

## TiO<sub>2</sub>(B)表面修饰富锂层状氧化物 Li(Li<sub>0.17</sub>Ni<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.58</sub>Co<sub>0.05</sub>)O<sub>2</sub> 正极材料

刘 沁, 袁 文, 高学平

(南开大学 新能源材料化学研究所, 天津 300071)

**摘 要:** 采用喷雾干燥法和沉淀法, 制备了表面修饰 TiO<sub>2</sub>(B) (2wt%、4wt%、6wt%和 8wt%)的富锂层状氧化物 Li(Li<sub>0.17</sub>Ni<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.58</sub>Co<sub>0.05</sub>)O<sub>2</sub> 正极材料。X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)结构测试分析结果表明, 修饰 TiO<sub>2</sub>(B)后样品的体相结构仍然保持初始样品的层状结构, 仅氧化物颗粒表面附着有少量 TiO<sub>2</sub>(B)纳米晶。示差扫描量热测试(DSC)表明, 与初始样品比较, 修饰 TiO<sub>2</sub>(B)后样品的热稳定性得到明显改善。在 2.0~4.8 V 范围内进行恒流电化学性能测试。研究显示, 在 0.1C(1C=300 mA/g)倍率下, 修饰 4wt%TiO<sub>2</sub>(B)样品的首次放电比容量可达 296.4 mAh/g, 首次库伦效率则由初始样品的 77.7%提升到修饰 TiO<sub>2</sub>(B)后样品的 84.3%, 100 周循环后电极容量保持率由初始样品的 69.5%提升到修饰 TiO<sub>2</sub>(B)后样品的 80.2%。即使在阶梯倍率的 2C 倍率下, 修饰 4wt%TiO<sub>2</sub>(B)的样品仍具有较高的电化学容量(166.5 mAh/g)。以上研究结果表明, 表面修饰 TiO<sub>2</sub>(B)纳米晶可以显著改善富锂层状氧化物 Li(Li<sub>0.17</sub>Ni<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.58</sub>Co<sub>0.05</sub>)O<sub>2</sub> 的热稳定性和电化学性能。

**关 键 词:** 锂离子电池; 正极; 富锂层状氧化物; 表面修饰; TiO<sub>2</sub>(B)

中图分类号: TM912 文献标识码: A

## Surface Modification of Li-rich Layered Li(Li<sub>0.17</sub>Ni<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.58</sub>Co<sub>0.05</sub>)O<sub>2</sub> Oxide with TiO<sub>2</sub>(B) as the Cathode for Lithium-ion Batteries

LIU Qin, YUAN Wen, GAO Xue-Ping

(Institute of New Energy Material Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

**Abstract:** The Li-rich layered Li(Li<sub>0.17</sub>Ni<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.58</sub>Co<sub>0.05</sub>)O<sub>2</sub> oxide was prepared by a spray-drying method. Subsequently, the surface modification with TiO<sub>2</sub>(B) nanocrystallites (2wt%, 4wt%, 6wt%, 8wt%) was introduced into the Li-rich layered Li(Li<sub>0.17</sub>Ni<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.58</sub>Co<sub>0.05</sub>)O<sub>2</sub> oxide by precipitation method. It is demonstrated that there is no obvious change in the crystallographic structure of the Li-rich layered Li(Li<sub>0.17</sub>Ni<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.58</sub>Co<sub>0.05</sub>)O<sub>2</sub> oxide based on the analysis of XRD, SEM and TEM, while only the surface of the oxide is modified with TiO<sub>2</sub>(B) nanocrystallites. It is indicated from DSC curves that the thermal stability of Li-rich layered oxide is obviously improved by the surface modification with TiO<sub>2</sub>(B) nanocrystallites. Correspondingly, the large discharge capacity of 296.4 mAh/g and high coulombic efficiency of 84.5% are obtained at 0.1C rate (1C=300 mA/g) in the first cycle for the Li-rich layered oxide after the surface modification with TiO<sub>2</sub>(B) nanocrystallites (4wt%). Moreover, the capacity retention after 100 cycles is increased from 69.5% for the pristine sample to 80.2% for the TiO<sub>2</sub>(B)-modified sample. Even at 2C

收稿日期: 2014-01-22; 收到修改稿日期: 2014-04-28

基金项目: 国家自然科学基金(51272108); 高等学校博士学科点专项基金(20120031130002)

National Natural Science Foundation of China(51272108); Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (20120031130002)

作者简介: 刘 沁(1988—), 女, 硕士研究生. E-mail: lizzy1211@mail.nankai.edu.cn

通讯作者: 高学平, 研究员. E-mail: xpgao@nankai.edu.cn

rate, the large discharge capacity of 166.5 mAh/g is still obtained for the  $\text{TiO}_2(\text{B})$ -modified sample. Apparently, it is demonstrated from the above results that the surface modification with  $\text{TiO}_2(\text{B})$  nanocrystallites can improve the thermal stability and electrochemical performance of the Li-rich layered  $\text{Li}(\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.58}\text{Co}_{0.05})\text{O}_2$  oxide.

**Key words:** lithium ion battery; cathode; Li-rich layered oxide; surface modification;  $\text{TiO}_2(\text{B})$

随着便携式电子产品和电动汽车(EVs)产业的发展,锂离子电池的应用越来越广泛<sup>[1-2]</sup>。在锂离子电池体系中,正极材料的性能在很大程度上制约着电池的综合性能,特别是电池的能量密度。近年来,富锂层状氧化物  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{LiMO}_2$  ( $\text{M}=\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$  和  $\text{Mn}$  等)正极材料由于具有较高的比容量(250~300 mAh/g)和低廉的成本等优点,受到广泛关注和大量研究,并有望成为目前商业化  $\text{LiCoO}_2$  正极材料的替代品<sup>[3]</sup>。

