

# 双包覆层协同提升 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_2$ 三元材料电化学性能研究

李西安<sup>1,2</sup>, 张龙华<sup>1,2</sup>

(1. 河南省轨道交通智能安全工程技术研究中心, 河南 郑州 450018;  
2. 郑州铁路职业技术学院机车车辆学院, 河南 郑州 450052)

[摘要] 超高镍层状材料  $\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_2$  (简称 NCM92) 因其具有较高的能量密度和价格优势, 已成为锂离子电池重要的正极材料来源之一。然而, 由于该材料的界面不稳定和不可逆相变, 商业应用面临特别是在高截止电压下快速的容量衰落和严重的结构退化的问题。本研究设计了一种  $\text{ZrO}_2/\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  双包覆层改性超高镍单晶正极材料, 同时材料表面均匀掺杂有 Zr 元素, 通过双包覆层协同策略显著增强了正极的高压性能和结构稳定性。研究表明,  $\text{ZrO}_2/\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  双包覆层可以有效缓解超高镍正极材料 H2-H3 相变的不可逆性, 提高力学稳定性和界面稳定性, 同时表面 Zr 掺杂进入晶体结构中的 TM 层与 Li 位抑制 Li/Ni 混排并拓宽了晶格间距,  $\text{ZrO}_2/\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  双包覆层与 Zr 掺杂改性的材料 (NCM92-Zr) 展现出优异的电化学性能, 在 0.5 C (200 mA·g<sup>-1</sup>) 电流密度下, 2.75~4.4 V 电压范围内循环 150 圈后仍有 155.2 mA h g<sup>-1</sup> 的放电比容量, 容量保持率高达 75.5%。此研究为在高截止电压下超高镍正极的复杂机制和改进的结构稳定性提供了新的思路。

[关键词] 锂离子电池; 超高镍层状材料;  $\text{ZrO}_2/\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  双包覆层; 界面稳定性; 放电比容量

[中图分类号] TG132; TM912; TF82 [文献标志码] A

[文章编号] 1672-6103(2023)03-0116-08 DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.03.017

## 0 引言

锂离子电池 (LIB) 是便携式电子设备的常用的能源设备, 并越来越多地用于电动汽车和电网等领域。目前关于 LIB 性能改进的研究主要集中在正极材料上<sup>[1]</sup>。随着对能量需求的不断增加, 常规的锂过渡金属氧化物 (如  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  等) 的能量密度不能满足电动汽车的需要, 迫切需要更高放电比容量的正极材料取代这些传统材料<sup>[2-3]</sup>。超高镍层状氧化物  $\text{LiNi}_x$

$\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  ( $x \geq 0.92$ ) 因其能量密度高、倍率性能好、环境污染少等优点, 被认为是动力汽车理想的电极材料<sup>[4]</sup>。然而, 与许多层状正极材料相似,  $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.04}\text{O}_2$  (以下简称 NCM92) 在循环过程中会发生从层状结构到岩盐相结构的变化, 导致电化学性能衰退。在反复充放电过程中, 正极颗粒会发生裂纹, 特别是高截止电压下, 造成活性物质的损耗<sup>[5]</sup>。

对于高镍正极材料, 其容量随 Ni 含量和截止电压的增加而增大。为了提高富镍 NCM 电池的能量密度, 提高截止电压是一种有效的方法<sup>[6]</sup>。而循环过程中层状结构向尖晶石/岩盐相的结构演化以及 Li/Ni 离子混排引起的热力学不稳定性严重限制了其高压稳定性。各学者为了抑制正极材料阳离子混排以及相转变的过程, 研究了多种改性方法, 如表面涂层、阳离子/阴离子掺杂、单晶结构甚至浓度梯度掺杂等<sup>[7-9]</sup>。亚微米级的单晶颗粒比表面积小, 表面光滑。由于颗粒尺寸较小, 内应力容易释放, 可有效避免颗粒可能发生的机

[收稿日期] 2023-01-15

[第一作者] 李西安 (1989—), 男, 河南郑州人, 硕士, 工程师, 主要从事轨道交通新能源材料研究。

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目 (52175123); 河南省 2023 年职业院校省级骨干教师资助项目; 郑州铁路职业技术学院 2021 年青年骨干教师培养计划项目; 郑州铁路职业技术学院科研项目 (2023KY020)。

[引用格式] 李西安, 张龙华. 双包覆层协同提升  $\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_2$  三元材料电化学性能研究[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(3): 116-123.

械开裂,单晶材料的高比表面积意味着电极/电解质界面发生严重的副反应,导致库伦效率低,Ni在有机电解质中的溶解率高<sup>[10]</sup>。

表面改性、体相掺杂是解决这些缺点的典型方法,常见的包覆材料有金属氧化物(TiO<sub>2</sub>)<sup>[11]</sup>,磷酸盐(Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-AlPO<sub>4</sub>-Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sup>[12]</sup>,Li<sub>1.4</sub>Al<sub>0.4</sub>Ti<sub>1.6</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>[13]</sup>等,掺杂元素包括Fe<sup>3+</sup><sup>[14]</sup>、F<sup>-</sup><sup>[15]</sup>等不同阳离子或阴离子,但是单一的改性方法并不能同时解决层状结构向尖晶石/岩盐相的结构演化以及阳离子混排现象。包覆同时表面微量掺杂不仅可以抑制副反应的发生,还可以扩宽材料的晶格间距,很好地解决上述

