

磷酸锌改性提高正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的电化学性能

王 赧 涛, 顾 虹, 王 娟

(西安建筑科技大学 西安市清洁能源重点实验室, 陕西 西安 710016)

摘 要: 富镍正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811) 具有低成本、可逆容量大等优势, 是一种受到广泛研究的、极具商业化应用潜力的正极材料。然而高的镍含量会使电极表面结构不稳定性加剧, 晶面间距降低, 从而导致较差的循环性能与倍率性能。在采用共沉淀法制备纯样 NCM811 正极材料基础上, 采用聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 辅助磷酸锌 ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$) 包覆 NCM811 正极材料, XRD 图谱表明, ZnO 添加量 (质量分数) 3% 时的改性样品 (NCM2) 的 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 值最大, c/a 值较纯样的大, 具有较低的 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排程度。同时, Zn^{2+} 进入电极材料表面晶格, 使晶面间距扩大, (003) 平面内原子散射能力提升。X 射线光电子能谱 (XPS)、扫描电镜 (SEM) 及能谱 (EDS) 等表征结果表明, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 均匀包覆在正极材料颗粒表面。NCM2 在 0.1C 电流密度下进行 100 次循环后的容量为 $191 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率为 92%, 而未改性样品的容量保持率为 87%。在 5C 电流密度下 NCM2 放电比容量比纯样高 43%。循环伏安曲线和电化学阻抗谱结果表明, 改性后正极材料电化学极化降低且 Li^+ 扩散速率提高, 提升了正极材料的循环性能和倍率性能。

关键词: Li^+ 电池; 富镍正极材料; $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 包覆改性; 循环性能; 倍率性能

中图分类号: TM912 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2021)07-0553-08

Enhanced Electrochemical Performance of Zinc Phosphate Coated Ni-Rich $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ Cathode for Li-Ion Battery

WANG Zhentao, GU Hong, WANG Juan

(Xi'an Key Laboratory of Clean Energy, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710016, China)

Abstract: Nickel-rich cathode material $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811) has the advantages of low cost and large reversible capacity, so it has great potential for commercial application and becomes a hot spot for extensive research of new energy materials. However, high nickel content of Ni-rich cathode materials leads to increased surface structural instability and reduced interplanar spacing, as a result the cathode material shows poor cycle performance and rate performance in the commercial application. Based on the preparation of pure NCM811 by coprecipitation method, PVP (polyvinylpyrrolidone) assisted zinc phosphate coating NCM811 cathode material were synthesized. XRD patterns indicate that $I_{(003)}/I_{(104)}$ of the coated sample with 3% ZnO addition (mass fraction, named NCM2) is the largest, and its c/a is bigger than that of the pristine, which means NCM2 has a lower degree of $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ mixing. At the same time, zinc ion insertion improves the atomic scattering ability in the (003) plane. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS) results show zinc phosphate is uniformly coated on the particle surface of cathode materials. The capacity of NCM2 after 100 cycles at the current density of 0.1C is $191 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, and the capacity retention rate is 92%, however, the capacity retention rate of the pure sample is 87%. At 5C current density, the discharge capacity of NCM2 is 43% higher than that of the pure sample. The cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) test results show that the electrochemical polarization of the cathode material decreases and the lithium ion diffusion rate increases after coating. As a result, the cycle performance and the rate performance of zinc phosphate coated NCM811 cathode material are improved.

Key words: lithium ion battery; Ni-rich cathode material; $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ coating modification; cycle performance; rate performance

收稿日期: 2020-05-21 修回日期: 2020-06-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51202179); 教育部
国家科学技术研究重点项目 (212174)

第一作者: 王赧涛, 男, 1995 年生, 硕士研究生

通讯作者: 王娟, 女, 1979 年生, 教授, 博士生导师,

Email: juanwang618@126.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202005031

1 前 言

富镍层状氧化物 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NCM, $x > 0.6$, $x+y+z=1$)

$z=1$) 由于其成本低、放电比容量大等优势吸引了材料科学家们的广泛关注, 被认为在商业化应用上具有较大的潜力^[1, 2]。然而, 富镍三元正极材料循环性能及结构稳定性随镍含量的提高而显著下降^[3-5]。高镍正极材料具有差的界面稳定性, 结构持续衰退, 阻碍了其进一步的商业化应用^[6-8]。随着电化学循环的进行, 电解液中分解的氟化氢 (HF) 与电极表面发生副反应, 引起“表面重构”, 恶化电极-电解液界面^[9-11]。另外, 随着循环的进行, 部分 Ni^{2+} 占据在锂层, 导致界面阻抗的增加和结构的衰退^[12, 13]。

在充放电过程中, Ni^{2+} 占据晶格中 Li^+ 的位置, 导致表面晶格的变化和“表面重构”^[14, 15], 材料的空间群结构由 $R-3m$ (层状结构) 变为 $Fm-3m$ (立方岩盐相)^[16, 17], 不利于 Li^+ 迁移, 减少了 Li^+ 嵌入/脱出位置, 正极材料电化学性能恶化。随着结构的变化和 Ni^{3+} 的还原, 富镍正极材料由于电荷平衡释放出氧, 从而氧化电解质并导致严重的电解质分解^[18-20]。此外, 当电极处于高倍率充放电状态时, 电极材料变得不稳定, 并可能通过相变分解^[21, 22]。带电正极材料的分解会导致含氧物质的释放, 而这些物质具有很高的反应活性, 最终严重影响正极材料的安全性^[23-25]。此外, 在充放电过程中, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811) 材料的二次颗粒会产生 9%~10% 的体积变化, 产生细小的裂纹^[26, 27]。正极材料在循环过程中, 由于一次颗粒之间各向异性变化导致二次颗粒之间微裂纹的产生, 电解液与一次颗粒之间接触面积增大, 一次颗粒表面形成新的固体电解质界面层 (solid electrolyte interface, SEI), 二次颗粒提供容量减少, 最终材料结构稳定性和电化学反应能力降低^[28-30]。