富锂层状氧化物具有  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  层状构型,属于六方晶系,  $\text{R}\cdot 3\text{m}$  空间群。同时,富锂层状氧化物  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{LiMO}_2$  ( $\text{M}=\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$  和  $\text{Mn}$  等)也被认为是  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  和  $\text{LiMO}_2$  按不同比例形成的固溶体。其中,在层状化合物  $\text{LiMO}_2$  ( $\text{M}=\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$  和  $\text{Mn}$  等)中,  $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$  和  $\text{Mn}$  分别是以 +2、+3 和 +4 价态形式存在。在该正极材料充电时,随着锂离子的脱出,晶体结构中的  $\text{Ni}^{2+}$  被氧化为  $\text{Ni}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  被氧化为  $\text{Co}^{4+}$ , 而  $\text{Mn}^{4+}$  不参与电化学反应,主要起稳定结构的作用<sup>[4]</sup>。研究表明,在  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  中引入  $\text{Co}^{3+}$ , 可在一定程度上对  $\text{Li}/\text{Ni}$  阳离子混排起到抑制作用,从而提高材料的循环稳定性<sup>[5]</sup>。但是,该正极材料仍然存在一些缺点,包括较大的首周不可逆容量损失、较差的倍率性能和循环稳定性,以及材料在循环过程中出现相变等。这些不利因素抑制了该类正极材料在商业化中的实际应用<sup>[6-7]</sup>。

大量前期研究显示,采用表面修饰<sup>[6]</sup>、体相金属离子掺杂<sup>[8-9]</sup>和聚阴离子掺杂<sup>[10]</sup>可有效改善富锂层状氧化物的放电容量、首周库伦效率和循环稳定性,而采用纳米材料的技术路线可提高正极材料的倍率性能<sup>[11]</sup>。如采用喷雾干燥法可以获得分子水平混合的前驱体,并可制备出相应的纳米晶尺寸的正极材料<sup>[12]</sup>。针对富锂层状氧化物的表面修饰,可选择的修饰材料较多<sup>[13-23]</sup>,如采用金属氧化物( $\text{MnO}_x$ <sup>[13-14]</sup>、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[15]</sup>、 $\text{ZrO}_2$ <sup>[6]</sup>、 $\text{MgO}$ <sup>[16]</sup>、 $\text{CeO}_2$ <sup>[17]</sup>)和氟化物<sup>[18]</sup>、磷酸盐( $\text{AlPO}_4$ <sup>[19]</sup>、 $\text{LiNiPO}_4$ <sup>[20]</sup>、 $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ <sup>[21]</sup>和  $\text{Li-Mn-PO}_4$ <sup>[22]</sup>)等<sup>[23]</sup>。采用  $\text{TiO}_2$ (锐钛矿相, Anatase)对富锂层状氧化物的表面修饰亦有报道<sup>[24-25]</sup>,发现锐钛矿  $\text{TiO}_2$  的包覆抑制了过渡金属的溶解和副反应的发生,使正极材料具有良好的热稳定性和较高的比容量。但目前尚未有采用  $\text{TiO}_2(\text{B})$  来对富锂层状氧化物进行表面修饰的研究报导。从理论分析上看,采用  $\text{TiO}_2(\text{B})$

纳米晶修饰富锂层状氧化物具有以下优势:  $\text{TiO}_2(\text{B})$  相是一种亚稳态相,也称为  $\text{TiO}_2$  的第四态,属斜方晶系<sup>[26]</sup>。纯  $\text{TiO}_2(\text{B})$  的结晶度较低,随着烧结温度的逐步升高,  $\text{TiO}_2(\text{B})$  相可逐步转变为锐钛矿相乃至金红石相<sup>[27]</sup>,并伴随着吸热过程。因此,采用  $\text{TiO}_2(\text{B})$  相作为表面修饰物将有助于改善富锂层状氧化物的热稳定性。另外,相比于其它具有稳定晶相结构的材料(如锐钛矿和金红石),  $\text{TiO}_2(\text{B})$  相具有相对较大的开放式孔道结构,且存在大量氧缺陷<sup>[28-29]</sup>,将有助于电极材料在充电的高电势区结合材料释放的活性氧,进而可能改善正极材料的首周库伦效率。

本工作采用沉淀法以不同比例  $\text{TiO}_2(\text{B})$  纳米晶对富锂层状氧化物  $\text{Li}(\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.58}\text{Co}_{0.05})\text{O}_2$  进行表面修饰。初步探讨了  $\text{TiO}_2(\text{B})$  表面修饰对富锂层状氧化物的热稳定性及电化学性能的影响。

## 1 实验方法

### 1.1 材料制备

首先,将过量 8% 的  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  与化学计量比的  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.067 mol/L, aq)、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  溶解在柠檬酸溶液中,配制成 250 mL 溶液,在溶液混合均匀后用氨水调节至 pH 为 9。采用喷雾干燥机(LaiHeng L217 型)以匀速进样,出口温度设定为 120℃,进样速度约为 150 mL/h。在样品收集处得到均匀混合的醋酸盐前驱体,然后将该醋酸盐前驱体置于马弗炉中 480℃ 下热分解 5 h,得到氧化物前驱体。自然冷却至室温后,充分研磨氧化物前驱体,再将该氧化物前驱体在 850℃ 下焙烧 10 h,然后淬火得到最终产物  $\text{Li}(\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.58}\text{Co}_{0.05})\text{O}_2$ 。

采用沉淀法制备  $\text{TiO}_2(\text{B})$  表面修饰的  $\text{Li}(\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.58}\text{Co}_{0.05})\text{O}_2$  材料。将适量的  $\text{TiOSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  加入  $\text{Li}(\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.58}\text{Co}_{0.05})\text{O}_2$  与  $\text{NaOH}$  溶液配制的悬浊液中,充分搅拌 2 h 后,将悬浊液转移至配有聚四氟乙烯内衬的反应釜中。将反应釜置于烘箱中 150℃ 下恒温 48 h,冷却至室温。之后,用稀盐酸(0.1 mol/L HCl)和去离子水反复洗涤沉积物至 pH 为 7,并收集固体沉积物。经真空干燥后,将该固体沉积物在 300℃ 下烧结 2 h,最后得到  $\text{TiO}_2(\text{B})$  表面修饰的  $\text{Li}(\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.58}\text{Co}_{0.05})\text{O}_2$  材料。