缺点,选择合适包覆物质和掺杂元素尤为重要。

本研究提出双包覆层策略,采用液相包覆和高温固相烧结的方法,即在高镍材料NCM92上合成ZrO<sub>2</sub>/Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>双包覆层,且表面存在微量的Zr<sup>4+</sup>掺杂,并且通过X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(HRTEM)等手段表征产物的结构与性能。

## 1 试验部分

### 1.1 试验原料

试验用主要原料的成分及供应商见表1。

表1 主要试验原料

Table 1 Main experimental materials

原料名称	化学式	纯度	制造供应商
前驱体	Ni <sub>0.92</sub> Mn <sub>0.05</sub> Co <sub>0.05</sub> (OH) <sub>2</sub>	工业级	天津市大茂化学试剂厂
硝酸锆	Zr(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	99.95%	天津市大茂化学试剂厂
氢氧化锂	LiOH·H <sub>2</sub> O	电池级	株洲高远电池材料有限公司
无水乙醇	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	99.5%	Aladdin
乙炔黑	C	电池级	株洲高远电池材料有限公司
电解液	LiPF <sub>6</sub>	电池级	Aladdin
负极	Li	电池级	Aladdin
隔膜	2400	电池级	Aladdin
Al箔	Al	电池级	Aladdin
N-2-甲基吡咯烷酮	NMP	99.9%	Aladdin
聚偏氟乙烯	PVDF	电池级	Aladdin

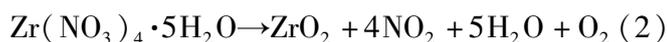
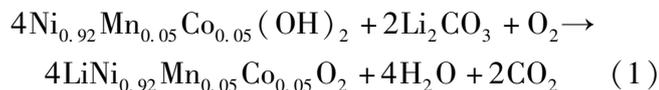
### 1.2 试验方法与步骤

1) NCM92材料的制备。将商业化的前驱体材料Ni<sub>0.92</sub>Mn<sub>0.05</sub>Co<sub>0.05</sub>(OH)<sub>2</sub>与Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(物质的量比为Ni<sub>0.92</sub>Mn<sub>0.05</sub>Co<sub>0.05</sub>(OH)<sub>2</sub>:Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(LiOH·H<sub>2</sub>O作为助溶剂)=2:1.05)放入玛瑙研钵充分研磨60 min;然后,将混合物在氧气气氛下500℃烧结12 h,再在850℃煅烧24 h,研磨并通过400目<sup>①</sup>筛,得到最终产物(NCM92)。

2) NCM92-ZrO<sub>2</sub>/Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>掺杂样的制备。将NCM92样品均匀地溶入到无水乙醇中,磁力搅拌30 min;再分别将0.5%、1.0%和1.5%的质量分数的Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O添加到NCM92溶液中,磁力搅拌30 min直至材料完全溶解,随后在水浴锅中加热(85℃)搅拌,直至酒精完全挥发;将混合物在650℃下烧结24 h,得到最终产物NCM92-Zr,添加0.5%、1.0%和1.5%Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O的制备样品分别记为NCM92-Zr1、NCM92-Zr2和NCM92-Zr3。

### 1.3 合成机理

用高温固相烧结的方法合成正极材料,Ni<sub>0.92</sub>Mn<sub>0.05</sub>Co<sub>0.05</sub>(OH)<sub>2</sub>与Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>反应生成NCM92,反应方程式见式(1);Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O在氧气气氛下受热分解生成ZrO<sub>2</sub>,反应方程式见式(2),同时ZrO<sub>2</sub>与NCM92表面的残锂(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)反应生成Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>,反应方程式见式(3)。



### 1.4 样品表征与测试

1) 样品表征。利用X射线衍射(XRD, D8 Advance, Bruker, Germany)表征NCM92对比样与NCM92-ZrO<sub>2</sub>/Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>掺杂样的晶体结构;利用场发射扫描电子显微镜(SEM, JSM-7500 F, JEOL,

① 400目相当于粒径0.038 mm。

日本)和高分辨透射电子显微镜(HR-TEM, JEM-2100 F, JEOL, 日本)表征颗粒的形貌、微观结构。

2) 电化学性能测试。正极材料作为活性物质,按照 NCM92 (或 NCM92-ZrO<sub>2</sub>/Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>):导电剂(Super P):粘结剂(PVDF) = 8:1:1 比例混合,加入适量的 NMP 溶剂混合均匀后,将浆料涂抹在集流体(铝箔)上制成正极极片,组装 CR-2032 型扣式电池。采用蓝电系统(CT2001A, 中国)分析扣式电池在 2.75~4.4 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 电压范围内的循环性能。电化学阻抗谱(EIS)在电化学工作站(CHI660E, 中国)中进行,研究材料的阻抗与扩散系数。

## 2 结果与分析

### 2.1 材料形貌及物相表征

样品的 XRD 谱图如图 1 所示。图 1(a)中,样品中均有典型的空间基团为 R $\bar{3}m$ (JCPDS, No. 87-1560)的  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> 层状结构,未观察到任何额外的 ZrO<sub>2</sub>/Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 峰,这可能由于包覆材料含量较小。此外, ZrO<sub>2</sub>/Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 双包覆层未改变 NCM92 的晶体结构,特别是 2 对(006)/(012)和(018)/(110)衍射峰的清晰分裂表明样品的六方结构是有序的(图 1(b)和 1(c))<sup>[16]</sup>。相比于 NCM92 本体样品, ZrO<sub>2</sub>/Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 双包覆层修饰的改性样品的(003)峰略微左移(图 1(d)),这表明表面 Zr 掺杂进入晶体结构中