为了稳定界面结构和抑制整体结构衰退, 表面包覆和掺杂等方法被广泛采用^[31-36]。由于包覆层抑制了电解液中 HF 对电极表面的腐蚀和表面结构的变化, 可有效提高界面结构稳定性^[37, 38]。磷酸锌 ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$) 具有较好的热力学稳定性, 能够在循环过程中抑制电解液的腐蚀, 并抑制表面结构由层状向尖晶石相的转变^[39, 40]。聚乙烯吡咯烷酮 (polyvinylpyrrolidone, PVP) 可以将羰基氧中的一对电子传递给金属阳离子, 因此, 在包覆过程中借助 PVP 链的桥联作用可使 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 颗粒均匀分散在正极材料颗粒表面^[41]。本文采用 PVP 辅助 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 包覆改性 NCM811 材料, 并通过 XRD、X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)、扫描电镜 (scanning electron microscope, SEM) 及能谱 (energy dispersive spectrometer, EDS) 等表征测试, 讨论了 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 表面包覆对 NCM811 正极材料表面结构和形貌的影响, 测试分析了包覆改性后正极材料的电化学性能和提升机理。

2 实验

2.1 材料合成

本实验中富镍正极材料 NCM811 的制备方法为共沉淀法。将摩尔比为 8:1:1 的 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶解在蒸馏水中, 金属离子总浓度为 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 在氮气气氛下连续搅拌并缓慢添加到反应釜中。同时, 向反应釜中以一定速率滴加螯合剂 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和沉淀剂 NaOH , 反应温度维持在 55°C , 反应 16 h 得到墨绿色粉末, 将粉末进行洗涤、过滤并在 120°C 下干燥获得前驱体。将所得前驱体粉末与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合, 在马弗炉中 550°C 下预热 4 h, 然后在 800°C 下、氧气气氛烧结 12 h, 得到 NCM811 正极材料粉末。

包覆改性过程如下: 首先将 1 g NCM811 粉末溶于 10 mL 去离子水, 搅拌 30 min。随后, 将 0.05 g PVP 粉末与磷酸氢二铵粉末添加到上述溶液中并搅拌均匀。取 3 份溶液, 分别添加 1%、3%、5% 质量分数的氧化锌 (ZnO) 粉末并搅拌均匀。其中, 磷酸氢二铵与氧化锌的摩尔比为 1:1.5。然后将上述混合溶液加热至 50°C , 直至溶液蒸发, 将所得的粉末进行研磨并在 120°C 下干燥。随后, 将所得的粉末在氧气气氛下 550°C 热处理 5 h, 最终得到 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 改性的 NCM811 正极材料, 上述不同 ZnO 添加量的改性样品分别标记为 NCM1、NCM2、NCM3。

2.2 电池组装与电化学性能测试

电池组装流程如下: ①干燥: 将导电炭黑、正极材料等原材料放置于干燥箱中以去除水分。②混料: 以 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 作为有机溶剂, 利用其油溶性将正极材料粉末、导电剂以及聚偏氟乙烯 (poly(vinylidene fluoride), PVDF) 充分溶解便于混合, 上述物料的质量比为 8:1:1, 搅拌均匀形成黑色浆料。③涂布: 将准备好的平整的铝箔放于涂布机, 将黑色浆料均匀倒入形成均匀的电极。④烘干: 将上述步骤制备的浆料在干燥箱中去除多余溶剂, 温度维持在 60°C , 时间保持 12 h 以上。⑤裁片: 将干燥好的浆料在室温下用裁片机裁成直径为 10 mm 的圆片。⑥称重: 将切好的圆片放置于电子天平, 记录准确值。⑦烘干: 将称量好的电极片继续干燥去除空气中残留的水气等, 温度维持在 60°C , 时间保持 12 h。⑧组装电池: 在手套箱中依次放置 CR2032 负极壳、电极片、电解液、隔膜、锂片、集流体、弹片、CR2032 正极壳等材料和辅助用品 (如手套与卫生纸等用品); 组装过程严格控制水与氧气含量, 保证组装过程不影响电解液的分解与电极片的氧化等; 并按照材料摆放顺序依次组装; 最后用封口机以 800 MPa 压力压实, 完成组装。

对组装的 CR2032 扣式电池的循环性能及倍率性能等, 采用新威 NEWARE 电池测试系统进行测试。测试的电压范围设置为 2.8~4.3 V。循环性能测试中, 充放电电流密度为 0.1 C。在倍率性能测试中, 所用电流密度顺序分别为 0.1 C、0.5 C、1 C、2 C、5 C, 最后恢复到 0.1 C。对于富镍正极材料 NCM811, 1 C = 280 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 。使用普林斯顿 2270 系列电化学工作站测试电池循环伏安 (cyclic voltammetry, CV) 特性, 其中扫速为 0.1 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。进行交流阻抗谱 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 测试时, 频率范围设置为 0.01 Hz~100 kHz, 振幅范围为 5 mV。

