

ZnF₂ 包覆对锂离子电池正极材料 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 性能的影响

谢迪志¹, 杨建文^{1*}, 陈权启¹, 李延伟¹, 张灵芝^{1,2*}

(1. 桂林理工大学 广西有色金属隐伏矿床勘查及材料开发协同创新中心, 广西 桂林 541000; 2 中国科学院 广州能源研究所, 广东 广州 510640)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备了 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 正极材料, 并利用 ZnF₂ 对其表面进行包覆改性。XRD、SEM 和 TEM 测试表明, 包覆处理不影响材料的晶体结构, 2% (质量分数, 以 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 质量计, 下同) 的 ZnF₂ 在 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 表面形成了约 7 nm 厚均匀包覆层。对未包覆的 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 和 1%、2%、3% 的 ZnF₂ 包覆后的 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 的电化学性能进行了考察, 发现 ZnF₂ 包覆能够减弱电解液与 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 正极材料之间的相互作用, 稳定电极表面, 提高材料的电化学性能。其中, 2% ZnF₂ 包覆样品表现出最佳的循环性能和倍率性能, 0.2 C 电流倍率下循环 200 圈后, 其放电比容量维持在 109.0 mA·h/g, 保持率为 79.7%; 5 C 电流倍率下循环 500 圈后, 放电比容量维持在 94.2 mA·h/g, 保持率为 85.6%。

关键词: LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄; 高电位正极材料; ZnF₂; 包覆; 电化学性能

中图分类号: O646.21 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2017)03-0279-07

Effect of ZnF₂ Coating on Performance of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Cathode Material for Lithium-ion Batteries

XIE Di-zhi¹, YANG Jian-wen^{1*}, CHEN Quan-qi¹, LI Yan-wei¹, ZHANG Ling-zhi^{1,2*}

(1. Collaborative Innovation Center for Exploration of Hidden Nonferrous Metal Deposits and Development of New Materials in Guangxi, Guilin University of Technology, Guilin 541000, Guangxi, China; 2. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China)

Abstract: LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathode material was prepared by a sol-gel method, and subsequently coated with ZnF₂ as a buffering layer. The obtained products were characterized by XRD, SEM and TEM. The results show that the treatment of ZnF₂ coating does not change the structure of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄. The LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ coated with 2% ZnF₂ (based on mass of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄) results in the formation of a homogeneous ZnF₂ layer of about 7 nm in thickness. The electrochemical performances of the pristine LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ and LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ with various amount of ZnF₂ (1%, 2%, and 3%) were investigated. It is found that coated ZnF₂ can weaken the interaction between the electrolyte and LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ and remarkably stabilize the electrode surface, thus improving the electrochemical performances of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄. As a result, LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ with an optimized coating of 2% ZnF₂ exhibits the best electrochemical cycling stability and rate performance. The discharge capacity of the sample reaches up to 109.0 mA·h/g with 79.7% capacity retention at 0.2 C after 200 cycles. In addition, that is 94.2 mA·h/g and remains 85.6% of its initial discharge capacity after 500 cycles at 5 C.

Key words: LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄; high potential cathode material; ZnF₂; coating; electrochemical performance

收稿日期: 2016-07-01; 定用日期: 2016-12-07; DOI: 10.13550/j.jxhg.2017.03.007

基金项目: 国家自然科学基金项目(51164006); 广西有色金属隐伏矿床勘查及材料开发协同创新项目(GXYSXTZX2016-P-2); 广西科学研究与技术开发计划项目(桂科能1298025-9)

作者简介: 谢迪志(1987-), 男, 硕士生。联系人: 杨建文, 研究员, E-mail: yangjw@glite.edu.cn。张灵芝, 研究员, E-mail: lzzhang@ms.giec.ac.cn。

Foundation items: National Natural Science Foundation of China(Grant No. 51164006) ; Collaborative Innovation program for Exploration of Hidden Nonferrous Metal Deposits and Development of New Materials in Guangxi(GXYSXTZX2016 - P - 2) ; Program of Guangxi Scientific Research & Technology (Grant No. 1298025 - 9)

锂离子电池作为一种二次电池,由于其优良的性能,在小型电子产品中得到了大规模应用^[1-3]。近年来,随着电子信息技术的发展,以及纯电动车和大型储能设备的兴起,人们对锂离子电池性能的要求越来越高,尤其是提高电池的能量密度越来越成为关注的焦点^[4-6]。在锂离子电池中,正极材料是制约电池能量密度的一个关键因素,而正极材料的能量密度又是由比容量和工作电压共同决定的。人们在掺杂改性提高 LiMn_2O_4 正极材料结构稳定性及其循环性能的研究中发现,用适量的镍元素取代锰元素形成 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 可以将其工作电压由 4.1 V 提高到 4.7 V^[7],而放电比容量几乎不变,这样就大大提高了能量密度。经测定, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的能量密度高达 $650 \text{ W} \cdot \text{h}/\text{kg}$,比传统正极材料如 LiCoO_2 , LiFePO_4 和 LiMnO_2 提高约 20% ~ 30%^[8-9]。