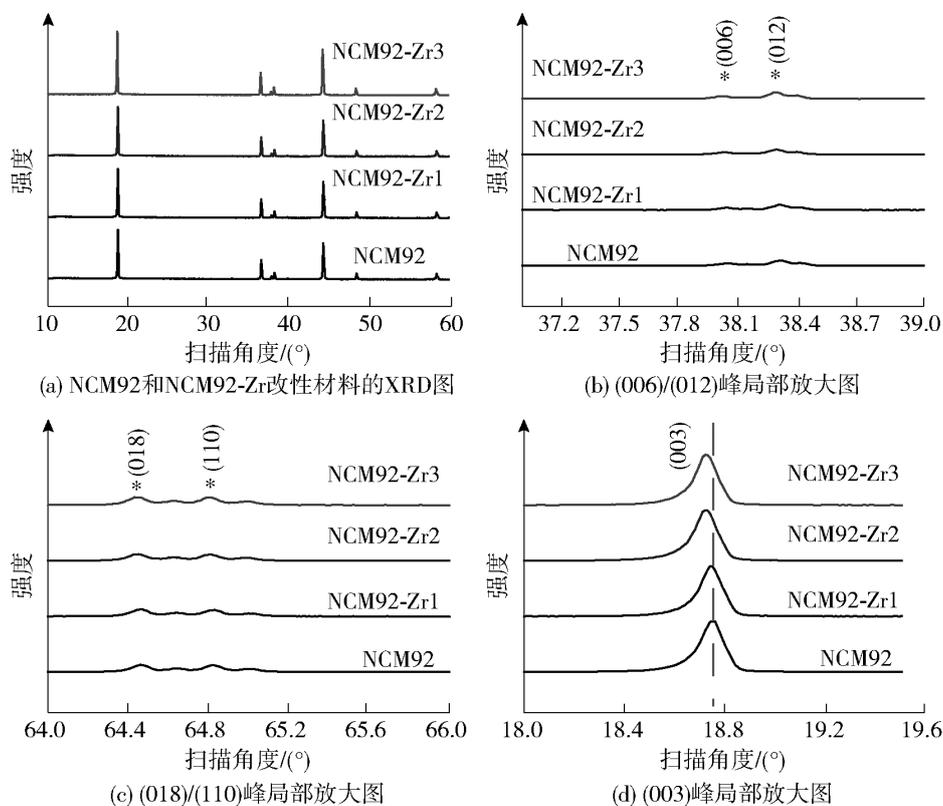


图 1 样品 X 射线衍射谱

Fig. 1 X-ray diffraction spectrums of the samples

的 TM 层与 Li 位,并扩宽了晶格间距<sup>[17]</sup>。

对 NCM92 对比样和 NCM92-Zr<sub>2</sub> 掺杂样的 XRD 数据进行精修与分析,结果见表 2。NCM92-Zr<sub>2</sub> 的 Li 层中 Li/Ni 离子混合程度的(003)/(104) 峰强度比原始 NCM92 本体略微增加,NCM92-Zr<sub>2</sub> 可达 1.53,当(003)/(104) 峰强度比大于 1.2 时,材料的 Li/Ni 混合程度较低,内部结构完整。在高温固相烧结的过程中, ZrO<sub>2</sub> 与材料表面的残锂发生反应生成了 Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>,同时微量 Zr<sup>4+</sup> 引入到材料的晶格

中,两者的协同作用有效降低了材料表面的 Li/Ni 混合程度。

表 2 NCM92 和 NCM92-Zr<sub>2</sub> 改性材料的精修结果  
Table 2 Rietveld refinement results of NCM92 and NCM92-Zr<sub>2</sub> modified material

样品	a/Å	c/Å	c/a	V/Å <sup>3</sup>	Ni <sup>2+</sup> /Li <sup>+</sup> 混排/%
NCM92	2.879 5	14.285 2	4.96	102.741	1.08
NCM92-Zr <sub>2</sub>	2.878 8	14.283 3	4.96	102.805	1.53

NCM92 本体和 NCM92-Zr2 改性材料的 SEM 如图 2(a) 与 2(b) 所示。2 种样品均由平均粒径为 3 ~ 5  $\mu\text{m}$  的单晶颗粒组成, 表面光滑, 无明显差别, 证明  $\text{ZrO}_2/\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  双包覆层对 NCM92 颗粒的整体微观形貌和尺寸没有明显影响。为了进一步确认涂层的组织和微观形貌, 对  $\text{ZrO}_2/\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  改性的 NCM92 和样品进行了 HR-TEM 分析, 如图 2(c) 与图 2(d) 所示。在 NCM92-Zr2 表面可观察到一层厚度约为 5 ~ 10 nm

的双包覆层, 可以清晰的看出包覆层与 NCM92 正极的存在分界。通过 FFT 转换可以看出内部为标准的层状结构, 对应 NCM92 的 (101) 晶面, 相应的晶格距离为 0.206 nm (图 2(e)、图 2(f)), 同时表面的晶格间距分别为 0.284 nm 和 0.335 nm, 对应于  $\text{ZrO}_2$  的 (111) 面和  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  的 (021) 晶面 (图 2(g)、图 2(h)), 结果表明, 通过本试验合成的双包覆层可以均匀包覆在正极材料的表面<sup>[18]</sup>。