2.3 材料分析与表征

采用 X 射线衍射 (XRD) 表征材料的晶体结构。X 射线衍射仪由日本 Rigaku 公司生产, 辐射源为 Cu 靶, 扫描角度为 $10^\circ \sim 80^\circ$, 工作电压为 40 kV。为了表征材料的形貌与成分, 采用日立公司的场发射扫描电镜, 电镜的工作电压为 10 kV, 可以调节电镜的放大倍数范围在 50~20 000 倍。采用能谱 (energy dispersive spectrometer, EDS) 分析对材料表面化学元素进行表征。同时采用 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 表征材料表面元素价态。

3 结果与讨论

3.1 结构和成分分析

图 1 为不同 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 添加量改性 NCM811 材料与 NCM811 纯样的 XRD 图谱对比。由图 1a 可以观察到, 所有样品都具有纯相的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构, 属于 R-3m 空间群。所有样品的衍射峰尖锐, 没有杂峰, 表明结晶度较好。图中没有观察到 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 的衍射峰, 可能 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 量过少而没有检测到。 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 改性的 NCM811 样品 (006)/(102) 和 (108)/(110) 峰的分裂表明材料的层状结构不受 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 改性的影响。计算的晶格参数列于表 1 中, $I_{(003)}/I_{(104)}$ 比值和 c/a 值被广泛用于判断层状结构中的阳离子混排程度^[42]。NCM2 样品的 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 比值最大; 随着 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 含量的逐渐增大, 改性样品的 c/a 值先增加后减少, NCM2 样品 c/a 值大于纯样, 表明 NCM2 样品相比纯样 NCM811 具有更低的 Li^+/Ni^+ 混排。同时, 由于改性过程中的离子相互作用, 部分 Zn^{2+} 可能进入颗粒表面晶格。如图 1b 和图 1c 所示, NCM2 样品 (003) 和 (102) 峰峰位比标准卡片峰位向右偏移, 根据布拉格方程可知 Zn^{2+} 进入表面晶格, 占据了 Li^+ 的 3b 位^[42]。同时 Zn^{2+} 半径大于 Li^+ , 导致晶面间距的扩大, (003) 平面内原子散射能力提升。

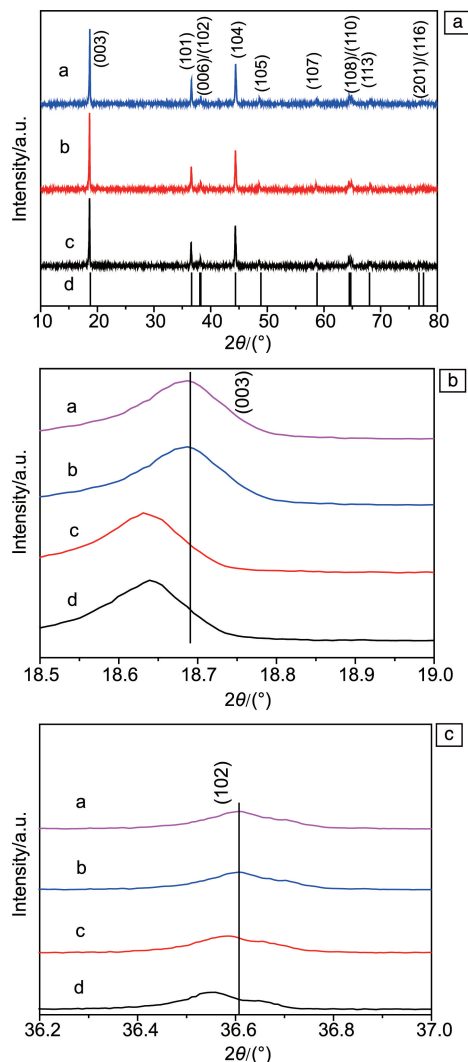


图 1 NCM811 纯样与不同 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 添加量改性的 NCM811 的 XRD 图谱(a), (003)与(102)峰局部放大图(b, c), 图中曲线 a, b, c, d 分别代表样品 NCM1、NCM2、NCM3、NCM811

Fig. 1 XRD patterns of pure sample of NCM811 and zinc phosphate modified NCM811 with different Zn proportions (a), enlarged regions for the (003) and (102) peaks of samples (b, c), the curves a, b, c and d in the figure represent NCM1, NCM2, NCM3 and NCM811, respectively

表 1 NCM811 纯样与 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 包覆改性样品的晶胞参数

Table 1 Lattice parameters of pure NCM and $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ coated samples

Sample	a/nm	c/nm	c/a	$I_{(003)}/I_{(104)}$
Pristine	0.2877	1.4240	4.940	1.30
NCM1	0.2877	1.4238	4.949	1.32
NCM2	0.2878	1.4233	4.945	1.37
NCM3	0.2882	1.4223	4.947	1.36

图 2 为不同 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 添加量改性的 NCM811 正极材料的 SEM 照片。可以清晰地看到, 未改性样品的二次颗粒边缘清晰, 形状较规则, 一次颗粒之间连接紧密。如图 2b 所示, NCM1 样品形貌相比纯样变化最小, 二次颗粒存在一定的粘连。如图 2c 和 2d 所示, NCM2 样品颗粒表面有一些小粒子; 在高倍率的 SEM 照片下, 可以清晰地观察到一次颗粒表面存在一些粉状颗粒。如图 2e 所示, 随着 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 添加量的增大, NCM3 样品颗粒边缘存在较多的粒子。这可能是由于 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 含量较大, 伴随着热处理过程, 一部分 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 颗粒便沉积在颗粒周围, 形成大量的小颗粒。