## 1.2 结构与形貌表征

采用日本理学(RIGAKU)公司的 Mini FlexII X 射线衍射仪进行样品的晶体结构分析, 采用  $\text{Cu K}\alpha$  射线, 扫速  $3^\circ/\text{min}$ , 扫描范围为  $10^\circ\sim 80^\circ$ 。采用 FEI Tecnai F20 型透射电镜(TEM)和 Hitachi S-4800 型扫描电镜(SEM)对材料的表面形貌和微结构进行分析。采用 Netzsch DSC 204F1 型 DSC 分析仪进行材料的热稳定性分析, 具体测试条件如下: 将模拟电池充电到 4.8 V 后, 将正极片取出(未去除电解液)进行 DSC 测试。温度范围为  $20\sim 300^\circ\text{C}$ , 升温速率为  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

## 1.3 电化学性能表征

将制备的样品、乙炔黑和聚四氟乙烯(PTFE)按 75:15:10 的质量比配制, 在添加乙醇后搅拌均匀并形成胶状物, 之后将该胶状物压制成薄片, 并用打孔器将薄片裁切成  $\phi 8\text{ mm}$  的圆形电极极片。将制备的电极极片置于真空干燥箱中  $100^\circ\text{C}$  干燥 12 h。以该极片为正极, 金属锂片为负极, 电解液为 1.0 mol/L 的  $\text{LiPF}_6/\text{EC}$ (碳酸乙烯酯)+DEC(碳酸二乙酯)(体积比为 3:7), 在充满氩气的手套箱中组装成模拟电池。采用武汉蓝电 CT2001A 测试系统进行恒流充放电测试, 测试温度为室温, 充放电电势范围为 2.0~4.8 V (vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ), 电流密度定义  $1\text{C}=300\text{ mA/g}$ 。采用上海辰华 CHI600A 电化学工作站进行循环伏安测试(CV), 扫描设定为  $0.1\text{ mV/s}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构及形貌分析

图 1 为  $\text{TiO}_2(\text{B})$  表面修饰前后的  $\text{Li}(\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.58}\text{Co}_{0.05})\text{O}_2$  的 XRD 图谱, 从图中可以看到, 初始样品和修饰  $\text{TiO}_2(\text{B})$  后样品的特征衍射峰基本一

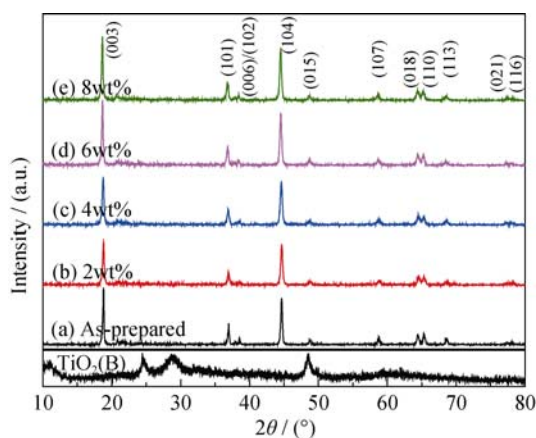
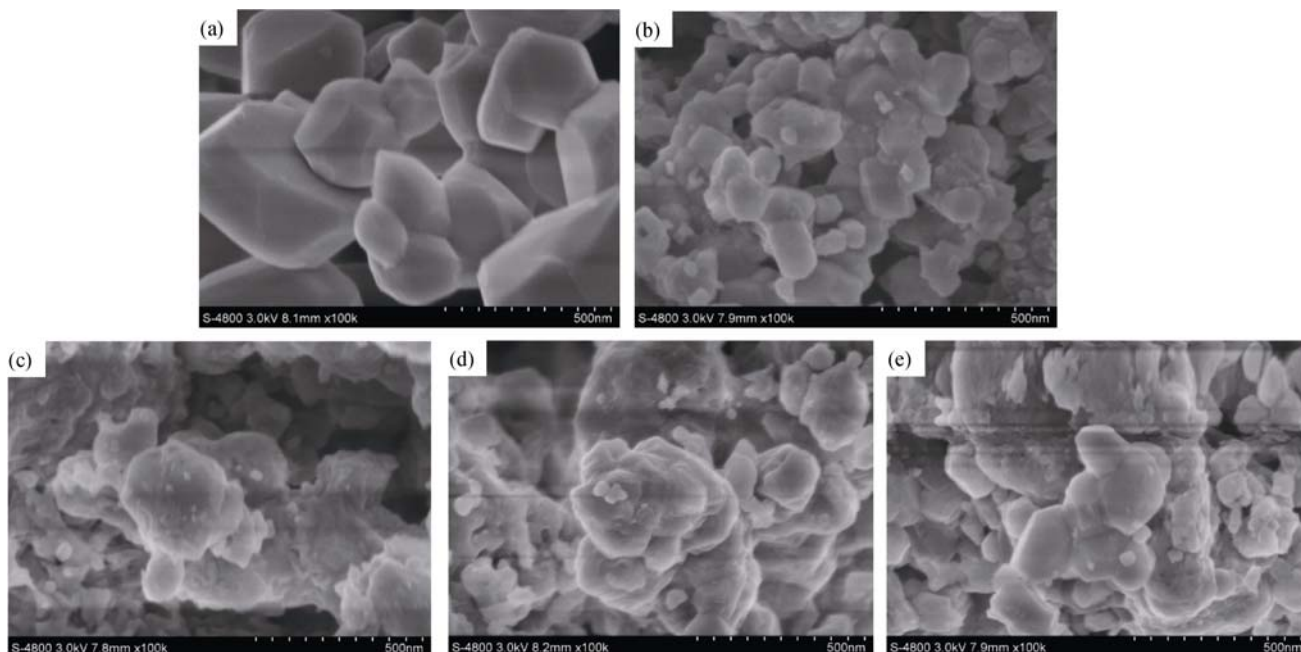