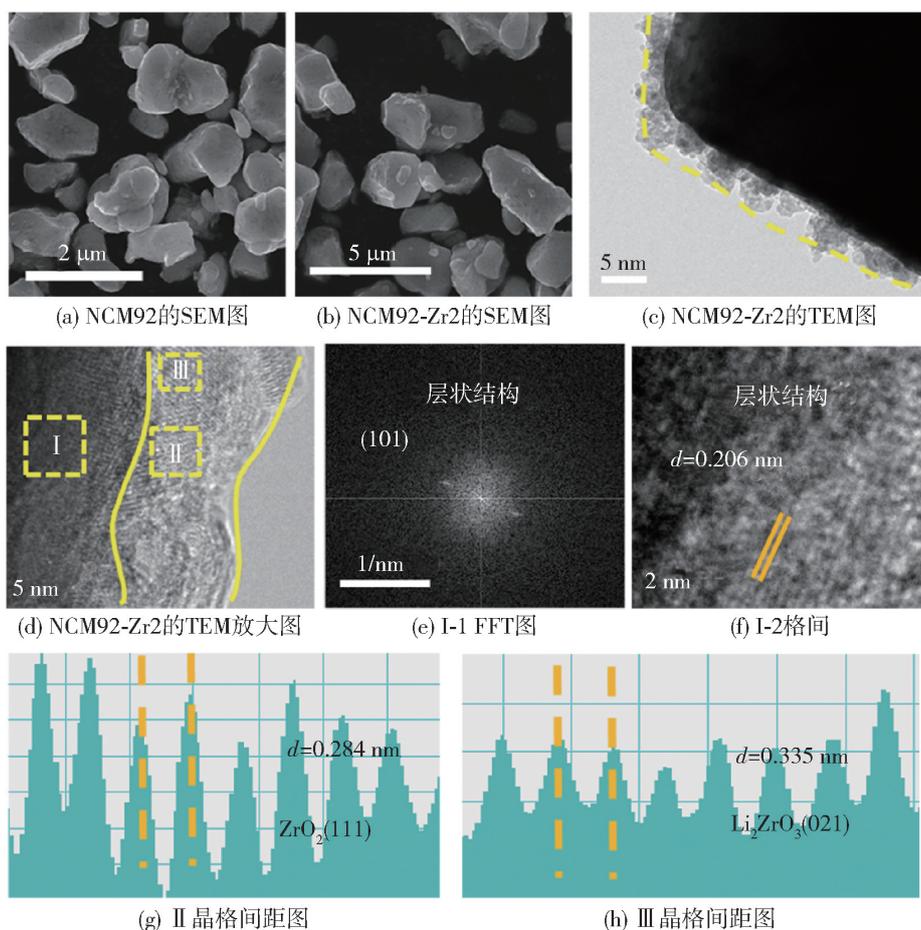


图 2 NCM92 和 NCM92-Zr2 样品的 SEM 图、TEM 图

Fig. 2 SEM and TEM images of NCM92 and NCM92-Zr2

## 2.2 电化学性能测试

NCM92 正极材料在长期循环后, 特别是在高电压范围内, 通常会出现严重的容量衰减, 这主要是由于严重的层状结构衰退、副反应和裂纹产生造成的。为了验证  $\text{ZrO}_2/\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  双包覆层对 NCM92 颗粒独特的电化学优势, 对 NCM92 和 NCM92- $\text{ZrO}_2/\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  在扣式电池 (与  $\text{Li}/\text{Li}^+$  相比) 中的电化学性能进行了评估, 如图 3 所示。图 3(a) 比较了 NCM92 和 NCM92- $\text{ZrO}_2/\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  在 0.1C (1C 设为  $200\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 活化 4 个循环后, 在 0.5C 下循环 200 圈的电化学曲线。NCM92 和 NCM92-Zr1、NCM92-Zr2 和 NCM92-Zr3

材料的初始放电容量分别为 223.8、223.5、223.1 和  $223.3\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。然而, NCM92 与 NCM92- $\text{ZrO}_2/\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  相比, 经历了严重的电压极化和容量衰减, 在 2.75 ~ 4.4 V 电压窗口内经过 150 圈循环后, NCM92 容量仅为  $91.5\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  (保留率仅为 47.7%), 而 NCM92- $\text{ZrO}_2/\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  样品电化学稳定性较好, NCM92-Zr1、NCM92-Zr2 和 NCM92-Zr3 材料 150 圈后的放电容量分别为 122.2、155.2 和  $94.2\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。其中 NCM92-Zr2 表现出最优的电化学性能, 容量保持率为 75.5% (图 3(c) 和图 3(d))。同时 NCM92-Zr2 具有的能量密度 ( $582.4\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 远高于

NCM92 的  $330.5 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$  (图 3(b))。结果表明,较厚的包覆层不利于长循环过程中锂离子的扩散,而