图 2g~2l 给出了 NCM2 样品的各元素分布 EDS 面扫描结果, 图中的彩色点对应于材料表面的不同元素。该图显示了镍、钴、锰、氧、磷和锌等元素的存在, 表明 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 分布在原始样品上。文章采用的是 PVP 辅助包覆 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 对纯样 NCM811 材料进行改性, PVP 包覆的优势在于, 其羰基氧中的一对电子与金属阳离子形成复杂的键。在包覆过程中, PVP 与包覆物的复合物均匀沉积在颗粒表面, 热处理后 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 比较均匀地包覆在颗粒表面。由于在包覆过程中无法保证复合物的均匀分散, 所以存在一定的包覆不均匀问题, 导致元素非均匀分布等现象。

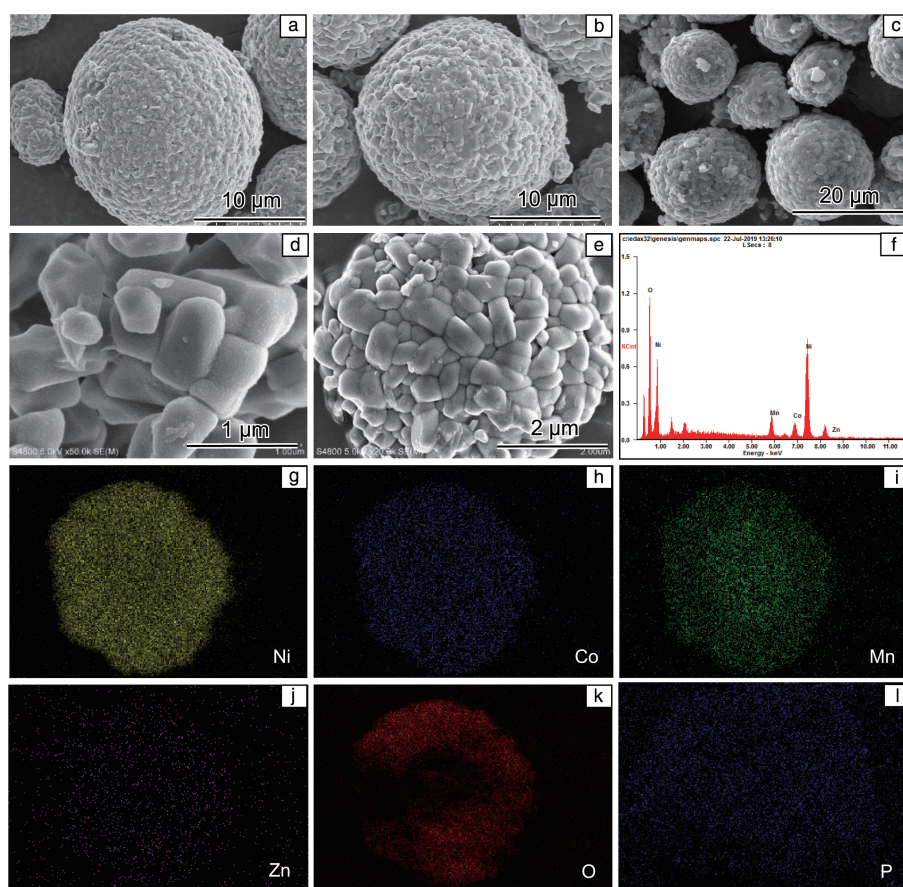


图 2 NCM811 纯样的 SEM 照片(a), NCM1 样品的 SEM 照片(b), NCM2 样品的 SEM 照片(c, d), NCM3 样品的 SEM 照片(e), NCM2 样品的能谱(energy dispersive spectrometer, EDS)分析(f)及 Ni, Co, Mn, Zn, O 和 P 元素面扫描结果(g~l)
Fig. 2 SEM images of the pristine NCM (a), NCM1 sample (b), NCM2 sample (c, d) and NCM3 sample (e); EDS analysis of NCM2 sample (f); EDS mappings of Ni, Co, Mn, Zn, O and P (g~l)

为进一步研究改性前后正极材料的元素组成和化学态等, 采用 XPS 对样品进行测试。图 3 为 NCM811 和 NCM2 样品各元素按 C 1s 峰标定后的 XPS 图谱。由图 3a 可知, 在 NCM811 和 NCM2 样品中, Ni 2p_{3/2} 峰对应的结合能位于 854.2 eV 附近, 表明均存在 Ni²⁺(853.7 eV) 与 Ni³⁺(854.7 eV); $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 包覆后, NCM2 材料的

Ni 2p_{3/2} 峰逐渐向低能量方向偏移, 从 NCM811 的 853.7 eV 左移至 853.3 eV, Ni 的氧化态的降低说明 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 包覆导致部分 Zn²⁺ 掺杂进 NCM811 材料的表层^[17]。Co 2p、Mn 2p 和 O 1s XPS 图谱的峰对应结合能(图 3b~3d)分别为 776.9, 640.7, 528.2 eV, 分别对应 Co³⁺、Mn⁴⁺、O²⁻; 改性后, NCM2 样品这 3 个元素的峰都不如 NCM811 样品

的峰尖锐, 峰强度有所降低, 主要是因为改性后材料表面 Co, Mn 和 O 的含量相对原始材料较少。在 NCM2 样品中检测到 Zn (图 3e), 相应的结合能为 1017.5 和 1042.5 eV, 与 Zn^{2+} 的结合能接近。在 NCM2 样品中检

