



纳米 CuO 表面包覆对 $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{0.87}\text{O}_2$ 正极材料电化学性能的影响

袁 好, 王先友, 胡 亮, 杨秀康, 舒洪波

(湘潭大学 化学学院 环境友好化学与应用教育部重点实验室,
电化学能源储存与转换湖南省重点实验室, 湘潭 411105)

摘 要: 为了提高球形 $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{0.87}\text{O}_2$ 正极材料的电化学性能, 通过非均匀成核法在材料颗粒表面包覆一层纳米 CuO; 采用 XRD、SEM、TEM 和充放电测试仪对所包覆材料进行测试与表征。结果表明: 适量的 CuO 包覆可有效地提高 $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{0.87}\text{O}_2$ 正极材料的电化学性能; 当 CuO 包覆量为 2%(质量分数)时, 材料的电化学性能最佳。在 0.1C、2.0~4.6 V 充放电条件下, 其首次放电容量为 213.7 mA·h/g, 首次库仑效率可达 86.9%。此外, 该材料在 0.5C 倍率下循环 100 次后其放电比容量仍为 169.5 mA·h/g, 容量保持率为 79.3%; 而未经包覆的 $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{0.87}\text{O}_2$ 在相同循环条件下, 容量保持率仅为 65.5%。

关键词: 锂离子电池; 富锂正极材料; 氧化铜表面包覆; 电化学性能

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

随着便携式电子产品和清洁能源汽车的快速发展, 对锂离子电池的性能提出了更高的要求^[1-5]。然而, 目前锂离子电池的能量密度、安全性能以及成本问题仍然制约其进一步发展。正极材料是决定锂离子电池综合性能的关键因素之一。传统商业化的正极材料, 如层状 LiCoO_2 、尖晶石 Li_2MnO_4 以及橄榄石 LiFePO_4 , 均存在放电比容量低($<200 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$)、能量密度不足等缺点, 已无法满足电动汽车等领域对电池性能的高要求。因此, 开发高能量密度正极材料成为锂离子电池领域的研究重点。

层状富锂正极材料, $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ 等), 由于其高放电比容量($>200 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$)和低成本等优点而备受关注^[6-11]。然而, 由于充放电机制的特殊性和结构上的复杂性, 层状富锂正极材料表现出较大首次不可逆容量损失、高电压下容量与电压衰减快和倍率性能欠佳等缺点, 减缓了其实际商业化步伐。近些年来, 人们通过掺杂、制备特殊形貌、不同晶型复合等方法, 在一定程度上改善了富锂正极材料的电化学性能。MA 等^[12]通过 Mo 进行部分或者全部掺杂, 形成 Li_2MoO_3 基富锂正极材料, 有效改善电压衰退等问题; ZHANG 等^[13]制备了一种一次粒子沿着[010]晶面生长的二次球形富锂材料, 提高了锂离子的脱出与嵌入速率, 明显改善富锂正极材料的倍率等电化学性

能; 近年来, WANG 等^[14]通过水热法, 成功制备出尖晶石-层状复合晶型富锂正极材料, 通过尖晶石相的三维隧道结构, 有效提高锂离子的扩散速率。

通过表面包覆提高材料界面稳定性和减缓正极活性物质与电解液的副反应也被认为是改善材料电化学性能的有效方法之一^[15-16]。金属氧化物, 如 MgO ^[15]、 TiO_2 ^[17]、 Al_2O_3 ^[18]等包覆通常被认为是改进锂离子电池正极材料性能的有效方法。金属氧化物包覆能够改善材料的性能, 一般认为是包覆层可阻隔电解液中产生的 HF 等对材料表面的侵蚀, 从而提高材料表面稳定性, 降低界面阻抗, 进而改善材料的电化学性能^[19-21]。

本文作者采用非均匀成核法在富锂正极材料 $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{0.87}\text{O}_2$ 表面包覆一层稳定的纳米 CuO 膜, 研究不同 CuO 包覆量对材料电化学性能的影响, 从而获得性能优异的锂离子电池正极材料, 为锂离子电池性能的改善提供可借鉴的科学依据。

1 实验

1.1 球形 $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{0.87}\text{O}_2$ 的制备