图 1 初始样品和不同  $\text{TiO}_2(\text{B})$  修饰量样品的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of as-prepared sample (a) and the samples (b-e) modified with different  $\text{TiO}_2(\text{B})$  contents

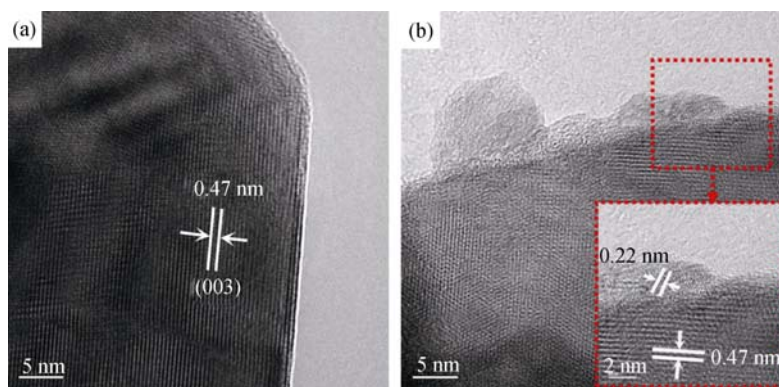
致, 表明修饰  $\text{TiO}_2(\text{B})$  前后样品均具有  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  层状结构, 即表面修饰  $\text{TiO}_2(\text{B})$  过程并没有对富锂层状氧化物的体相晶型结构产生影响; 同时, 在 XRD 图谱中也没有观察到明显的  $\text{TiO}_2(\text{B})$  相衍射峰。这主要是因为  $\text{TiO}_2(\text{B})$  的加入量较少, 且在  $300^\circ\text{C}$  烧结时形成  $\text{TiO}_2(\text{B})$  的结晶度较低, 因而未能在 XRD 图谱中观察到明显的衍射峰。另外,  $2\theta=20^\circ\sim 25^\circ$  处可以观察到较弱的衍射峰。该衍射峰归属于典型的  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  的超晶格结构, 是 Li、Ni 和 Mn 在过渡金属层中的离子混排所致。此外, 从衍射峰强度比的分析显示, 层状氧化物中的离子混排程度也出现变化。如衍射峰的强度比  $I_{(003)}/I_{(104)}$  一般反映了层状氧化物中  $\text{Li}^+$  和  $\text{Ni}^{2+}$  的混排程度,  $I_{(003)}/I_{(104)}$  比值越大, 表明  $\text{Li}^+$  和  $\text{Ni}^{2+}$  的混排程度越小, 对应于氧化物正极材料的循环稳定性也越好。在初始样品中,  $I_{(003)}/I_{(104)}=1.133$ ; 在修饰  $\text{TiO}_2(\text{B})$  后样品中,  $I_{(003)}/I_{(104)}>1.0$ 。这显示, 修饰  $\text{TiO}_2(\text{B})$  前后样品均具有较小的  $\text{Li}^+$  和  $\text{Ni}^{2+}$  的混排度, 因而样品应具有较好的电化学性能, 但相比于初始样品, 修饰  $\text{TiO}_2(\text{B})$  可能影响材料的电化学性能, 特别是循环稳定性。

图 2 为  $\text{TiO}_2(\text{B})$  修饰前后样品的扫描电镜照片。可以看出, 初始样品的形貌呈相对规则的颗粒状, 且表面光滑, 颗粒直径约为  $100\sim 200\text{ nm}$ 。修饰  $\text{TiO}_2(\text{B})$  后, 材料的表面较为粗糙, 附着有微小颗粒, 并且材料的形貌呈完全不规则的颗粒状, 粒径有变小的趋势。这是由于在沉积  $\text{TiO}_2(\text{B})$  过程中,  $\text{TiOSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、氧化物样品与  $\text{NaOH}$  溶液配制的悬浊液呈较强的碱性, 在水热反应中, 碱性溶液对氧化物样品的晶界有一定腐蚀作用, 导致材料的颗粒尺寸减小。而在后续烧结过程中, 表面覆盖的  $\text{TiO}_2(\text{B})$  抑制了材料的进一步择优取向生长, 使材料的形貌变得更加不规则。

图 3 为  $\text{TiO}_2(\text{B})$  修饰前后样品的透射电镜照片。从初始样品的 HRTEM 照片(图 3(a))中可以看出, 初始样品具有良好的结晶度, 表面光滑, 这与 SEM 观察结果一致。其晶格条纹间距为  $0.47\text{ nm}$ , 对应于层状结构的(003)晶面间距, 与 XRD 检测结果相一致。修饰  $\text{TiO}_2(\text{B})$  后, 材料体相仍然保持良好的结晶度, 同时可以清晰地看到, 材料表面附有  $5\sim 15\text{ nm}$  大小的纳米晶, 该纳米晶不均匀地修饰在材料表面。虽然附着在表面的纳米晶结晶度较低, 但从该纳米晶 HRTEM 分析看出, 该纳米晶的晶格条纹间距约为  $0.22\text{ nm}$ , 与  $\text{TiO}_2(\text{B})$  相(PDF 74-1940)的(003)晶面基本吻合, 证明该纳米晶具有  $\text{TiO}_2(\text{B})$  相的结构。这也表明, 在富锂层状氧化物表面可有效修饰  $\text{TiO}_2(\text{B})$  纳米晶, 这是导致富锂层状氧化物表面出现粗糙现象的原因之一。

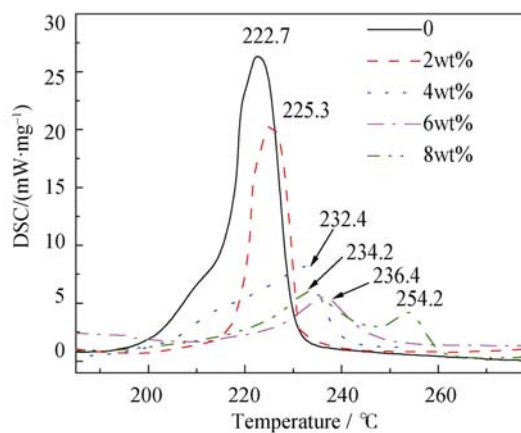
图 2 初始样品和不同  $\text{TiO}_2(\text{B})$  修饰量样品的 SEM 照片Fig. 2 SEM images of samples modified with different  $\text{TiO}_2(\text{B})$  contents