测到 P (图 3f), 相应的结合能为 131.2 eV, 与 P^{5+} 的结合能接近。XPS 分析结果表明, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 包覆到了 NCM811 材料表面, 并有部分 Zn^{2+} 掺杂进 NCM811 材料的表层^[15, 18]。

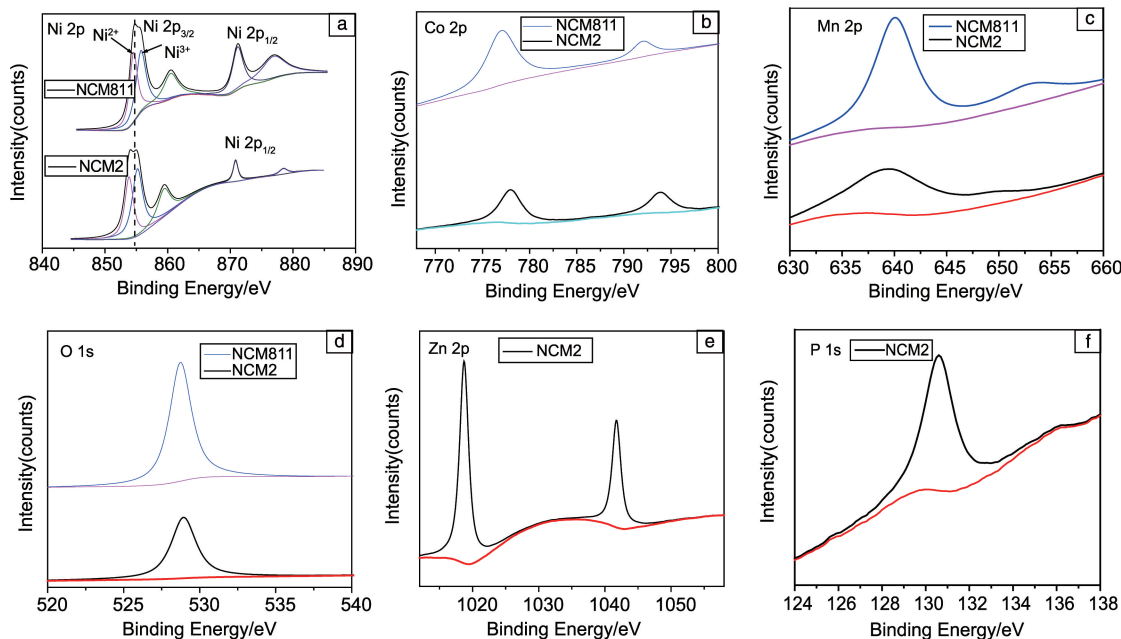


图3 NCM811 纯样和 NCM2 材料元素的 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)分析: Ni 2p (a), Co 2p (b), Mn 2p (c), O 1s (d), Zn 2p (e), P 1s (f)

Fig. 3 XPS analysis of Ni 2p (a), Co 2p (b), Mn 2p (c), O 1s (d), Zn 2p (e), P 1s (f) of pure NCM811 and NCM2 samples

3.2 电化学性能及分析

不同 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 添加量改性的 NCM811 正极材料和 NCM811 纯样的首次充放电曲线如图 4a 所示。所有改性材料在 2.8~4.3 V 的电压范围内具有相同的容量变化趋势, 这间接地证明 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 改性不会改变原始的电化学反应过程。纯样 NCM 正极材料的初始放电容量为 $204.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由于电极表面 SEI 膜的形成, 导致材料在首次循环过程中存在不可逆容量损失, 以及由于过渡金属离子的溶解而导致的活性物质损失^[28, 29]。NCM2 样品的首次放电容量为 $206.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 在所有 4 个样品中最高, 这可能是由于在其表面上形成了一部分 LiZnPO_4 , 从而抑制了 SEI 膜的形成并为 Li^+ 的传输提供丰富的通道, 进一步提高放电容量^[30, 31]。NCM1 和 NCM3 样品的首次放电容量分别为 202.4 和 $200.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 随着 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 含量的进一步增加, 非活性材料占比更大, 所以放电容量较低。

图 4b 为不同 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 添加量改性的 NCM811 正极材料和纯样 NCM811 的循环性能曲线。NCM2 样品在 0.1 C 电流密度下循环 100 周后放电比容量为 $191.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率为 92%, 相比未改性样品的 87%, 提升较大。

NCM1 和 NCM3 样品在循环 100 周后放电比容量分别为 177.3 和 $181 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。NCM2 样品循环性能提升的原因是, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 包覆层阻止了颗粒表面与电解液的副反应, 从而提升了颗粒表面的结构稳定性。在改性过程中, 表面结构与离子的静电力作用导致一部分 Zn^{2+} 进入到晶格中, Zn^{2+} 半径 (0.074 nm) 大于过渡金属离子及 Li^+ 半径, 使晶面间距扩大, Li^+ 传输过程中进入被扩大的晶格相对容易, 因此, 颗粒表面离子与电解液接触范围增大, 过渡金属离子电化学反应更为活泼, 容量得到部分提升^[26, 27]。由于 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 改性 NCM811 材料晶格参数中 c/a 值相比 NCM811 纯样增大, 晶面间距增大, “锂镍混排”程度降低, 所以循环过程中材料结构稳定性提高, 循环性能增强, 容量保持率高。随着 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 含量的增大, 活性物质的量减小, NCM3 样品在 100 次循环后容量保持率较低, 为 90.2%。3 个改性样品中, NCM2 样品相比纯样循环性能提升效果最为理想。