将预先配制好的的镍锰混合硫酸盐溶液(2.0 mol/L, Ni 和 Mn 的摩尔比为 1:1、碳酸钠溶液(2.0

mol/L)和一定量的氨水并流加入到共沉淀反应釜中;严格控制反应釜内温度 55 °C、pH 值 7.5 等反应条件,使其通过控制结晶共沉淀反应得到球形碳酸盐 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{CO}_3$;待碳酸盐颗粒达到要求的尺寸后,通过反复洗涤、抽滤,再在 110 °C 下干燥 12 h 得到碳酸盐 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{CO}_3$ 前驱体;将得到的碳酸盐前驱体粉末置于坩埚中,在马弗炉中以 500 °C 煅烧 6 h 得到氧化物;最后将氧化物与 Li_2CO_3 按一定比例混合均匀,放入马弗炉中升温至 900 °C 下高温煅烧 12 h,得到富锂正极材料 $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{0.87}\text{O}_2$ 。

1.2 CuO 包覆 $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{0.87}\text{O}_2$ 材料的制备

称取适量的 $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{0.87}\text{O}_2$ 正极材料置于无水乙醇中搅拌均匀,然后按不同包覆量(1%, 2%, 3%, 4%)将相应的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 缓慢加入,用稀氨水调节 pH 值至 9.4 左右,持续搅拌 12 h 使其在正极材料颗粒的表面包覆一层 $\text{Cu}(\text{OH})_2$,最后将上述得到的混合物进行洗涤、过滤,再在 120 °C 下烘干后,放入马弗炉中在 500 °C 下煅烧 12 h,冷却后得到 CuO 包覆 $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{0.87}\text{O}_2$ 正极材料。

1.3 材料物理性质表征

通过日本 JEOL 公司生产的 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜(SEM)以及 JEM-2100F 型透射电子显微镜(TEM)观察样品的微观形貌;采用日本理学 D/max-3C 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品进行晶体结构分析,射线源为 $\text{Cu K}\alpha$,管电流 20 mA,管电压 36 kV,扫描速率 4 (°)/min,扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$;通过 AA7000 型原子吸收分光光度计(日本 SHIMADZU 公司生产)对样品进行化学元素含量的分析;采用 BT9300H 型激光粒度分析仪(丹东市百特仪器有限公司生产)分析样品的粒径分布。

1.4 电池的制备和电化学性能测试

将所制备的富锂正极材料与乙炔黑,石墨,粘合剂(PVDF)按质量比为 80:5:5:10 进行混合制浆,搅拌均匀后涂在铝箔上,在 80 °C 下干燥 8 h 后再置于 120 °C 真空干燥箱中干燥 12 h 得到正极片,将锂片作为负极,Celgard2400 为隔膜,1 mol/L 的 $\text{LiPF}_6/(\text{EC}+\text{DMC})$,体积比 1:1)为电解液,在氩气气氛手套箱中组装成 2025 扣式电池。电池测试在新威测试充放电仪上进行,测试温度为 25 °C。此外,采用普林斯顿电化学工作站(VersaSTAT3)对样品进行电化学阻抗测试。

2 结果与讨论

图 1 所示为不同 CuO 包覆量的 $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{0.87}\text{O}_2$ 材料的 XRD 谱。从图 1 可以看出,包覆后的 $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{0.87}\text{O}_2$ 样品与包覆前的 $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{0.87}\text{O}_2$ 样品的 XRD 谱无明显变化,与标准的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 晶型的衍射峰基本吻合。其中,2%-CuO 包覆 $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{0.87}\text{O}_2$ 材料的 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 的峰强度比值较高,说明材料中阳离子混排度小。同时该材料的(006)/(102)和(108)/(110)衍射峰分裂较明显,说明材料结晶完整,具有较好的层状结构^[14]。仔细观察发现,XRD 谱中并未出现 CuO 的特征峰,这可能由于纳米 CuO 仅仅包覆在 $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{0.87}\text{O}_2$ 材料的表面,并且 CuO 包覆量较少,未影响到材料的内部晶体结构。