(a) As-prepared; (b) 2wt%; (c) 4wt%; (d) 6wt%; (e) 8wt%

图 3 初始样品(a)和修饰 4wt%  $\text{TiO}_2(\text{B})$  样品(b)的 TEM 照片Fig. 3 TEM images of as-prepared sample (a) and the sample modified with 4wt%  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (b)

## 2.2 示差扫描量热(DSC)分析

图 4 为  $\text{TiO}_2(\text{B})$  修饰前后电极样品充电到 4.8 V 后的 DSC 曲线, 由图可以看出, 在初始样品的 DSC 曲线上出现较大的放热峰, 放热峰温度峰值位于 222.7℃。随着  $\text{TiO}_2(\text{B})$  修饰量的增大, 样品的放热峰温度峰值缓慢升高。与初始样品相比,  $\text{TiO}_2(\text{B})$  修饰量为 2wt%、4wt%、6wt% 和 8wt% 的样品放热峰温度峰值分别升高了 2.6、9.9、13.9 和 11.5℃。其中, 在修饰 8wt%  $\text{TiO}_2(\text{B})$  样品的 DSC 曲线上, 在 254.2℃ 处还观测到一个小峰, 这可能是由于在较高  $\text{TiO}_2(\text{B})$  修饰量的样品中,  $\text{TiO}_2(\text{B})$  本身在低温吸热后又在高温下表现出一定的放热现象。另一个显著变化体现在放热量的变化, 初始样品的放热量为 331.8 mW/mg, 随着  $\text{TiO}_2(\text{B})$  修饰量的增大, 样品的放热量逐步降低,  $\text{TiO}_2(\text{B})$  修饰量为 2wt%、4wt% 和 6wt% 样品的放热

图 4 在充电到 4.8 V 后, 初始样品和不同  $\text{TiO}_2(\text{B})$  修饰量样品的 DSC 曲线Fig. 4 DSC profiles of the samples modified with different  $\text{TiO}_2(\text{B})$  contents after charging to 4.8 V (vs  $\text{Li/Li}^+$ )



量分别为 198.7、171.6 和 55.1 mW/mg。在  $\text{TiO}_2(\text{B})$  修饰量为 8wt% 样品的 DSC 曲线上出现两个放热峰, 相对应的放热量分别为 99.5 和 25.8 mW/mg。以上结果表明, 修饰  $\text{TiO}_2(\text{B})$  后的样品在充电状态下的热稳定性有显著提升。这种热稳定性的提升可归属于以下因素: 随着温度的升高, 亚稳态  $\text{TiO}_2(\text{B})$  逐步转变为结晶度更高的锐钛矿  $\text{TiO}_2$ <sup>[27]</sup>, 此过程伴随着吸热过程。因此, 采用  $\text{TiO}_2(\text{B})$  作为表面修饰物有助于提高富锂层状氧化物在脱锂状态下的热稳定性。同时,  $\text{TiO}_2(\text{B})$  相具有相对较大的开放式孔道结构, 并存在大量氧缺陷<sup>[28-29]</sup>。富锂层状氧化物在高电势区伴随着少量活性氧的释放, 这部分活性氧可与  $\text{TiO}_2(\text{B})$  中的氧缺陷相互作用, 有助于稳定富锂层状氧化物的表面晶格氧<sup>[30]</sup>, 从而提高样品的热稳定性。基于以上两点原因,  $\text{TiO}_2(\text{B})$  修饰后的富锂层状氧化物显示出优良的热稳定性。

### 2.3 循环伏安测试(CV)

图 5 为  $\text{TiO}_2(\text{B})$  修饰前后电极样品的循环伏安扫描(CV)曲线。从阳极过程中可以看出, 在 3.9 和 4.1 V 处分别出现两个氧化峰, 对应于  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$  和  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$  的氧化过程<sup>[31]</sup>。在 4.7 V 处出现的氧化峰是不可逆的, 对应于首次充电过程中过量锂从过渡金属层的脱出和析氧过程。相比较而言, 修饰  $\text{TiO}_2(\text{B})$  样品比初始样品在 4.7 V 处氧化峰的峰面积较小, 表明  $\text{TiO}_2(\text{B})$  对电极材料在高电势区的析氧有一定抑制作用。在阴极过程中, 在 3.7 和 4.2 V 处的还原峰对应于  $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$  的还原过程, 在 3.3 V 的还原峰对应于锰的激活和  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  的还原过程。在后续循环中, 由于过量锂的脱出和氧析出过程是不可逆的, 在 4.7 V(vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) 处的氧化峰消失, 新的阳极氧化峰出现在 4.4 V 处。特别是, 对

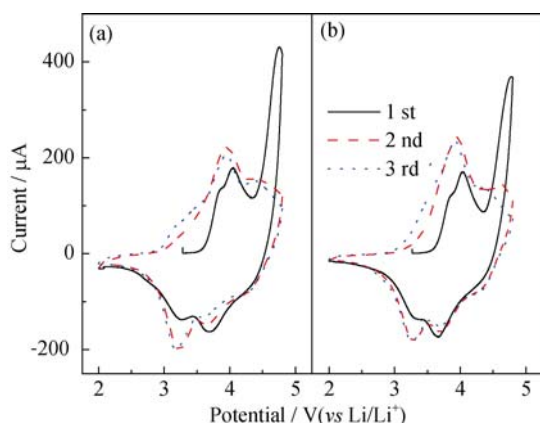


图 5 初始样品(a)和 4wt%  $\text{TiO}_2(\text{B})$  修饰样品(b)的循环伏安曲线(CV)

Fig. 5 Cyclic voltammograms of the as-prepared sample (a) and the sample modified with 4wt%  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (b) at scan rate of 0.1 mV/s