图 4c 为不同 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 添加量改性的 NCM811 正极材料与 NCM811 纯样的倍率循环曲线。由图可以清晰地看出, 在大倍率充放电过程中, 未改性 NCM811 和

$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 改性 NCM811 样品的放电比容量相较于小倍率下的放电比容量下降较大, 主要原因是大电流密度下电解液中 Li^+ 无法与电极材料颗粒进行充分接触, 材料内部无法充分参与电化学反应, 颗粒内部 Li^+ 电化学反应速率小于外部反应速率, 放电比容量呈下降趋势^[33, 34]。相同电流密度下, 3 种改性样品中 NCM2 样品相比纯样的倍率性能提升最大, NCM2 样品在电流密度 5C 下循环 10 圈后放电比容量为 $115 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 最后仍以 0.1C 循环 10 圈后放电比容量为 $174 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。未改性的 NCM811 材料在电流密度 5C 下循环 10 圈后放电比容量为 $80 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 最后仍以 0.1C 循环 10 圈后放电比容量为 $161 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。NCM2 改性样品相比未改性材料 NCM811 在 5C 下的放电比容量提升了 43%。当放电倍率由 5C 恢复到 0.1C 时, NCM2 样品的容量恢复率为 87%, 高于未改性样品 NCM811 的 70%。NCM2 样品具有比较好的容量恢复特性的原因是, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 涂层显著抑制了“表面重构”, 提高了大倍率放电时材料的结构稳定性, 最终材料的倍率性能得到提升。图 4d 为 NCM2 样品不同倍率下的首次放电曲线, 可以看到, 在 5C 下样品的放电电压下降到 3.9 V, 相比于 0.1C 时的放电电压, 其下降了 0.4 V, 表明电化学过程中样品结构稳定。

图 5a 给出了 NCM811 纯样与包覆改性样品在循环 100 周后的 EIS 图谱。锂离子电池内部 Li^+ 的放电动力学过程如下: 首先 Li^+ 在浓度梯度等驱动下进行迁移, 到达电极材料表面, 成为吸附态的 Li^+ , 然后 Li^+ 进入电极表面晶体的晶格^[44, 45]。EIS 的 Nyquist 图中高频区域出现的半圆弧代表电池中 SEI 膜的电阻, 标记为 R_{SEI} 。溶液电阻标记为 R_s , NCM811、NCM1、NCM2、NCM3 样品的阻抗谱拟合参数如表 2 所示。 R_s 随着 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 添加量增加先降低后增加, NCM2 样品具有最小的 R_s 。NCM2 样品的 R_{SEI} 值最低, 原因是 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 改性层有效抑制了 SEI 膜的形成, 样品电极界面处的极化反应最小。低频区出现的阻抗弧则代表 Li^+ 穿越电极/电解液界面的电荷传输阻抗 R_{ct} ^[46, 47]。由表 2 可知, 改性样品相比于未改性 NCM811 显示较小的 R_{ct} 阻抗, 这可能是 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 改性层抑制了界面副反应和颗粒表面的恶化, 抑制了充电过程中 Ni^{4+} 到 Ni^{2+} 的转变。

图 5b 为纯样 NCM811 和包覆改性样品 NCM2 循环 100 周后的首周 CV 曲线。CV 曲线位于 3.97 V 处的氧化峰对应 Ni^{2+} 向 Ni^{4+} 的氧化过程, 位于 3.58 V 处的还原峰则是上述过程的逆过程。包覆改性样品 NCM2 的氧化峰与还原峰峰位差值较小, 为 0.31 V。改性样品相比