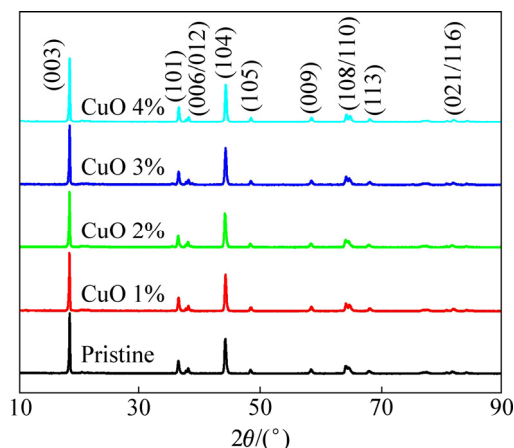


图 1 不同 CuO 包覆量的 $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{0.87}\text{O}_2$ 的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{0.87}\text{O}_2$ with different contents of CuO coating

为了考察包覆前后材料微观形貌的变化,将未包覆和 2.0% CuO 包覆量的 $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{0.87}\text{O}_2$ 进行扫描电镜分析。图 2 所示为包覆前后 $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{0.87}\text{O}_2$ 的 SEM 像。从图 2(a)可观察到,未包覆 $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{0.87}\text{O}_2$ 材料是由许多细小的纳米级一次粒子团簇而成的球形颗粒,粒径大小约为 8 μm ,并且一次粒子轮廓明显。从图 2(b)可以看出,2.0% CuO 包覆的 $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{0.87}\text{O}_2$ 材料的形貌较未包覆材料无明显变化,但是包覆后颗粒表面的一次晶粒轮廓变得模糊,颗粒表面变得较为光滑。为了进一步证明 CuO 包覆层的存在,对包覆前后材料颗粒进行了 TEM 测试,结果如图 3 所示。通过对比可以看出,

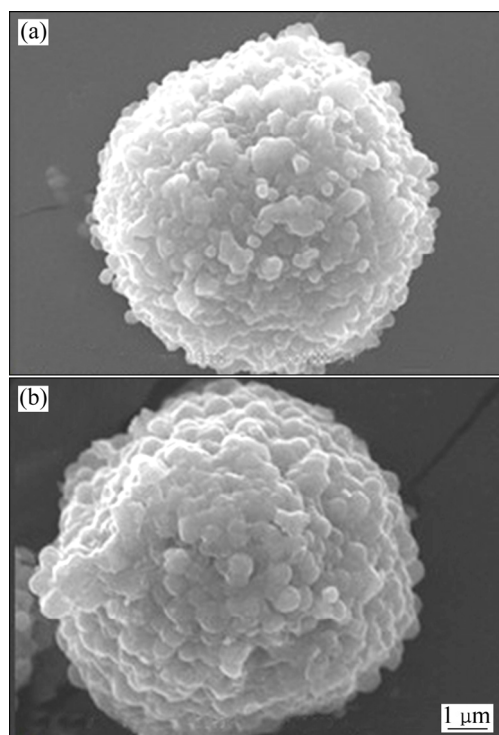


图 2 未包覆与 2.0% CuO 包覆的 $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{0.87}\text{O}_2$ 材料的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of pristine (a) and 2% CuO-coated (b) $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{0.87}\text{O}_2$

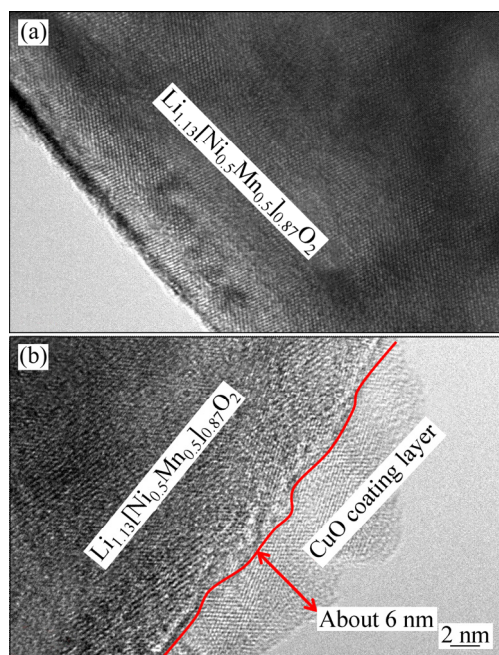


图 3 未包覆和 2.0%CuO 包覆的 $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{0.87}\text{O}_2$ 的 TEM 像

Fig. 3 TEM images of pristine (a) and 2% CuO-coated (b) $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{0.87}\text{O}_2$