然而,因为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 高达 4.7 V 的工作电压平台,会加剧电解液的分解^[10]。电解液分解后的产物会堆积在电极材料表面,影响 Li^+ 在电极界面的迁移,不利于电池性能的发 挥;另外,电解液中的 LiPF_6 发生副反应生成的 HF 也会腐蚀电极材料,影响材料的结构稳定性。借助表面包覆能够避免 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和电解液间的直接接触,减弱它们之间的相互作用。已报道的表面包覆物质主要包括无机氧化物^[11]、磷酸盐^[12]和金属单质^[13]以及高分子聚合物^[14]。其中,以包覆氧化物为最多,例如: Al_2O_3 ^[15]、 ZnO ^[16]、 CuO ^[17]、 RuO_2 ^[11]、 ZrO_2 ^[18]和 SiO_2 ^[19]等。研究表明,氧化物包覆确实能起到提高电池性能的目的。Sun 等^[16]研究发现,以 ZnO 包覆 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 时, ZnO 能够捕获电解液中的 F^- ,但同时削弱了 ZnO 包覆层的稳定性,进而可能劣化电池的 electrochemical 性能。随着循环充放电次数的增加或在大倍率充放电时,其他包覆氧化物也可能存在与 ZnO 类似的情况。此外,与金属氧化物相比,相应的金属氟化物拥有更小的吉布斯自由能^[20],使其拥有更好的稳定性,最近研究结果表明,以 AlF_3 ^[21]、 LaF_3 ^[22]、 YF_3 ^[23]等金属氟化物作为包覆物能有效地提高锂离子电池正极材料的 electrochemical 性能。与 ZnO 相比, ZnF_2 拥有更高的化学稳定性,但未见将其用于包覆 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的报道。本文尝试将 ZnF_2 包覆在 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 表面,以提高其 electrochemical 性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

碳酸锂、柠檬酸、氨水、氟化氨、硝酸锌(西陇化工股份有限公司);乙酸镍、乙酸锰(国药集团化学试剂有限公司)。以上试剂均为 AR。

791 型数显恒温水浴锅(南汇器材厂);KQ2200DE 超声波清洗机(昆明市超声仪器有限公司);OTF-1200X-S 式管式炉(合肥科晶材料有限公司);Super(1220/750/900)型手套箱(米开罗那有限公司);CT2001A 型电池测试系统(武汉蓝电电子设备有限公司);CHI860D 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司);X'Pert-Pro 型 X 射线衍射仪(荷兰帕纳克有限公司);2100F 型透射电镜(JEM 公司);S4800 型场发射扫描电镜(日立高新技术公司)。

1.2 材料制备

按 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 化学计量比称取碳酸锂、乙酸镍、乙酸锰(锂源过量 5% (质量分数),以弥补高温下锂的损失)溶解于适量去离子水中,接着按与金属离子物质的量比为 1:1 称取柠檬酸并加入到上述混合物溶液中,以氨水调节初始 $\text{pH} = 7$,控制温度在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$,以 $800 \text{ r}/\text{min}$ 的速度搅拌直至形成绿色凝胶。在 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干上述凝胶 12 h 以上,捣碎并研磨成细粉;将干凝胶细粉放入马弗炉中于 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 下保持 6 h,随炉降至室温,得到棕色残留物,用球磨机研磨 30 min。将研磨好的残留物在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 15 h,接着以 $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率降至 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 继续保温 18 h,随炉冷却至室温,取出试样用球磨机研磨 30 min 得到 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 粉末试样。

将 1 g $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 试样放入烧杯中,并加入大约 30 mL 去离子水,常温下磁力搅拌分散大约 2 h;按照 ZnF_2 包覆量为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 质量的 1%、2% 和 3% 称取硝酸锌和氟化铵药品,并分别配制成溶液,先将硝酸锌溶液放入前述烧杯中在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下磁力搅拌 1 h,后将氟化铵溶液放入烧杯中,继续搅拌直至其中的水分搅干;再将搅干后的产物放入有 Ar 气保护的管式炉中,以 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 5 h,即得棕黑色粉状目标产物。

1.3 材料表征

用 X 射线衍射仪测定试样的物相结构, 2θ 角范

围为 $10^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速度为 $4(^\circ)/\text{min}$; 用场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 及 X 射线能谱仪 (EDS) 观测样品的表面形貌和元素组分; 用透射电子显微镜 (TEM) 观察样品的表面包覆层。