较薄的包覆层不能很好抑制副反应的发生,因此后续试验选择 1.0% Zr 为最适宜的包覆层掺杂含量。

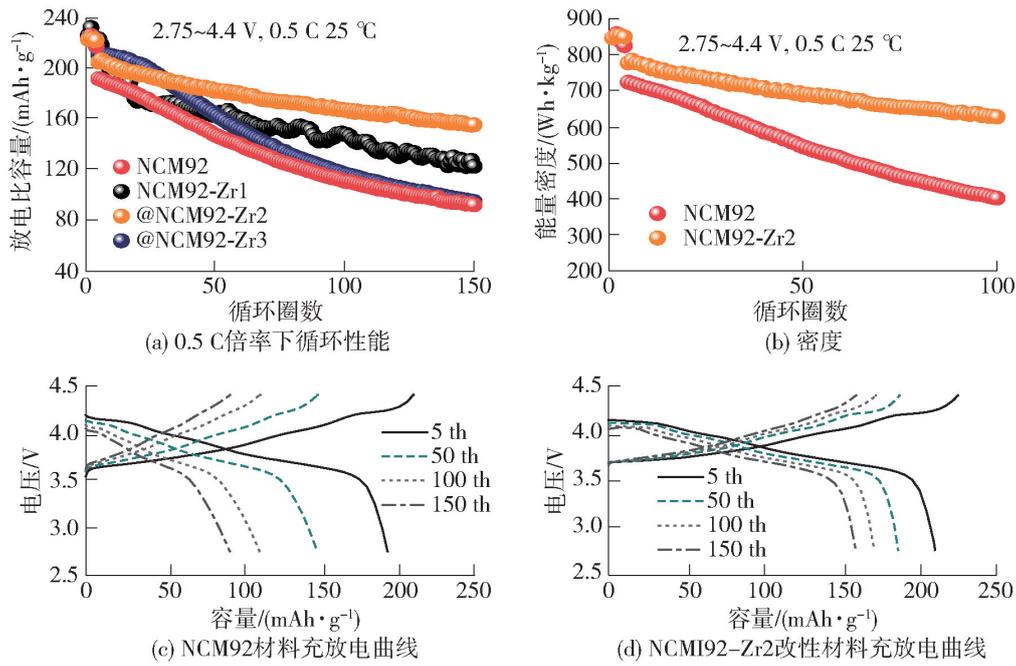


图 3 在 2.75 ~ 4.4 V 电压范围内 NCM92 和 NCM92-Zr 的性能

Fig. 3 Cycle performance of NCM92 and NCM92-Zr at 0.5 C in the voltage range of 2.75 ~ 4.4 V

为了显示正极在充放电过程中的结构变化,对 NCM92 和 NCM92-Zr2 放电曲线进行微分,得到微分容量曲线( $dQ/dV$ ),结果如图 4 所示。

在 NCM92 中, H2 - H3 相变的氧化还原峰逐渐向较低电压移动,并在 150 圈循环后几乎消失。氧化还原反应的峰值位置逐渐偏移,强度逐渐降低,表明结构降解和界面副反应的积累,导致容量衰退

(图 4(a))。相比之下, NCM92-Zr2 的位移和强度衰落被显著抑制,表明  $\text{ZrO}_2/\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  涂层增强了结构/界面稳定性(图 4(b))<sup>[10]</sup>。界面阻抗对锂离子的扩散具有较大的影响,被认为是导致电极失效的重要因素。使用电化学阻抗谱(EIS)对本体 NCM92 和 NCM92-Zr2 材料进行动力学分析。图 4(c) 和 4(d) 显示了 150 圈循环后电极和相应等效电路的

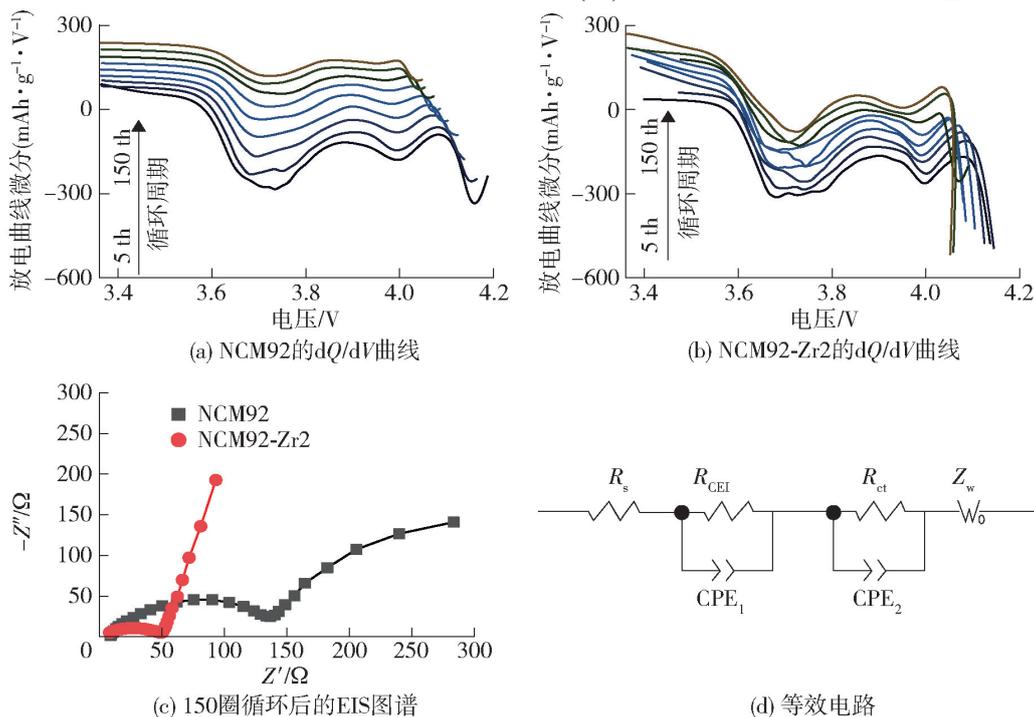


图 4  $dQ/dV$  曲线和 EIS 图谱

Fig. 4  $dQ/dV$  curves and EIS diagram

Nyquist图。半圆与循环后的复合电阻  $R_{\text{er}}$  (式(4)) 有关, 下面的斜率线与 Warburg ( $Z_w$ ) 有关<sup>[19]</sup>。NCM92 高频区域出现了的半圆明显大于 NCM92-Zr2, 相应的复合电阻  $R_{\text{er}}$  为  $135 \Omega$ , 而 NCM92-Zr2 的  $R_{\text{er}}$  值仅为  $50 \Omega$ ,  $\text{ZrO}_2/\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  双包覆层可以更好防止循环过程中电阻的增大, 稳定材料的晶体结构。