于修饰  $\text{TiO}_2(\text{B})$  后的电极而言, 体现  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  的阴极还原峰(3.3 V)的峰面积相对较弱, 这与修饰  $\text{TiO}_2(\text{B})$  样品有较高的循环稳定性有关。

### 2.4 恒流充放电分析

图 6 为  $\text{TiO}_2(\text{B})$  修饰前后电极样品的初次充放电曲线和不同循环周次的放电曲线(0.1 C 倍率)。如图所示, 在初次充电曲线中, 在 3.7~4.5 V 区间有一缓慢上升的电势区, 相对应于电极中  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Co}^{3+}$  逐渐氧化过程, 这与循环伏安曲线中出现两个氧化峰的现象相一致。同时, 在 4.5~4.8 V 区间有一较长的电位平台, 对应于循环伏安曲线中在 4.7 V 附近出现较大的氧化峰, 体现了在充电过程中富锂层状氧化物中过量锂从过渡金属层的脱出和氧原子以一定比例从晶格中不可逆地脱出<sup>[32]</sup>或形成氧空位<sup>[33]</sup>。在过渡金属占据产生的空位后, 在放电过程中锂离子不能全部嵌入到晶格中, 这就导致了首次不可逆容量损失, 也导致第二周充电过程中在 4.5 V 附近处电势平台的消失<sup>[33]</sup>。从图 6(b)可以看出, 修饰量 4wt% 的样品在 4.5 V 附近处电势平台较短, 表明  $\text{TiO}_2(\text{B})$  的修饰对氧空位的产生起到了一定抑制作用。当然, 无论修饰前后, 电极的中值电势随循环的进行均表现出不同程度的衰减, 这说明材料的体相结构仍然发生缓慢演变,  $\text{TiO}_2(\text{B})$  的修饰只是在一定程度上减缓了这种体相结构的演变。

图 7 为初始样品和不同  $\text{TiO}_2(\text{B})$  修饰量样品在 0.1C 倍率下的循环寿命曲线。初始样品的首周放电容量为 298.7 mAh/g, 库伦效率为 77.7%。修饰 4wt%  $\text{TiO}_2(\text{B})$  样品的首周放电容量略有降低, 为

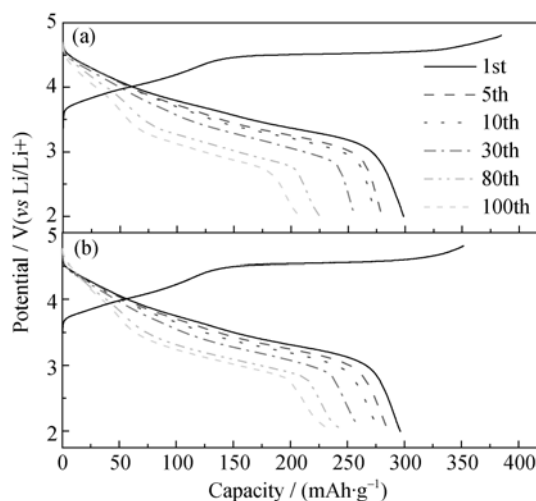


图 6 初始样品(a)和 4wt%  $\text{TiO}_2(\text{B})$  修饰样品(b)的初始充电曲线和不同循环周次的放电曲线(0.1 C 倍率下)

Fig. 6 Initial charge curves and subsequent discharge curves of the as-prepared sample (a) and the sample modified with 4wt%  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (b) at different cycles (0.1 C rate)

表 1 初始样品和不同  $\text{TiO}_2(\text{B})$  修饰样品的首周充放电数据  
Table. 1 Electrochemical data of  $\text{TiO}_2(\text{B})$ -modified samples in the first cycle (0.1C rate)

$\text{TiO}_2(\text{B})$ content	Initial charge capacity / ( $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Initial discharge capacity / ( $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Initial irreversible capacity loss / ( $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Initial coulombic efficiency	Capacity retention after 100 cycles
0	384.2	298.7	85.5	77.7%	69.5%
2wt%	347.7	286.5	61.2	82.4%	79.1%
4wt%	351.7	296.4	55.3	84.3%	80.2%
6wt%	333.6	263.6	70.1	79.0%	78.9%
8wt%	326.0	255.9	106.1	78.5%	78.0%

296.4  $\text{mAh/g}$ , 但其库伦效率提高到 84.3%, 且放电容量保持率由 69.5%(初始样品)提升到 80.2%(修饰 4wt% $\text{TiO}_2(\text{B})$ 样品)。其它修饰  $\text{TiO}_2(\text{B})$  样品的首周电化学性能数据和最优化的循环稳定性见表 1。从表 1 可以看出, 修饰  $\text{TiO}_2(\text{B})$  样品的首周库伦效率较初始样品均有不同程度的提高。其中,  $\text{TiO}_2(\text{B})$  修饰量为 4 wt% 时, 电极具有最大的首周放电容量、最高首周库伦效率和最优化的循环稳定性。

图 8 为初始样品和不同  $\text{TiO}_2(\text{B})$  修饰量样品在

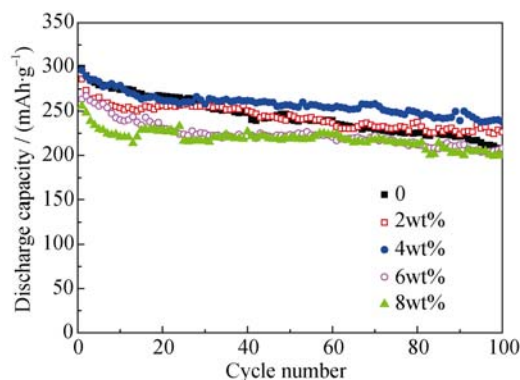


图 7 在 0.1C 倍率下, 初始样品和不同  $\text{TiO}_2(\text{B})$  修饰量样品的循环性能

Fig. 7 Cycle performance of the samples modified with different  $\text{TiO}_2(\text{B})$  contents at 0.1C rate