1.4 电化学性能测试

将总重 0.2 g 的活性材料、乙炔黑、聚偏四氟乙烯 (PVDF) 按质量比 8:1:1 在玛瑙研钵中研磨 30 min, 使其充分混合后, 加入约 25 滴 *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP), 继续研磨至形成均匀的浆料, 涂覆于 $15.5 \text{ cm} \times 12.5 \text{ cm}$ 的铝箔上, 在 120°C 下真空干燥 12 h, 裁剪为直径 1.4 cm 圆片, 称重作为正极。以金属锂片为负极, 以 Celgard2400 微孔聚丙烯膜为隔膜, 以 1 mol/L LiPF_6 的 EC + DMC + EMC (体积比 1:1:1, 电池级) 溶液作为电解液, 在无水 Ar 气氛手套箱内组装成 CR2025 型扣式电池。用电池测试系统进行充放电测试, 电压区间为 3.5 ~ 5.0 V, 测试环境温度为 25°C 。用电化学工作站进行循环伏安 (CV) 和电化学阻抗 (EIS) 性能测试, CV 电位扫描区间为 3.5 ~ 5.0 V, 扫描速率为 0.1 mV/s ; EIS 振幅为 5 mV, 频率范围为 $0.01 \sim 1 \times 10^5 \text{ Hz}$ 。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和 1%、2%、3% 的 ZnF_2 包覆后的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的 XRD 图。制备的基体 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和不同质量 ZnF_2 包覆产物的特征衍射峰均和标准卡片 (PDF#010-080-2162) 一致, 说明制备产物主体结构都属于 $\text{Fd}3\text{m}$ 空间群; 所有特征衍射峰都较尖锐, 表明样品的结晶度较好。但是, 所有样品在 (400) 晶面附近均有一个微弱衍射峰, 其原因是 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 在高温下容易发生氧缺失,

生成少量 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ 杂质相^[24]。样品包覆前后衍射峰数量和强度也没有发生变化, 表明经过 ZnF_2 包覆处理后, 基体 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的结构并未发生明显的变化。未能测试到 ZnF_2 的衍射峰, 可能与包覆物的含量较小有关。

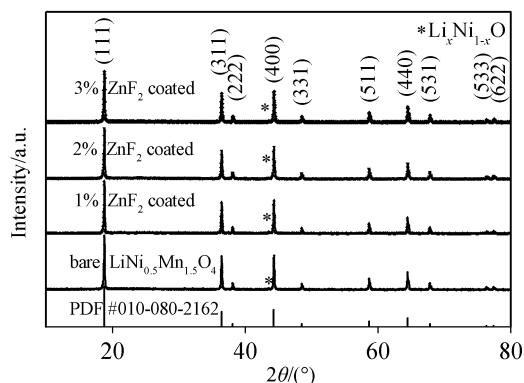


图 1 基体 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 及其 ZnF_2 包覆样品的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of bare $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ by ZnF_2 coating

2.2 TEM 分析

图 2 为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的 SEM 图 (a) 及 2% ZnF_2 包覆后材料的 SEM 图 (b) 和 TEM 图 (c)。如图 2a 所示, 未包覆处理前, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 颗粒大部分形状规则, 多呈现八面体结构, 其棱角清晰, 表面平整; 图 2b 则显示, 经过 2% ZnF_2 包覆处理后, 颗粒形状变得不规则, 其棱角变得不清晰, 且大量小颗粒覆盖在上面, 聚集在一起, 这可能是 ZnF_2 颗粒包覆在基体表面形成包覆层的缘故。由图 2c 可以看到, 经过 2% ZnF_2 包覆后, 在基体表面形成了一层质地和厚度均匀的包覆层; 包覆层厚度大约 7 nm, 与基体之间没有空隙, 表明包覆层与基体间结合较好, 这样有助于减小基体和电解液的直接接触面积。

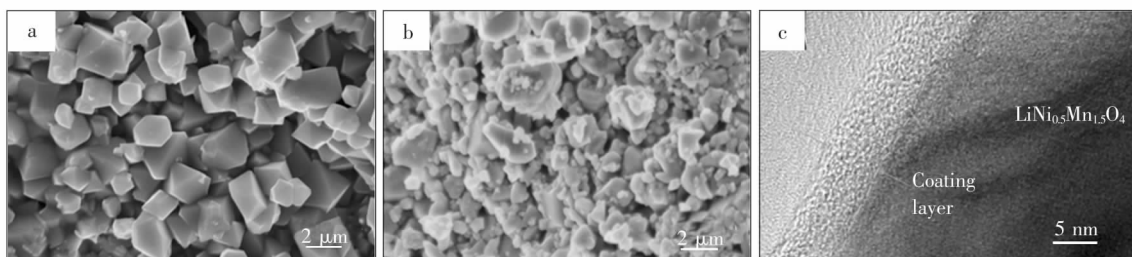


图 2 基体 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (a) 和 2% ZnF_2 包覆样品 (b) 的 SEM 图及 TEM 图 (c)

Fig. 2 SEM images of bare $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (a) and sample by 2% ZnF_2 coating (b) and TEM image of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ by 2% ZnF_2 coating (c)

2.3 EDS 能谱分析

图 3 是 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (a) 和 2% ZnF_2 包覆后材料的 EDS 测试结果 (b)。可以看到, 包覆后不但检测到 Ni、Mn、O 元素的 X 射线光子特征能量, 同时也

检测到 Zn 和 F 元素的 X 射线光子特征能量, 结合前面的 SEM 和 TEM 测试结果, 说明经过包覆处理后, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料表面成功包覆了 ZnF_2 。