相应的扩散系数 (按式(5)计算) 见表3。

$$R_{\text{er}} = \text{电荷转移阻抗}(R_{\text{ct}}) + \text{膜电阻}(R_{\text{SEI}}) \quad (4)$$

$$D_{\text{Li}^+} = R^2 T^2 / (2A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2) \quad (5)$$

表3 NCM92 和 NCM92-Zr2 改性材料 EIS 拟合数据

Table 3 EIS fitting data of NCM92 and NCM92-Zr2 modified material

样品	循环	$R_{\text{ct}} + R_{\text{SEI}}/\Omega$	$D_{\text{Li}^+}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
NCM92	150 圈循环后	135	$4.21 \times 10^{-15}$
NCM92-Zr2	150 圈循环后	50	$7.85 \times 10^{-14}$

NCM92-Zr2 的  $\text{Li}^+$  离子扩散系数明显高于 NCM92,  $\text{ZrO}_2/\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  双包覆层改善 NCM92 的  $\text{Li}^+$  离子传输速率其主要原因为:  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  具有快速的离子导电性, 可以加速界面处的  $\text{Li}^+$  离子快速嵌入/脱嵌; 同时表面掺杂  $\text{Zr}^{4+}$  扩宽了晶格间距, 有利于  $\text{Li}^+$  离子在晶格内部的快速迁移, 从而达到相应的传输效果<sup>[20]</sup>。

### 2.3 循环后材料表征

HRTEM 和快速傅里叶变换 (FFT) 揭示 NCM92 与 Zr@NCM92 材料局部结构变化。在长循环过程中, 由于不可逆的结构相变和副反应的发生导致过渡金属离子向锂层迁移, 使材料从层状相到尖晶石相最后到岩盐相的结构衰变。随着电解质的氧化分解, 氢氟酸 (HF) 等有害物质会侵蚀 TM, 引起离子混合 (不稳定的  $\text{Ni}^{4+}$  产生的  $\text{Ni}^{2+}$  离子占据 Li 位), 进一步加速相变和界面不稳定, 最终破坏 NCM 的长周期寿命。如图 5(a)、图 5(b) 所示, NCM92 正极表面有一层厚而不均匀的岩盐相层 ( $\approx 30 \text{ nm}$ ), 通过 FFT