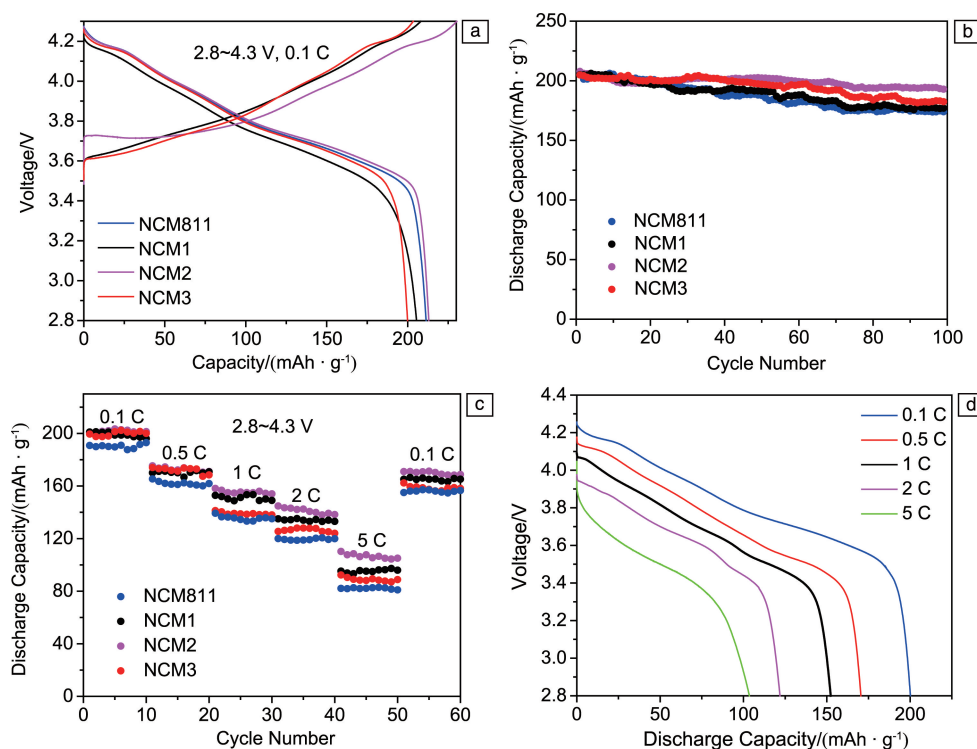


图 4 NCM811 纯样和 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 包覆改性样品的首次充放电曲线(a), 循环曲线(b), 倍率循环曲线(c); NCM2 不同倍率下的首次放电曲线(d)

Fig. 4 Initial charge-discharge profiles(a), cycling performance(b), rate cycling performance(c) of pure NCM811 and $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ modified NCM811 samples; First discharge curves of NCM2 under different rates (d)

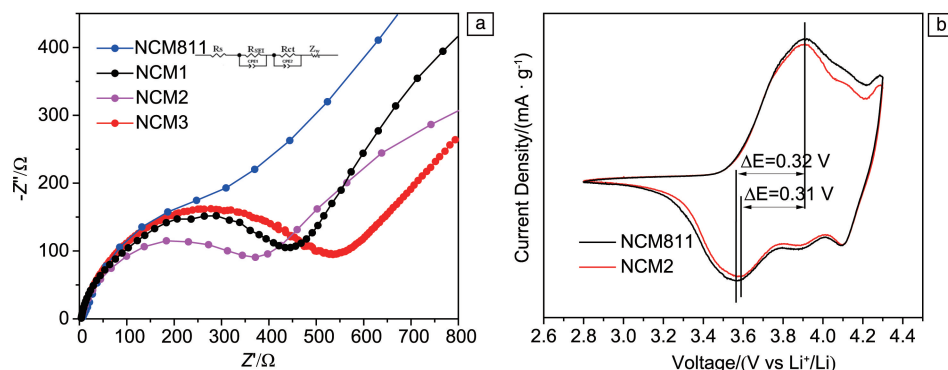


图5 NCM811 纯样和 NCM2 样品循环 100 次后的电化学阻抗 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 分析(a)与循环伏安 (CV) 曲线(b)

Fig. 5 EIS analysis (a) and the CV curves (b) of pure NCM811 and NCM2 samples after 100 times charge-discharge

表2 NCM811 纯样和包覆改性样品的阻抗拟合参数

Table 2 Impedance parameters of pure NCM and coating modified samples

Sample	R_s/Ω	R_{SEI}/Ω	R_{ct}/Ω	$D_{\text{Li}^+}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
Pristine	6.98	32.45	535.2	2.27×10^{-13}
NCM1	6.51	29.87	350.3	4.35×10^{-13}
NCM2	5.87	23.56	311.4	5.41×10^{-13}
NCM3	6.31	27.68	356.2	3.72×10^{-13}

NCM811 纯样的电化学反应活性得到一定的增强。由于 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 具有一定的电导率, 在一定程度上提高了电子和离子的传输速率, 降低了极化, 最终改性后的材料氧化还原可逆性提高^[42, 43]。

4 结论

制备了不同 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 添加量改性的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811) 正极材料, 深入探讨了 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 改性对正极材料的晶体结构、形貌特征、元素状态及电化学性能的影响。在聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的辅助下, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 均匀分布在颗粒表面, 形成了均匀的包覆层。XRD 图谱显示, 包覆改性后正极材料的 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 值随 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 添加量(质量分数)增加先增大后减少, 添加量为 3% 时的改性样品 NCM2 的 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 值与 c/a 值比纯样的大, 表明其相比 NCM811 纯样拥有更低的 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排。同时, Zn^{2+} 进入电极材料表面晶格, 使晶面间距扩大, (003) 平面内原子散射能力提升。改性材料 NCM2 在 0.1C 倍率下循环 100 周后容量保持率为 92%, 相比纯样有较大提升。在大电流密度(5C)下, 改性后样品 NCM2 的放电比容量相比纯样提升 43%。当放电倍率由 0.1C 逐步到 5C 后又恢复到 0.1C 时, NCM2 样品的容量恢复率为 87%, 高于未改性样品 NCM811 的 70%。电化学阻抗

谱(EIS)结果表明, 改性样品 NCM2 电极界面处的电化学反应极化降低, 且具有较小的 R_{ct} 阻抗, 这可能是因为 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 改性层抑制了界面副反应和颗粒表面的恶化, 抑制了充电过程中 Ni^{4+} 到 Ni^{2+} 的转变。NCM2 循环 100 周后的首周循环伏安(CV)曲线表明, 改性后正极材料的氧化还原可逆性、电化学活性提高。 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 包覆改性抑制了循环过程中电解液对正极材料的腐蚀和表面结构的离子重排, 正极材料晶面间距扩大, Li^+ 扩散速率提高, 正极材料的循环性能和倍率性能得以提升。

