Huang B, Li X, Wang Z, et al. *Journal of Power Sources*[J], 2014, 252: 200–207.
- [13] Han B, Xu S, Zhao S, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2018, 10(46): 39599–39607.
- [14] Hou P Y, Zhang L Q, Gao X P. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 2(40): 17130–17138.
- [15] Lei T, Li Y, Su Q, et al. *Ceramics International*[J], 2018, 44(8): 8809–8817.
- [16] Zhou P, Zhang Z, Meng H, et al. *Nanoscale*[J], 2016, 8(46): 19263–19269.
- [17] Sun Y K, Myung S T, Park B C, et al. *Nature Materials*[J], 2009, 8(4): 320–324.
- [18] Yang J, Xia Y. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2016, 8(2): 1297–1308.
- [19] Zhang J, Yang Z, Gao R, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2017, 9(35): 29794–29803.
- [20] Du K, Xie H, Hu G, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2016, 8(27): 17713–17720.
- [21] You Y, Celio H, Li J, et al. *Angewandte Chemie International Edition* [J], 2018, 57(22): 6480–6485.
- [22] Xiong X, Wang Z, Yue P, et al. *Journal of Power Sources*[J], 2013, 222: 318–325.
- [23] Li L, Xu M, Yao Q, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2016, 8(45): 30879–30889.
- [24] Wang J, Du C, Yan C, et al. *Electrochimica Acta*[J], 2015, 174: 1185–1191.
- [25] Chen Y, Zhang Y, Wang F, et al. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2014, 611: 135–141.
- [26] Liu W, Wang M, Gao X L, et al. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2012, 543: 181–188.
- [27] Chen Y, Zhang Y, Chen B, et al. *Journal of Power Sources*[J], 2014, 256: 20–27.
- [28] Liu B S, Sui X L, Zhang S H, et al. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2018, 739: 961–971.
- [29] Tao T, Chen C, Yao Y, et al. *Ceramics International*[J], 2017, 43(17): 15173–15178.
- [30] Kong J Z, Wang S S, Tai G A, et al. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2016, 657: 593–600.
- [31] Chen C, Tao T, Qi W, et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 709: 708–716.
- [32] Zhao R, Yang Z, Liang J, et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 689: 318–325.
- [33] Xie H, Du K, Hu G, et al. *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2016, 120(6): 3235–3241.
- [34] Du R, Bi Y, Yang W, et al. *Ceramics International*[J], 2015, 41(5): 7133–7139.
- [35] Nurpeissova A, Choi M H, Kim J S, et al. *Journal of Power Sources* [J], 2015, 299: 425–433.
- [36] Duan J, Hu G, Cao Y, et al. *Journal of Power Sources*[J], 2016, 326: 322–330.
- [37] Liu S Y, Dang Z Y, Liu D, et al. *Journal of Power Sources*[J], 2018, 396: 288–296.
- [38] He T, Lu Y, Su Y F, et al. *ChemSusChem*[J], 2018, 11(10): 1639–1648.
- [39] Liu K, Zhang Q Q, Dai S, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2018, 10(40): 34153–34162.
- [40] Cho W, Song J H, Lee K W, et al. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2018, 123: 271–278.
- [41] Liu H, Zhang Z R, Gong H L, et al. *Solid State Ionics*[J], 2004, 166(3–4): 317–325.
- [42] Li J W, Li Y, Guo Y N, et al. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2018, 29(13): 10702–10708.
- [43] Speight J G, *Lange's Handbook of Chemistry*[M]. The United States of America: McGraw-Hill, 2005: 247–289.
- [44] Robert R, Bünzli C, Berg E J, et al. *Chemistry of Materials*[J], 2015, 27(2): 526–536.
- [45] Liu S, Zhang C, Su Q, et al. *Electrochimica Acta*[J], 2017, 224: 171–177.
- [46] Li X, Ge W, Wang H, et al. *Electrochimica Acta*[J], 2017, 227: 225–234.

(编辑 张雨明)