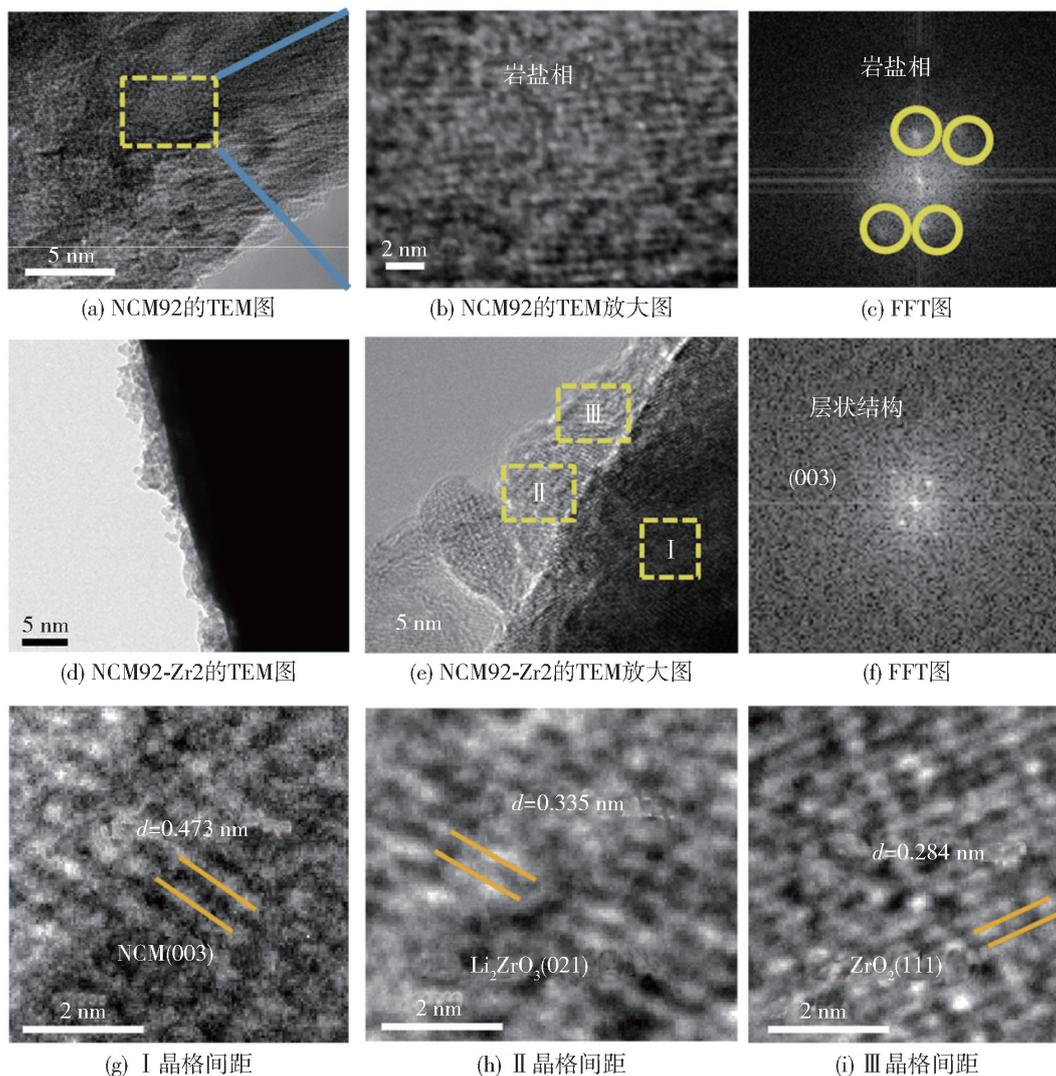


图5 在 2.75 ~ 4.4 V 电压范围内, 循环 150 圈后 NCM92 和 NCM92-Zr2 的 TEM 图

Fig. 5 TEM image of NCM92 and NCM92-Zr2 after 150 cycles in the voltage range of 2.75 ~ 4.4 V

图谱显示典型的  $Fm \bar{3} m$  岩盐相结构图 5(c)。这些结果表明电极材料遭受严重的结构退化<sup>[21]</sup>。然而  $ZrO_2/Li_2ZrO_3$  双包覆层修饰的 1%  $Zr@NCM92$  材料保持了良好的晶体结构, 包覆层明显(图 5(d)、图 5(e)), 材料内部为典型的  $R \bar{3} m$  层状结构, 对应 NCM92 的(003)晶面(图 5(f)), 晶面间距为 0.473 nm(图 5(g)); 颗粒表面有  $ZrO_2/Li_2ZrO_3$  形成的致密双包覆层, 相应的晶格间距分别为 0.335 nm(图 5(h)) 和 0.284 nm(图 5(i)), 对应于  $Li_2ZrO_3$  的(021)晶面和  $ZrO_2$  的(111)晶面。图中显示材料保持良好的结构, 其也是  $ZrO_2/Li_2ZrO_3$  双包覆层修饰正极材料的独特优势, 防止了副反应的发生并提供了快速的离子通道, 有利于材料长周期的循环稳定性。

### 3 结论

试验以单晶  $LiNi_{0.92}Co_{0.04}Mn_{0.04}O_2$  与  $Zr(NO_3)_4$  为主要原料, 经液相包覆和高温固相烧结合成了  $ZrO_2/Li_2ZrO_3$  致密的双包覆层修饰的正极材料 NCM92- $ZrO_2/Li_2ZrO_3$ 。与 NCM92 相比, NCM92- $ZrO_2/Li_2ZrO_3$  具有优异的电化学性能。NCM92- $ZrO_2/Li_2ZrO_3$  在 2.75~4.4 V 电压范围内 0.1 C 下的初始放电容量为  $223.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 在 0.5 C 下循环 150 圈后容量保持率为 75.5%。一方面  $ZrO_2/Li_2ZrO_3$  致密的双包覆层抑制了电极与电解质之间的副反应; 防止了长循环过程中 HF 的侵蚀, 稳定了材料的晶体结构; 另一方面,  $Li_2ZrO_3$  在生成的过程中, 消耗了 NCM92 表面的残锂, 降低了 Ni/Li 离子的混合, 保持了结构的稳定性。同时  $Li_2ZrO_3$  具有快速的离子导电性, 加速了界面处的 Li 离子的快速传输;  $Zr^{4+}$  掺杂在材料表面的晶体结构中进一步抑制 Li/Ni 混排并拓宽了晶格间距。研究加强了对 Zr 改性富镍氧化物正极的认识, 并为进一步改进最先进的锂离子电池正极材料提供了思路。