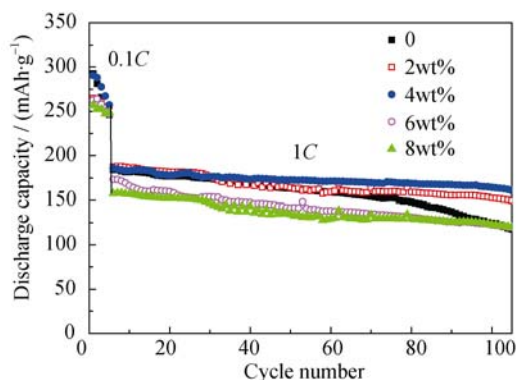


图 8 在 1C 倍率下, 初始样品和不同  $\text{TiO}_2(\text{B})$  修饰量样品的循环性能

Fig. 8 Cycle performance of the samples modified with different  $\text{TiO}_2(\text{B})$  contents at 1C rates

1C 倍率下的循环寿命曲线。首先在 0.1C 倍率下测试。研究结果显示, 初始样品在 1C 倍率下的放电容量过 5 周的充放电活化, 再在 1C 倍率下进行循环测试, 显示 4wt% 样品放电容量达 166.5  $\text{mAh/g}$ 。可见,  $\text{TiO}_2(\text{B})$  量为 184.0  $\text{mAh/g}$ , 100 周循环后电极的放电容量降为 117.4  $\text{mAh/g}$ , 电极容量保持率为 63.8%。相比较而言, 4wt%  $\text{TiO}_2(\text{B})$  修饰样品在 1C 倍率下的放电容量为 185.8  $\text{mAh/g}$ , 100 周循环后电极容量为 160.9  $\text{mAh/g}$ , 电极容量保持率为 86.6%。因此, 无论在低倍率(0.1C)和较高倍率(1C)下循环, 4wt%  $\text{TiO}_2(\text{B})$  修饰样品均表现出优良的循环稳定性。

图 9 为初始样品和不同  $\text{TiO}_2(\text{B})$  修饰量样品在不同电流密度下的倍率性能。在 2C 倍率下, 初始样品的放电容量为 119.6  $\text{mAh/g}$ , 而  $\text{TiO}_2(\text{B})$  修饰表面后样品的倍率性能有所改善。

### 3 结论

采用喷雾干燥法制备了富锂层状氧化物  $\text{Li}(\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.58}\text{Co}_{0.05})\text{O}_2$ , 并采用沉淀法在该氧化物表面修饰了  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , 探索了不同修饰量对富锂

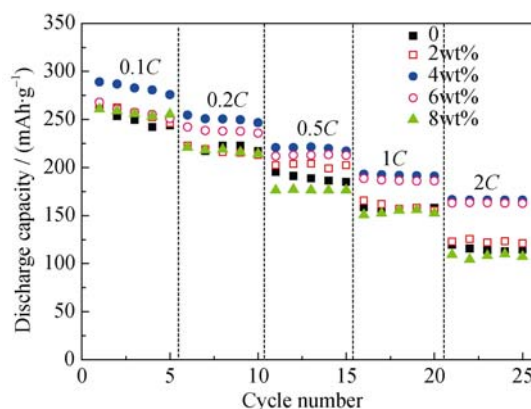


图 9 在不同电流密度下, 不同  $\text{TiO}_2(\text{B})$  修饰量样品的倍率性能

Fig. 9 Rate capability of and the samples modified with different  $\text{TiO}_2(\text{B})$  contents at varied rates

层状氧化物的热稳定性和电化学性能影响。结果显示, 修饰  $\text{TiO}_2(\text{B})$  后样品的热稳定性明显改善, 这主要归因于亚稳定态  $\text{TiO}_2(\text{B})$  在升温过程中能吸收热量向更稳定态  $\text{TiO}_2$  相转变以及  $\text{TiO}_2(\text{B})$  中的氧缺陷在高电势区与活性氧的相互作用。电化学测试表明, 修饰 4wt% $\text{TiO}_2(\text{B})$  样品具有最优化的电化学性能, 包括放电容量、首周库伦效率、高低倍率下的容量保持率和高倍率性能。因此,  $\text{TiO}_2(\text{B})$  作为表面修饰物可有效改善富锂层状氧化物的热稳定性和电化学性能。