未包覆样品颗粒表面包覆后的 $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{0.87}\text{O}_2$ 颗粒表面存在一层明显的 CuO 包覆膜, 其厚度约为 6 nm(见图 3(b))。由此可得, 通过非均匀成核法成功地在 $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{0.87}\text{O}_2$ 材料颗粒表面包覆一层纳米 CuO 膜。

为了研究 CuO 包覆对富锂正极材料电化学性能的影响, 将所得的材料组装成扣式电池进行充放电测试。图 4 所示为未包覆和不同 CuO 包覆量的 $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{0.87}\text{O}_2$ 正极材料在 0.1C 倍率下、2.0~4.6 V 电压范围内的首次充放电曲线。从图 4 可见, 未经过包覆处理的 $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{0.87}\text{O}_2$ 材料首次放电比容量为 218.8 mA·h/g, 而包覆 CuO 的材料其首次放电比容量均有所降低。然而, 当 CuO 包覆量为 2% 时, 所得到的材料的首次放电比容量仅略微衰减, 仍可达 213.7 mA·h/g。此外, 随着包覆量的减少或者增加, 材料的容量均下降的较快, CuO 的包覆量为 1%、3% 和 4% 时, 其首次放电比容量分别为 210.8、205.3 和 195.4 mA·h/g。CuO 包覆后的 $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{0.87}\text{O}_2$ 的首次放电比容量均会有不同程度的降低, 可能是由于 CuO 是电化学惰性而影响了材料整体容量的发挥。然而, 适量的 CuO 包覆可提高材料的首次库仑效率。当包覆量为 2% 时, 首次库仑效率可达到最大值(87.0%), 而未包覆材料的首次库仑效率仅为 75.7%。

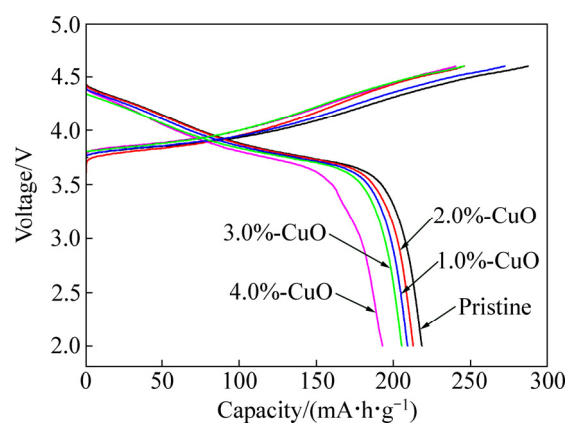


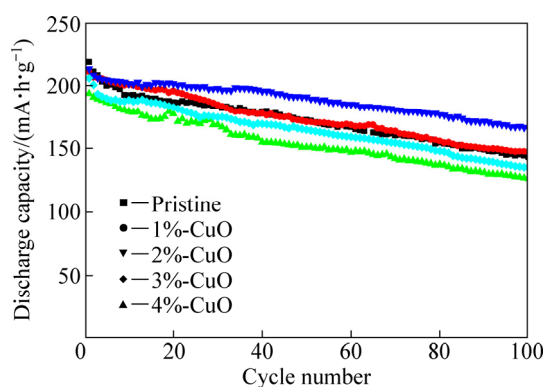
图 4 未包覆和不同 CuO 包覆量的 $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{0.87}\text{O}_2$ 在 2.0~4.6 V、0.1C 条件下的首次充放电曲线

Fig. 4 First charge and discharge curves of pristine and CuO-coated $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{0.87}\text{O}_2$ at 0.1C in voltage range of 2.0~4.6 V

图 5 所示未包覆与不同 CuO 包覆量的富锂正极材料 $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{0.87}\text{O}_2$ 在 2.0~4.6 V 电压范围内、0.5C 倍率下的循环寿命曲线。从图 5 可以看出, 未包覆样品在 0.5C 倍率下经过 100 次循环后其容量保持率仅为 65.2%, 而 CuO 包覆量为 1.0%、2.0%、3.0%、

表 1 未包覆和 CuO 包覆的 $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{0.87}\text{O}_2$ 材料的电性能比较Table 1 The electrochemical performance of pristine and CuO-coated $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{0.87}\text{O}_2$