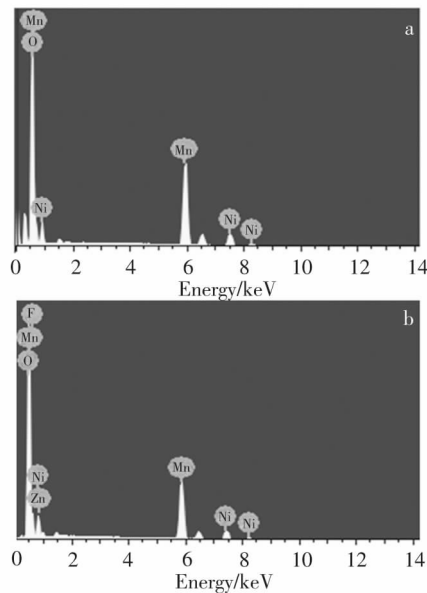


图 3 基体 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (a) 及 2% ZnF_2 包覆样品 (b) 的 EDS 图

Fig. 3 EDS images of bare $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (a) and $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ by 2% ZnF_2 coating (b)

2.4 电化学性能测试

图 4 为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和 ZnF_2 包覆样品在 0.2 C 电流倍率下的充放电曲线 (a) 和放电比容量随循环次数变化的曲线 (b)。

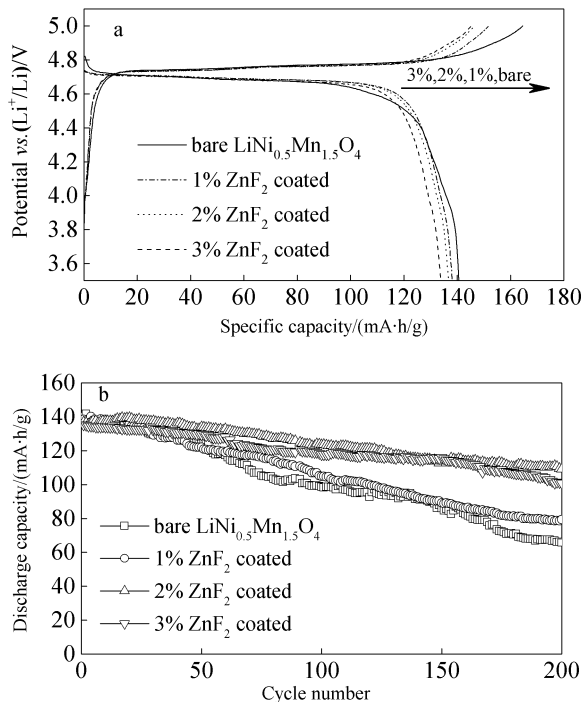


图 4 基体 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和 ZnF_2 包覆样品的首次充放电曲线 (a) 及循环性能 (b)

Fig. 4 The first charge - discharge curves (a) and the cycling performance (b) of bare $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and samples by ZnF_2 coating at 0.2 C current rate

从图 4a 可以看出, ZnF_2 包覆样品的充放电曲线与基体 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 非常相似, 表明表面包覆后未改变 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 充放电机制; 经计算, 基体、1% ZnF_2 、2% ZnF_2 、3% ZnF_2 包覆后的首次充放电效率分别为 85.2%、91.1%、93.5%、93.0%, 包覆样品的首次充放电效率明显高于基体, 其中, ZnF_2 包覆质量为 2% 以上时, 首次充放电效率已经较为稳定, 这可能是包覆物减少了基体表面与电解液的直接接触面积, 降低了 SEI 膜的生成程度^[12,25,26]; 包覆样品的放电比容量随着 ZnF_2 包覆量的增加依次略为减小, 这应该是随着包覆量的提高, 增大了非电化学活性物质的比例所致。

如图 4b 所示, 在 0.2 C 电流倍率下, 样品经过 200 次充放循环后, 基体、1%、2%、3% ZnF_2 包覆样品的放电比容量保持率依次为 46.8%、57.3%、79.7%、74.7%。相对于基体 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, ZnF_2 包覆样品的放电比容量保持率皆有所提高, 表明包覆物能有效阻止基体材料表面与电解液的相互作用, 提高其循环充放电稳定性; 其中, 2%、3% ZnF_2 包覆样品的放电比容量保持率比较接近且远高于 1% ZnF_2 包覆样品, 这可能因为 1% ZnF_2 包覆样品的表面包覆物不够多, 未能形成较完整的包覆层所致; 3% ZnF_2 包覆样品的放电比容量保持率略低于 2% ZnF_2 包覆样品, 可能与其表面包覆物较多, 对 Li^+ 到达基体材料表面的阻碍作用较大有关。

图 5 为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和不同质量的 ZnF_2 包覆后的样品在不同电流倍率下的放电比容量曲线 (a) 及 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和 2% ZnF_2 包覆样品在 5 C 电流倍率下的循环性能曲线 (b)。