参考文献 References

- [1] CHEN R, ZHAO T, ZHANG X, *et al.* Nanoscale Horizons[J], 2016, 1(6): 423-444.
- [2] LEE S H, PARK G J, SIM S J, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2019, 791: 193-199.
- [3] ZHAN X, GAO S, CHENG Y T. Electrochimica Acta[J], 2019, 300: 36-44.
- [4] BECKER D, BORNER M, NOLLE R, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2019, 11(20): 18404-18414.
- [5] ZHOU H, ZHOU F, LIU Y, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2020, 816: 152563.
- [6] ZHOU P, MENG H, ZHANG Z, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2017, 5(6): 2724-2731.
- [7] CHEN Y, LI Y, TANG S, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2018, 395: 403-413.
- [8] WU Y, MING H, LI M, *et al.* ACS Energy Letters[J], 2019, 4(3): 656-665.
- [9] LIAO J Y, OH S M, MANTHIRAM A. ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2016, 8(37): 24543-24549.
- [10] SUN Y, ZHANG Z, LI H, *et al.* Dalton Transactions[J], 2018, 47(46): 16651-16659.
- [11] MIN K, CHO E. Physical Chemistry Chemical Physics[J], 2018, 20(14): 9045-9052.
- [12] KIM H, BYUN D, CHANG W, *et al.* Journal of Materials Chemistry

- A[J], 2017, 5(47): 25077–25089.
- [13] GAN Q, QIN N, ZHU Y, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces [J], 2019, 11(13): 12594–12604.
- [14] MO Y, GUO L, JIN H, *et al.* Journal of Power Sources [J], 2020, 448: 227439.
- [15] ZHANG J, CAO Y, OU X, *et al.* Journal of Power Sources [J], 2019, 436: 226722.
- [16] YAO L, LIANG F, JIN J, *et al.* Chemical Engineering Journal [J], 2020, 389: 124403.
- [17] ZHANG C, LIU S, SU J, *et al.* Nanoscale [J], 2018, 10(18): 8820–8831.
- [18] HUANG Y, XIA J, HU G, *et al.* Electrochimica Acta [J], 2020, 332: 135505.
- [19] XIAO B, WANG B, LIU J, *et al.* Nano Energy [J], 2017, 34: 120–130.
- [20] CHEN Z, KIM G T, BRESSER D, *et al.* Advanced Energy Materials [J], 2018, 8(27): 1801573.
- [21] DONG X, YAO J, ZHU W, *et al.* Journal of Materials Chemistry A [J], 2019, 7(35): 20262–20273.
- [22] CHEN Y, TANG S, DENG S, *et al.* Journal of Power Sources [J], 2019, 431: 8–16.
- [23] ZHANG W, LIANG L, ZHAO F, *et al.* Electrochimica Acta [J], 2020, 340: 135871.
- [24] CHEN T, LI X, WANG H, *et al.* Journal of Power Sources [J], 2018, 374: 1–11.
- [25] KIM Y. Physical Chemistry Chemical Physics [J], 2019, 21(23): 12505–12517.
- [26] LEE M J, LHO E, OH P, *et al.* Nano Research [J], 2017, 10(12): 4210–4220.
- [27] YIN S, DENG W, CHEN J, *et al.* Nano Energy [J], 2021: 105854.
- [28] LI Y C, ZHAO W M, XIANG W, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2018, 766: 546–555.
- [29] ZHANG M, ZHAO H, TAN M, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2019, 774: 82–92.
- [30] WANG C, LI S, HAN Y, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces [J], 2017, 9(33): 27618–27624.
- [31] YOON M, DONG Y, HWANG J, *et al.* Nature Energy [J], 2021, 6(4): 362–371.
- [32] MIN K, PARK K, PARK S Y, *et al.* Scientific Reports [J], 2017, 7(1): 1–10.
- [33] ZHANG J, LI Z, GAO R, *et al.* The Journal of Physical Chemistry C [J], 2015, 119(35): 20350–20356.
- [34] KIM Y. Physical Chemistry Chemical Physics [J], 2019, 21(43): 24139–24146.
- [35] WU F, LI Q, CHEN L, *et al.* ChemSusChem [J], 2019, 12(4): 935–943.
- [36] LIANG L, SUN X, WU C, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces [J], 2018, 10(6): 5498–5510.
- [37] LI X, ZHANG K, WANG S, *et al.* Sustainable Energy & Fuels [J], 2018, 2(8): 1772–1780.
- [38] GAO S, ZHAN X, CHENG Y T. Journal of Power Sources [J], 2019, 410: 45–52.
- [39] TANG M, YANG J, CHEN N, *et al.* Journal of Materials Chemistry A [J], 2019, 7(11): 6080–6089.
- [40] XU Y D, XIANG W, WU Z G, *et al.* Electrochimica Acta [J], 2018, 268: 358–365.
- [41] KIM J H, PARK K J, KIM S J, *et al.* Journal of Materials Chemistry A [J], 2019, 7(6): 2694–2701.
- [42] PENG Z, LI T, ZHANG Z, *et al.* Electrochimica Acta [J], 2020, 338: 135870.
- [43] LI Y, ZHU J, DENG S, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2019, 798: 93–103.
- [44] TANG W, CHEN Z, XIONG F, *et al.* Journal of Power Sources [J], 2019, 412: 246–254.
- [45] HU G, QI X, HU K, *et al.* Electrochimica Acta [J], 2018, 265: 391–399.
- [46] PARK J H, PARK K, HAN D, *et al.* Journal of Materials Chemistry A [J], 2019, 7(25): 15190–15197.
- [47] ZHENG X, LI X, WANG Z, *et al.* Electrochimica Acta [J], 2016, 191: 832–840.

(编辑 惠 琼)