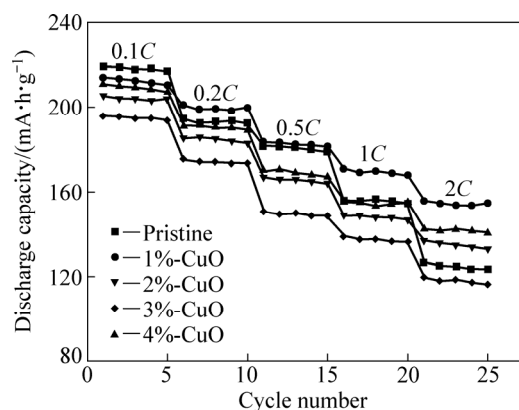
Sample	Initial charge capacity at $0.2\text{C}/(\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1})$	Initial discharge capacity at $0.2\text{C}/(\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1})$	Initial coulombic efficiency/%	Capacity retention after 100 cycle at $0.5\text{C}/\%$
Pristine	289.0	218.8	75.7	65.2
1% CuO-coated	272.0	210.8	77.5	69.8
2% CuO-coated	245.6	213.7	87.0	79.3
3% CuO-coated	244.1	205.3	84.1	67.4
4% CuO-coated	241.9	195.4	80.8	66.2

图 5 未包覆和不同 CuO 包覆量的 $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{0.87}\text{O}_2$ 在 0.5C、2.0~4.6 V 条件下的循环寿命曲线Fig. 5 Cycle performance curves pristine and CuO-coated $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{0.87}\text{O}_2$ at 0.5C in voltage range of 2.0~4.6 V

4.0%的样品在相同充放电条件下,其容量保持率分别为 69.8%、79.3%、67.4%和 66.2%。显然,当 CuO 包覆量为 2%时,材料的循环性能最佳,明显优于未包覆和其他包覆量的材料。由此可见,适量的 CuO 包覆可以阻碍电解液对材料的侵蚀,减少界面副反应,进而抑制容量衰减,提高其循环性能。由于 CuO 本身是电化学惰性的,当包覆量过多时,造成表面惰性包覆层过厚,反而阻碍了锂离子的扩散和电子的传导,影响其循环寿命。

倍率性能也是正极材料的另一个重要性能指标。将所制备的材料在 2.0~4.6 V 电压范围内,以不同的倍率进行充放电,考察其倍率性能。图 6 所示为未包覆和不同 CuO 包覆量的 $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{0.87}\text{O}_2$ 在 0.1C、0.2C、0.5C、1C 和 2C 倍率下的放电容量曲线。由图 6 可知,未经 CuO 包覆的材料在 0.1C 放电倍率下的放电比容量为 218.8 mA·h/g,而在 2C 放电倍率下其放电比容量仅有 123.6 mA·h/g。此外,经过适量 CuO 包覆后的材料的倍率性能有较好的改善,特别是 2% CuO 包覆的样品的倍率性能最佳,其在 2C 放电倍率下的放电比容量仍然有 154.8 mA·h/g。比较其他包覆量的样品的倍率性能可知,CuO 包覆的量过少或过多

时,倍率性能改善的效果不明显。当包覆量过少时,CuO 包覆层并不能完全覆盖在活性材料表面,因而不能最大限度的改善材料性能,而当包覆量增加到 4%时,其 2C 放电倍率下的放电比容量仅有 116.4 mA·h/g,这可能也是由于过厚的 CuO 包覆层反而阻碍了锂离子的扩散所致。

图 6 未包覆和不同 CuO 包覆量的 $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{0.87}\text{O}_2$ 的倍率性能曲线Fig. 6 Rate capability of pristine and CuO-coated $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{0.87}\text{O}_2$

为了更好地解释包覆后样品电化学性能提高的原因,对未包覆和包覆后样品进行交流阻抗分析。图 7 所示为未包覆和 CuO 包覆量为 2% 的 $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{0.87}\text{O}_2$ 在 4.6 V 状态下的交流阻抗谱图。从图 7 可见,两样品的交流阻抗谱图均是由两个半圆弧和一条斜线组成,高频部分的半弧反映活性材料在表面 SEI 层的阻抗,中频部分对应于电极/电解液界面的电化学过程电荷传递阻抗,而低频部分则表示锂离子在材料体相的扩散阻抗。未包覆的 $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{0.87}\text{O}_2$ 的 SEI 膜阻抗为 105.3 Ω ,而 2% CuO 包覆的 $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{0.87}\text{O}_2$ 的 SEI 膜阻抗仅 74.7 Ω 。显然,CuO 包覆后使得活性材料在 SEI 膜的阻抗明显减小,从而更加有利于电子导电性的提高。此外,