如图 5a 所示, 随着充放电电流倍率的增大, 样品的放电比容量均有降低趋势。当电流密度大于 0.5 C 后, 基体样品的比容量均较包覆样品小, 这表明以 ZnF_2 作为包覆物也能提高 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的倍率性能; 其中, 2% ZnF_2 包覆样品展现出最好的倍率性能, 其在 0.2、0.5、1、2、4、10 C 电流倍率下的放电比容量分别达 137.8、133.6、130.0、123.5、113.1、102.1 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$; 当电流倍率回到 0.2 C 时, 包覆样品的放电比容量基本回到初始值, 但基体样品的放电比容量从初始值 140.9 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 降至约 136.3 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$, 显示其稳定性略有下降。如图 5b 所示, 经过 500 次连续充放电循环后, 2% ZnF_2 包覆样品的放电比容量由初始的 110.1 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 降到 94.2 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$, 放电比容量保持率为 85.6%; 基体样品的放电比容量由初始的 94.0 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 降到 40.6 $\text{mA} \cdot \text{h/g}$, 放电比容量保持率仅为 43.2%。上述这些表现, 应归结为两方面原因: 一方面 ZnF_2 包覆层隔绝了电解液和电极材料的直接接触, 防止在大倍率充放电下电解液对电极表面作用加剧; 另一方面

由前面测试可知, ZnF₂ 包覆层抑制了较厚 SEI 膜的生长, 利于 Li⁺ 在电极/电解液界面的较快迁移。电极材料的倍率性能和循环稳定性得到提高^[27]。

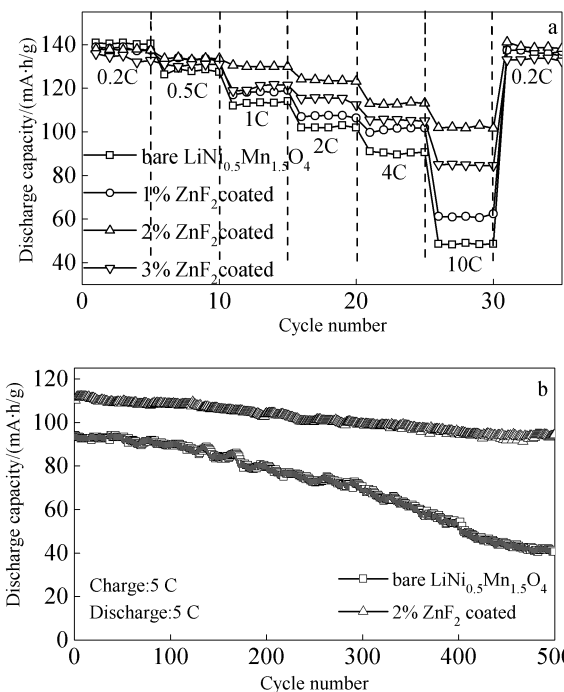


图5 基体 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 和 ZnF₂ 包覆样品的倍率性能 (a) 及 5 C 下循环性能 (b)
Fig. 5 Rate performance of bare LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ and LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ by ZnF₂ coating (a) and cycling performance at 5 C current rate (b)

图6和表1分别为 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 和 ZnF₂ 包覆样品的循环伏安曲线和氧化峰、还原峰电位及峰电位差数据。

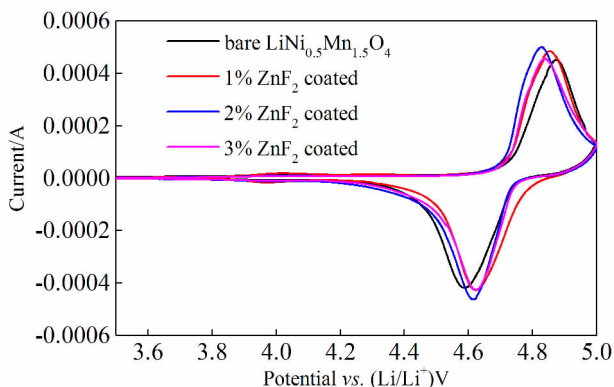


图6 基体 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 及 ZnF₂ 包覆样品的循环伏安曲线
Fig. 6 CV profiles of bare LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ and samples by ZnF₂ coating

如图6所示, 所有样品的 CV 曲线在 4.0 V 附近都有一对较小的电流峰, 对应 Mn³⁺/Mn⁴⁺ 的氧化还原反应; 在 4.7V 左右都有一对较大的电流峰, 对应 Ni²⁺/Ni⁴⁺ 的氧化还原反应^[28]。样品在 4.0 V 附近的电流峰无明显差异, 表明包覆处理未引起 Mn³⁺ 含量的变化; 但是, 样品在 4.7 V 附近的电流峰参数

有较明显的不同, 其数据如表1所示, 包覆样品的氧化还原峰电位差均小于基体样品, 表明采用 ZnF₂ 包覆能够提高 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 电极材料的电化学反应可逆性, 其中, 2% ZnF₂ 包覆样品的峰电位差最小, 表明该样品的电化学可逆性最好。

表1 基体 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 及 ZnF₂ 包覆样品的氧化/还原峰电位及峰电位差

Table 1 Redox peak potential, and potential difference of bare LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ and LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ by ZnF₂ coating