## 参考文献:

- [1] LEE J S, TAI K S, CAO R, *et al.* Metal-air batteries with high energy density: Li-air versus Zn-air. *Adv. Energy Mater.*, 2011, **1**(1): 34–50.
- [2] GAO X P, YANG H X. Multi-electron reaction materials for high energy density batteries. *Energy Environ. Sci.*, 2010, **3**(2): 174–189.
- [3] ZHAO Y J, FENG H L, ZHAO C S, *et al.* Progress of research on the Li-rich cathode materials  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}/2\text{Mn}/2\dots$ ) for Li-ion batteries. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(7): 673–679.
- [4] LU Z, MACNEIL D D, DAHN J R. Layered cathode materials  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$  for lithium-ion batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2001, **4**(11): A191–A194.
- [5] NGALA J K, CHEMOVA N A, WHITTINGHAM M S, *et al.* The synthesis, characterization and electrochemical behavior of the layered  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  compound. *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**(2): 214–220.
- [6] WU Y, MANTHIRAM A. Effect of surface modifications on the layered solid solution cathodes  $(1-z)\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot z\text{Li}[\text{Mn}_{0.5y}\text{Ni}_{0.5y}\text{Co}_{0.5y}]\text{O}_2$ . *Solid State Ionics*, 2009, **180**(1): 50–56.
- [7] WANG Q Y, LIU J, MURUGAN A V, *et al.* High capacity double-layer surface modified  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  cathode with improved rate capability. *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**(10): 4965–4972.
- [8] ZHANG WEN-HUA, HE WEI, PEI FENG, *et al.* Improved electrochemical properties of  $\text{Al}^{3+}$ -doped  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  cathode for lithium ion batteries. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(11): 1261–1264.
- [9] JIAO L F, ZHANG M, YUAN H T, *et al.* Effect of Cr doping on the structural, electrochemical properties of  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2-x/2}\text{Mn}_{0.6-x/2}\text{Cr}_x]\text{O}_2$  ( $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ ) as cathode materials for lithium secondary batteries. *J. Power Sources*, 2007, **167**(1): 178–184.
- [10] ZHANG H Z, QIAO Q Q, LI G R, *et al.*  $\text{PO}_4^{3-}$  polyanion-doping for stabilizing Li-rich layered oxides as cathode materials for advanced lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**(20): 7454–7460.
- [11] POIZOT P, LARUELLE S, GRUGEON S, *et al.* Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries. *Nature*, 2000, **407**: 496–499.
- [12] ZHANG Qian, LIU Wei-Wei, FANG Guo-Qing, *et al.* Structural and electrochemical performances of  $\text{Li}_{1+2x}\text{Mn}_{0.3+3x}\text{Ni}_{0.3-3x}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_2$  synthesized by spray-dry method. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(06): 616–622.
- [13] ZHAO Y, ZHAO C, FENG H, *et al.* Enhanced electrochemical performance of  $\text{LiNi}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$  modified by manganese oxide coating for lithium-ion batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2011, **14**(1): A1.
- [14] WU F, LI N, SU Y, *et al.* Can surface modification be more effective to enhance the electrochemical performance of lithium rich materials? *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**: 1489–1497.
- [15] HE W, QIAN J F, AI X P. Improved electrochemical performances of nanocrystalline  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  cathode material for Li-ion batteries. *RSC Adv.*, 2012, **2**: 3423–3429.
- [16] MLADENOV M, STOYANOVA R, ZHECHEVA E, *et al.* Effect of Mg doping and MgO-surface modification on the cycling stability of  $\text{LiCoO}_2$  electrodes. *Electrochem. Commun.*, 2001, **3**(8): 410–416.
- [17] CHO M Y, ROH K C, PARK S M, *et al.* Effects of  $\text{CeO}_2$  coating uniformity on high temperature cycle life performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . *Mater. Lett.*, 2011, **65**: 2011–2014.
- [18] LI G R, FENG X, DING Y, *et al.*  $\text{AlF}_3$ -coated  $\text{Li}(\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.58})\text{O}_2$  as cathode material for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2012, **78**: 308–315.
- [19] WU Y, MURUGAN A V, MANTHIRAM A. Surface modification of high capacity layered  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  cathodes by  $\text{AlPO}_4$ . *J. Electrochem. Soc.*, 2008, **155**(10): A635–A641.
- [20] KAN S H, THACKERAY M M. Enhancing the rate capability of high capacity  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$  ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$ ) electrodes by Li-Ni- $\text{PO}_4$  treatment. *Electrochem. Commun.*, 2009, **11**(4): 748–751.
- [21] LEE S H, KOO B K, KIM J C, *et al.* Effect of  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$  coating on  $\text{Li}[\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.15}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$  cathode material for lithium rechargeable batteries. *J. Power Sources*, 2008, **184**(1): 276–283.
- [22] QIAO Q Q, ZHANG H Z, LI G R, *et al.* Surface modification of Li-rich layered  $\text{Li}(\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.58})\text{O}_2$  oxide with Li-Mn- $\text{PO}_4$  as the cathode for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**(17): 5262–5268.
- [23] ZHANG H Z, QIAO Q Q, LI G R, *et al.* Surface nitridation of Li-rich layered  $\text{Li}(\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.58})\text{O}_2$  oxide as cathode material for lithium-ion battery. *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**(26): 13104–13109.
- [24] ZHANG Z R, LI J, YANG Y. The effects of decomposition products of electrolytes on the thermal stability of bare and  $\text{TiO}_2$ -coated delithiated  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  cathode materials. *Electrochimica Acta*, 2006, **52**: 1442–1450.
- [25] ZHENG J M, LI J, ZHANG Z R, *et al.* The effects of  $\text{TiO}_2$  coating

- on the electrochemical performance of  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  cathode material for lithium-ion battery. *Solid State Ionics*, 2008, **179**(27-32): 1794–1799.
- [26] YIN S, FUJISHIRO Y, WU J H, *et al.* Synthesis and photocatalytic properties of fibrous titania by solvothermal reactions. *J. Mater. Process Tech.*, 2003, **137**: 45–48.
- [27] YANG D J, LIU H W, ZHENG Z F, *et al.* An efficient photocatalyst structure:  $\text{TiO}_2(\text{B})$  nanofibers with a shell of anatase nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**(49): 17885–17893.
- [28] JANOTTI A, VARLEY J B. Hybrid functional studies of the oxygen vacancy in  $\text{TiO}_2$ . *Phys. Rev.* 2010, **81**(8): 085212.
- [29] PAN X Y, YANG M Q. Defective  $\text{TiO}_2$  with oxygen vacancies: synthesis, properties and photocatalytic applications. *Nanoscale*, 2013, **5**: 3601–3614.
- [30] ZHANG Z R, LI J, YANG Y. The effects of decomposition products of electrolytes on the thermal stability of bare and  $\text{TiO}_2$ -coated delithiated  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  cathode materials. *Electrochimica Acta*, 2006, **52**(4): 1442–1450.
- [31] WANG J, YUAN G X, ZHANG M H, *et al.* The structure, morphology, and electrochemical properties of  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{4/6}\text{O}_{2.25+x/2}$  ( $0.1 \leq x \leq 0.7$ ) cathode materials. *Electrochimica Acta*, 2012, **66**: 61–66.
- [32] MACNEIL D D, LU Z, DAHN J R. Structure and electrochemistry of  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ ). *J. Electrochem. Soc.*, 2002, **149**(10): A1332–A1336.
- [33] ARMSTRONG A R, HOLZAPFEL M, NOVAK P, *et al.* Demonstrating oxygen loss and associated structural reorganization in the lithium battery cathode  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6})\text{O}_2$ . *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**: 8694–8698.