包覆材料也有效减小了本体材料和电解液的接触面积, 减小了电解液中产生的 HF 等对材料的有害侵蚀, 进而降低了金属离子在电解液中的溶解, 从而提高了材料的循环稳定性等电化学性能。

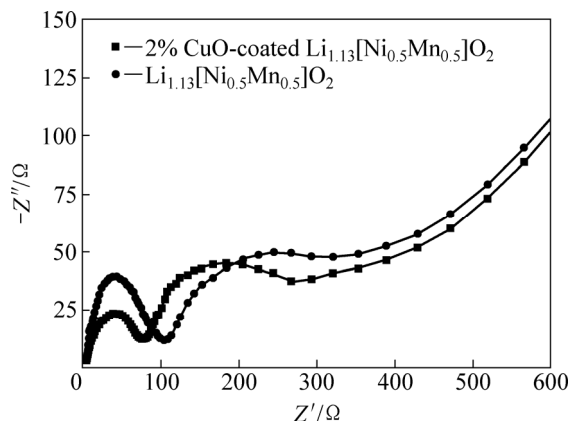


图7 未包覆和2.0%CuO包覆的 $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$ 的交流阻抗谱图

Fig. 7 Electrochemical impedance spectra of pristine and 2% CuO-coated $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$

3 结论

1) 通过非均匀成核法在富锂正极材料 $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$ 表面包覆一层4~6 nm的CuO膜, 包覆后的材料并没有影响材料的晶体结构。

2) 包覆后材料的首次放电比容量略微降低, 但其具有优异的循环性能和倍率特性。其中, 2%CuO包覆量的样品表现出最优的电化学性能, 其在0.1C、2.0~4.6 V充放电条件下的首次放电比容量可达213.7 mA·h/g, 首次库伦效率为87.0%; 而未包覆材料的首次库伦效率仅为75.7%。此外, 该材料在0.5C倍率下经过100次循环后容量保持率仍然为79.3%, 并且在2C倍率下的放电比容量也为154.8 mA·h/g, 明显优于未包覆样品的(100次循环容量保持率为65.2%, 2C倍率放电比容量为123.6 mA·h/g)。

3) 交流阻抗测试表明, CuO包覆后可有效地改善材料与电解液之间的界面状况, 降低电化学阻抗, 从而提高材料的电化学性能。

REFERENCES

[1] TARASCON J M, ARMAND M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. *Nature*, 2001, 414(6861): 359–367.
[2] GOODENOUGH J B, PARK K S. The Li-ion rechargeable

battery: A perspective[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(4): 1167–1176.