	The oxidation peak potential/V	The reduction peak potential/V	Potential difference/V
Bare LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄	4.872	4.590	0.282
1% ZnF ₂ coated	4.851	4.623	0.228
2% ZnF ₂ coated	4.825	4.616	0.209
3% ZnF ₂ coated	4.836	4.624	0.212

图7为基体 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ (a) 和 2% ZnF₂ 包覆样品在不同充放电次数后的阻抗谱图 (b) 及拟合等效电路图 (c)。表2为不同充放电次数下的电荷转移阻抗数据。作者用阻抗谱对所合成的材料进行了测试, 考察了 ZnF₂ 包覆对 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 材料动力学性能的影响, 测试充放电电流倍率为 0.2C, 电池为不带电状态。从图中可以看到, 所有样品的阻抗谱均由一个半圆和一段斜线组成。半圆代表电化学反应过程, 与电荷传递电阻和双电层电容有关, 斜线代表电极活性材料体相中的离子扩散过程, 是电池反应的控制步骤。图7c显示了 EIS 图谱的拟合等效电路图, 其中, R_e 表示欧姆阻抗, 主要来源于电解液, R_{ct} 表示电荷转移阻抗, CPE 则表示与双电层关联的常相位角元件, W 表示 Li⁺ 扩散引起的 Warburg 阻抗。随着循环次数的增多, 电荷转移阻抗 (R_{ct}) 都在增大, 表明材料活性也随之下降。由表2可以看到, 在电池未充放电时, 基体 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 的电荷转移阻抗 (R_{ct}) 为 75.7 Ω, 充放电一圈之后, 电荷转移阻抗 (R_{ct}) 增大至 189.0 Ω, 增幅为 149.7%, 与此对应的是, 2% ZnF₂ 包覆后 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 的电荷转移阻抗 (R_{ct}) 从 93.2 Ω 增至 118.1 Ω, 增幅仅为 26.7%, 表明经过 2% ZnF₂ 包覆后, 在首圈充放电时有效遏制了电解液与基体的相互作用, 抑制了较厚的 SEI 膜生成^[18,29], 这与前面的首次充放电测试结果是一致的, 而这对 Li⁺ 在界面的脱嵌是十分有利的; 在随后的循环过程中, 2% ZnF₂ 包覆 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 的阻抗增加幅度亦要远远低于基体 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 的阻抗增加幅度, 说明 ZnF₂ 包覆后能极大地稳定电极的表面, 使得 Li⁺ 更容易在电极表面传递, 从而减少电化学反应中活性 Li⁺ 的损失。

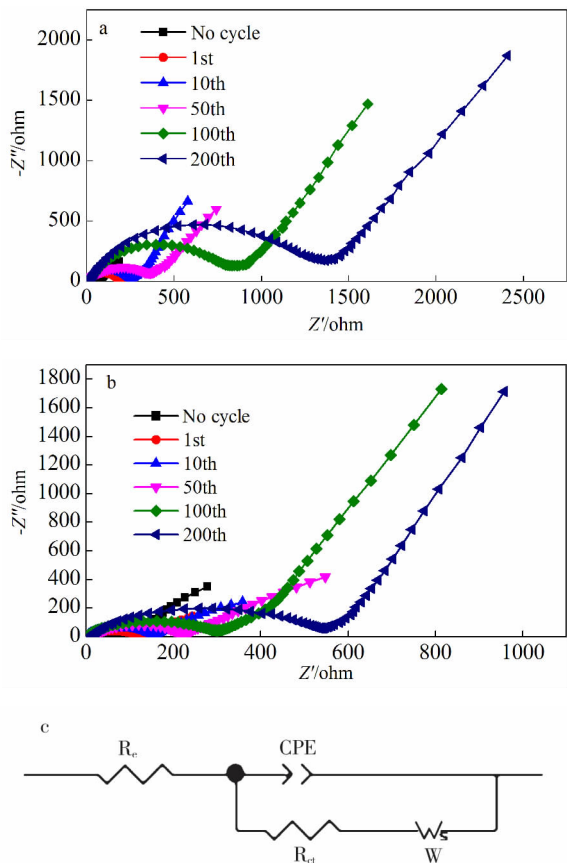


图 7 基体 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (a) 及 2% ZnF_2 包覆样品 (b) 不同充放电次数后的阻抗谱及拟合等效电路图 (c)
 Fig. 7 Electrochemical impedance spectroscopy of bare $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (a) and 2% ZnF_2 -coated sample (b) at different cycles and fit equivalent circuit diagram (c)

表 2 基体 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 及 2% ZnF_2 包覆样品在不同循环充放电次数后的 R_{et} 数据

Table 2 Data of R_{et} of bare $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and sample by 2% ZnF_2 coating at different cycles

	Bare $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4 / \Omega$	2% ZnF_2 coated / Ω
No cycle	75.7	93.2
1st	189.0	118.1
10th	257.0	156.0
50th	354.5	222.0
100th	868.8	298.2
200th	1384.0	541.0