#### [参考文献]

- [1] YAN Pengfei, ZHENG Jianming, LIU Jian, et al. Tailoring grain boundary structures and chemistry of Ni-rich layered cathodes for enhanced cycle stability of lithium-ion batteries[J]. *Nature Energy*, 2018, 370(6522): 600-605.
- [2] YAO Liu, LI Yanpei, GAO Xingpeng, et al. Microstructure boosting the cycling stability of  $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$  cathode through Zr-based dual modification[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 36: 179-185.
- [3] YANG Xuerui, WANG Chuanwei, YAN Pengfei, et al. Pushing lithium cobalt oxides to 4.7 V by lattice-matched interfacial engineering[J]. *Advanced Energy Materials* 2022, 2200197.
- [4] KIM U H, PARK N Y, PARK G T, et al. High-energy W-Doped  $Li[Ni_{0.95}Co_{0.04}Al_{0.01}]O_2$  cathodes for next-generation electric vehicles[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 33: 399-407.
- [5] YANG X, TANG Y, QU Y, et al. Bifunctional nano- $ZrO_2$  modification of  $LiNi_{0.92}Co_{0.08}O_2$  cathode enabling high-energy density lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 438: 226978.1-226978.9.
- [6] SUN H H, MANTHIRAM A. Impact of microcrack generation and surface degradation on a nickel-rich layered  $Li[Ni_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}]O_2$  cathode for lithium-ion batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(19): 8486-8493.
- [7] FAN X M, HUANG Y D, WEI H X, et al. Surface modification engineering enabling 4.6 V single-crystalline ni-rich cathode with superior long-term cyclability[J]. *Advanced Functional Materials* 2022, 32(6): 2109421.
- [8] KIM U H, PARK J H, AISHOVA A, et al. Microstructure engineered Ni-rich layered cathode for electric vehicle batteries[J]. *Advanced Energy Materials* 2021, 11(25): 2100884.
- [9] RYU H H, PARK K J, YOON C S, et al. Capacity fading of Ni-rich  $Li[Ni_xCo_yMn_{1-x-y}]O_2$  ( $0.6 \leq x \leq 0.95$ ) cathodes for high-energy-density lithium-ion batteries: bulk or surface degradation[J]. *Chemistry of Materials* 2018, 30(3): 1155-1163.
- [10] HAN Y, HENG S, WANG Y, et al. Anchoring interfacial nickel cations on single-crystal  $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$  cathode surface via controllable electron transfer[J]. *ACS Energy Letters* 2020, 5(7): 2421-2433.
- [11] YOU L, WEN Y, LI G, et al. Nano- $TiO_2$  coated single-crystal  $LiNi_{0.65}Co_{0.15}Mn_{0.2}O_2$  for lithium-ion batteries with a stable structure and excellent cycling performance at a high cut-off voltage[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(10): 5631-5641.
- [12] FENG Z, RAJAGOPALAN R, SUN D, et al. In-situ formation of hybrid  $Li_3PO_4$ - $AlPO_4$ - $Al(PO_3)_3$  coating layer on  $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$  cathode with enhanced electrochemical properties for lithium-ion battery[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 382:122959.
- [13] LAI X, HU G, PENG Z, et al. Surface structure decoration of high capacity  $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$  cathode by mixed conductive coating of  $Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$  and polyaniline for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources* 2019, 431: 144-152.
- [14] ZHA G, HU W, AGARWAL S, et al. High performance layered  $LiNi_{0.8}Co_{0.07}Fe_{0.03}Mn_{0.1}O_2$  cathode materials for Li-ion battery[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 409: 128343.
- [15] KIM H, KIM S B, PARK D H, et al. Fluorine-doped  $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$  cathode for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Energies*, 2020, 13(18): 4808.
- [16] LIU Y, TANG L B, WEI H X, et al. Enhancement on structural stability of Ni-rich cathode materials by in-situ fabricating dual-

- modified layer for lithium-ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2019, 65: 104043.
- [17] PARK K, HAM D J, PARK S Y, et al. High-Ni cathode material improved with Zr for stable cycling of Li-ion rechargeable batteries[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(45): 26756 – 26764.
- [18] SONG X, LIU G, YUE H, et al. A novel low-cobalt long-life  $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.03}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$  cathode material for lithium ion batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 407: 126301.
- [19] YU H, ZHU H, YANG Z, et al. Bulk Mg-doping and surface polypyrrole-coating enable high-rate and long-life for Ni-rich layered cathodes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 412: 128625.
- [20] XIE Q, LI W, MANTHIRAM A A. Mg-doped high-nickel layered oxide cathode enabling safer, high-energy-density li-ion batteries [J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(3): 938 – 946.
- [21] QU X, HUANG H, WAN T, et al. An integrated surface coating strategy to enhance the electrochemical performance of nickel-rich layered cathodes[J]. *Nano Energy*, 2022, 91, 106665.

## Study on enhancing the electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_2$ ternary material by double coating

LI Xi'an<sup>1,2</sup>, ZHANG Longhua<sup>1,2</sup>

(1. Henan Intelligent Safety Engineering Research Center for Rail Transit, Zhengzhou 450018, China;

2. Locomotive Vehicle Department, Zhengzhou Railway Vocational Technical College, Zhengzhou 450052, China)

**Abstract:** Ultra-high nickel layered material  $\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_2$  ( Abbr. NCM92 ) has become one of the important cathode sources for lithium-ion batteries due to its high energy density and price advantages. However, a key challenge for commercial applications is rapid capacity fading and severe structural degradation, especially at high cut-off voltages, resulting from interface instability and irreversible phase transitions. In this study, a  $\text{ZrO}_2/\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  double coating modified ultra-high nickel single crystal cathode material was designed, and the surface of the material was uniformly doped with Zr element, which significantly enhanced the high cut-off voltages performance and structural stability of the cathode electrode through the synergic strategy of double coating. The results show that the  $\text{ZrO}_2/\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  double coating can effectively alleviate the irreversibility of H2 – H3 phase transition of the ultra-high nickel cathode material, improve the mechanical stability and interface stability. At the same time, the TM layer and Li site of the surface Zr doping into the crystal structure inhibit the Li/Ni mixing and widen the lattice spacing. As expected,  $\text{ZrO}_2/\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  double-coated with Zr-doped modified materials ( NCM92–Zr ) demonstrated excellent electrochemical properties at 0.5 C (  $200\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  ) current densities, after 150 cycles in the voltage range of 2.75 ~ 4.4 V, the discharge specific capacity of  $155.2\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  remains, and the capacity retention is 75.5%. The study provides new insights into the complex mechanisms and improved structural stability of ultra-high nickel cathode at high cut-off voltages.

**Key words:** lithium ion battery; ultra-high nickel layered material;  $\text{ZrO}_2/\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  double coating; interface stability; discharge specific capacity