3 结论

本文采用溶胶凝胶法制备了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料,并用 ZnF_2 对其进行表面包覆。 ZnF_2 包覆提高了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的首次充放电效率,并降低首次充放电后的电荷转移阻抗增加幅度,有效遏制 SEI 膜的进一步生成,同时能减弱电解液与电极材料的相互作用,增大电化学反应可逆性,较大地提高材料的循环性能和倍率性能。当 ZnF_2 包覆量为

2% 时, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的性能最佳,0.2 C 电流倍率下循环 200 圈后,其放电比容量维持在 $109 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,保持率为 79.7%;在 10 C 电流倍率时,放电比容量依然高达 $102.1 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,未包覆材料的容量仅为 $48.5 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$;5 C 电流倍率下循环 500 圈后,放电比容量维持在 $94.2 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,保持率为 85.6%。 ZnF_2 包覆 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的方法简单,有较好的实用前景。

参考文献:

- [1] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries [J]. Nature, 2001, 414 (6861) : 359 - 367.
- [2] Yang Z, Choi D, Kerisit S, et al. Nanostructures and lithium electrochemical reactivity of lithium titanates and titanium oxides: a review [J]. Journal of Power Sources, 2009, 192 (2) : 588 - 598.
- [3] Manthiram A. Materials challenges and opportunities of lithium ion batteries [J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2011, 2 (5) : 176 - 184.
- [4] Schmidt P A, Zaeh M F. Laser beam welding of electrical contacts of lithium-ion batteries for electric and hybrid-electric vehicles [J]. Production Engineering, 2015, 9 (5/6) : 593 - 599.
- [5] Cairns E J, Albertus P. Batteries for electric and hybrid-electric vehicles [J]. Annual Review of Chemical & Biomolecular Engineering, 2010, (1) : 299 - 320.
- [6] Kim T H, Park J S, Chang S K, et al. The current move of lithium ion batteries towards the next phase [J]. Advanced Energy Materials, 2012, 2 (7) : 860 - 872.
- [7] Wang Y, Yang G, Yang Z, et al. High power and capacity of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ thin films cathodes prepared by pulsed laser deposition [J]. Electrochimica Acta, 2013, 102 (21) : 416 - 422.
- [8] Tarascon J M. Key challenges in future Li-battery research [J]. Philosophical Transactions of the Royal Society A, 2010, 368 (1923) : 3227 - 3241.
- [9] Liu G Q, Wen L, Liu Y M. Spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and its derivatives as cathodes for high-voltage Li-ion batteries [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2010, 14 (12) : 2191 - 2202.
- [10] Li Y, Ravdel B, Lucht B L. Electrolyte reactions with the surface of high voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathodes for lithium-ion batteries [J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2010, 13 (8) : A95 - A97.
- [11] Hong D. Mechanism for improving the cycle performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ by RuO_2 surface modification and increasing discharge cut-off potentials [J]. J Mater Chem A, 2015, 3 (30) : 15457 - 15465.
- [12] Liu D, Bai Y, Zhao S, et al. Improved cycling performance of 5V spinel $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ by amorphous FePO_4 coating [J]. Journal of Power Sources, 2012, 219 (12) : 333 - 338.
- [13] Yang T, Zhang N, Ye L, et al. Enhanced rate performance of carbon-coated $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode material for lithium ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2011, 56 (11) : 4058 - 4064.
- [14] Zhang Q, Mei J, Wang X, et al. High performance spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode material by lithium polyacrylate coating for lithium ion battery [J]. Electrochimica Acta, 2014, 143: 265 - 271.

(下转第 340 页)

- flocculants [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 565 (15): 369–375.
- [13] Chai S L, John R, Chong M F. A review on application of flocculants in wastewater treatment [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2014, 92(6): 489–508.
- [14] Xu Yongpeng, Chen Ting, Cui Fuyi, *et al.* Effect of reused alum-humic-flocs on coagulation performance and floc characteristics formed by aluminum salt coagulants in humic-acid water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 287: 225–232.
- [15] Sang Yimin (桑义敏), Chang Xuehong (常雪红), Che Yue (车越), *et al.* Microstructure morphology and flocculation mechanism of the decolorizing flocculant poly-aluminum (III)-magnesium (II)-sulfate [J]. *Environmental Science (环境科学)*, 2013, 34(9): 3502–3506.
- [16] Chen Xiguang, Park Hyun-jin. Chemical characteristics of *O*-carboxymethyl chitosans related to the preparation conditions [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2003, 53(4): 355–359.
- [17] State Environmental Protection Administration(国家环境保护总局). Water quality-determination of the chemical oxygen demand-dichromate method(水质化学需氧量的测定): GB/T 11914—1989 [S]. Beijing: Standards press of china(中国标准出版社), 1990: 01–07.
- [18] State Environmental Protection Administration(国家环境保护总局). Water quality-determination of total chromlum(水质总铬的测定): GB7466—1987 [S]. Beijing: Standards press of china(中国标准出版社), 1987: 01–08.
- [19] State Environmental Protection Administration(国家环境保护总局). Water quality-determination of colority(水质色度的测定): GB11903—1989 [S]. Beijing: Standards press of china(中国标准出版社), 1989: 01–09.
- [20] National Development and Reform Commission(国家发展和改革委员会). Leather-physcial and mechanical tests-determination of tensile strength and percentage extension(皮革物理和机械实验抗张强度和伸长率的测定): GB/T 2710—2005 [S]. Beijing: Standards press of china(中国标准出版社), 2005: 01–09.
- [21] Jia Ruyan(贾如琰). Extraction and modification about keratinand capability of flocculation in starch wastewater [D]. Lan Zhou: Northwest Normal University(西北师范大学), 2013.
- [22] Ma Linlin(马林林). Study on extraction and cationic modification of silkworm pupa protein [D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology(陕西科技大学), 2013.
- [23] Yuan Bo(袁博). Preparation of amphoteric starch modified flocculant and its application in water treatment research [D]. Jiangsu: Nanjing University, 2013.
- [24] Chen Xiang(陈湘), Wang Xiangrong(王祥荣). Study on the flocculability of acid dyes with modified chitosan [J]. *Textile Auxiliaries(印染助剂)*, 2008, 25(5): 16–18.
- [25] Chen Qianlan(陈倩兰). Study on the flocculability of simulated dey wastewater with hyperbranched polyester quaternary ammonium derivatives [D]. Shanghai: Donghua University, 2011.
- [26] Song Yali(宋亚丽). Removal or degradation of azo dey from aqueous solution [D]. Baoding: Hebei University, 2009.
- [27] Luo Yaofa(罗耀发), Mei Gang(梅刚), Cheng Xu(成煦), *et al.* Preparation and application of polyacrylamide modified montmorillontie nano-composite flocculant [J]. *Industrial Water Treatment(工业水处理)*, 2009, 29(10): 14–17.
- [28] Szygula A, Guibal E, Ruiz M, *et al.* The removal of sulphonated azo-dyes by coagulation with chitosan [J]. *Colloids Surf*, 2008, 330(2): 219–226.
- [29] Fang R, Cheng X S, Xu X R. Synthesis of lignin-base cationic flocculant and its application in removing anionic azo-dyes from simulated wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(19): 7323–7329.

(上接第 284 页)

- [15] Cho H M, Chen M V, Macrae A C, *et al.* Effect of surface modification on nano-structured $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel materials [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(30): 16231–16239.
- [16] Sun Y K, Lee Y S, Yoshio M, *et al.* Synthesis and electrochemical properties of ZnO-coated $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel as 5 V cathode material for lithium secondary batteries [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2002, 5(5): A99–A102.
- [17] Li X, Wei G, Liu Y, *et al.* Spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ as superior electrode materials for lithium-ion batteries: Ionic liquid assisted synthesis and the effect of CuO coating [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 116(2): 278–283.
- [18] Wu H M, Belharouak I, Abouimrane A, *et al.* Surface modification of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ by ZrP_2O_7 and ZrO_2 for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(9): 2909–2913.
- [19] Fan Y, Wang J, Tang Z, *et al.* Effects of the nanostructured SiO_2 coating on the performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode materials for high-voltage Li-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(11): 3870–3875.
- [20] Dean J A. *Lange's handbook of chemistry* [M]. New York: McGraw-Hill Professional, 1999: 687–688.
- [21] Wu Q, Yin Y, Sun S, *et al.* Novel AlF_3 surface modified spinel $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ for lithium-ion batteries: performance characterization and mechanism exploration [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 158: 73–80.
- [22] Lee H J, Park J, Yoon O J, *et al.* Amine-modified single-walled carbon nanotubes protect neurons from injury in a rat stroke model [J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(2): 121–125.
- [23] Bai Y, Yin Y, Liu N, *et al.* New concept of surface modification to LiCoO_2 [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 174(1): 328–334.
- [24] Zhou L, Zhao D, Lou X W. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ hollow structures as high-performance cathodes for lithium-ion batteries [J]. *Angewandte Chemie*, 2012, 51(1): 239–241.
- [25] Jin Y S, Yi C W, Kim K. Improved electrochemical performance of AlPO_4 -coated $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ electrode for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(19): 6860–6866.
- [26] Santhanam R, Rambabu B. Research progress in high voltage spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ material [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(17): 5442–5451.
- [27] Chong J, Xun S, Song X, *et al.* Surface stabilized $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode materials with high-rate capability and long cycle life for lithium ion batteries [J]. *Nano Energy*, 2013, 2(2): 283–293.
- [28] Fang X, Ge M, Rong J, *et al.* Graphene-oxide-coated $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ as high voltage cathode for lithium ion batteries with high energy density and long cycle life [J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1(12): 4083–4088.
- [29] Liu J, Manthiram A. Understanding the improvement in the electrochemical properties of surface modified 5 V $\text{LiMn}_{1.42}\text{Ni}_{0.42}\text{Co}_{0.16}\text{O}_4$ spinel cathodes in lithium-ion cells [J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(8): 1695–1707.