- [3] 邵 威, 刘昌位, 郭玉忠, 吴 佳, 王剑华. 锂离子电池正极材料 Li_2MnO_3 的显微组织与电化学性能[J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25(3): 705–713.
SHAO Wei, LIU Chang-wei, GUO Yu-zhong, WU Jia, WANG Jian-hua. Microstructure and electrochemical properties of Li_2MnO_3 as cathode material for lithium-ion battery[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(3): 705–713.
[4] 朱伟雄, 李新海, 王志兴, 郭华军. 锂离子电池富锂材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 的制备及掺杂改性[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(4): 1047–1052.
ZHU Wei-xiong, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun. Synthesis and modification of Li-rich cathode $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ for Li-ion batteries[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(4): 1047–1052.
[5] ZHU Ji-ping, ZHANG Sheng, XIN Zhi-qiang, XU Quan-bao, SU Hui. Synthesis and electrochemical properties of $\text{LiCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ cathode material with high rate capability for lithium ion batteries[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* 2014, 24(11): 2813–2820.
[6] MARTHA S K, NANDA J, WVEITH G M, DUDNEY N J. Electrochemical and rate performance study of high-voltage lithium-rich composition: $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.525}\text{Ni}_{0.175}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 199(1): 220–226.
[7] JOHNSON C S, Li N, LEFIEF C, LEFIEF C, VAUGHEY J T, THACKERAY M M. Synthesis, characterization and electrochemistry of lithium battery electrodes: $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.333}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.7$)[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(19): 6095–6106.
[8] THACKERAY M M, KANG S H, JOHNSON C S, VAUGHEY J T, BENEDEK R, HACKNEY S A. Li_2MnO_3 -stabilized LiMO_2 (M=Mn, Ni, Co) electrodes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17(30): 3112–3125.
[9] 张 嘉, 朱泽华, 王海峰. 富锂锰基层状锂离子电池正极材料的研究现状[J]. *电源技术*, 2015, 39(6): 1323–1326.
ZHANG Jia, ZHU Ze-hua, WANG Hai-feng. Research status of lithium-rich Mn-based layered cathode materials for Li-ion batteries[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2015, 39(6): 1323–1326.
[10] 周罗增, 徐群杰, 汤卫平, 靳 雪, 袁小磊. 锂离子电池富锂锰基正极材料的研究进展[J]. *化学进展*, 2015, 24(2): 138–144.
ZHOU Luo-zeng, XU Qun-jie, TANG Wei-ping, JIN Xue, YUAN Xiao-lei. Research Progress of Mn-Based Lithium-Rich Cathode Materials for Li-ion Batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2015, 21(2): 138–144.
[11] 李明明, 张英杰, 董 鹏. 锂离子电池正极材料稀土掺杂的研究进展[J]. *电源技术*, 2015, 39(7): 1539–1542.
LI Ming-ming, ZHANG Ying-jie, DONG Peng. Research progress of rare earth doping cathode material for lithium ion battery[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2015, 39(7): 1539–1542.

- [12] MA Jun, ZHOU Yong-Ning, GAO Yu-rui, YU Xi-qian, KONG Qing-yu, GU Lin, WANG Zhao-xiang, YANG Xiao-Qing, CHEN Li-quan. Feasibility of using Li_2MoO_3 in constructing Li-Rich high energy density cathode materials[J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26: 3256–3262.
- [13] ZHANG Lin-jing, LI Ning, WU Bo-rong, XU Hong-liang, WANG Lei, YANG Xiao-Qing, WU Feng. Sphere-shaped hierarchical cathode with enhanced growth of nanocrystal planes for high-rate and cycling-stable li-ion batteries[J]. *Nano Letters*, 2015, 15: 656–661.
- [14] WANG Di, YU Rui-zhi, WANG Xian-you, GE Long, YANG Xiu-kang. Dependence of structure and temperature for lithium-rich layered-spinel microspheres cathode material of lithium ion batteries[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 8403.
- [15] HAN En-shan, LI Yan-pu, ZHU Ling-zhi, ZHAO Ling. The effect of MgO coating on $\text{Li}_{1.17}\text{Mn}_{0.48}\text{Ni}_{0.23}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ cathode material for lithium ion batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2014, 255(1): 113–119.
- [16] YAN Li, LIU Kai-yu, LU Mei-yu, WEI Lai, ZHONG Jian-jian. Synthesis, characterization and electrochemical performance of AlF_3 -coated $\text{Li}_{1.2}(\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08})\text{O}_2$ as cathode for Li-ion battery[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(11): 3534–3540.
- [17] ZHANG Xiao-feng, BELHAROUAK I, LI Li, LEI Yu, ELAM J W, NIE A, CHEN Xin-qi, YASSAR R S, AXELBAUM R L. Structural and electrochemical study of Al_2O_3 and TiO_2 coated $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ cathode material using ALD[J]. *Advanced Energy Materials*, 2013, 3(10): 1299–1307.
- [18] ZOU Gui-shan, YANG Xiu-kang, WANG Xian-you, GE Long, SHU Hong-bo, BAI Yan-song, WU Chun, GUO Hai-peng, HU Liang, YI Xin, JU Bo-wei, HU Hai, WANG Di, YU Rui-zhi. Improvement of electrochemical performance for Li-rich spherical $\text{Li}_{1.3}[\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}]\text{O}_{2+x}$ modified by Al_2O_3 [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2014, 18(7): 1789–1797.
- [19] JU Bo-wei, WANG Xian-you, WU Chun, WEI Qi-liang, YANG Xiu-kang, SHU Hong-bo, BAI Yan-song. Excellent cycling stability of spherical spinel LiMn_2O_4 by Y_2O_3 coating for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2014, 18(1): 115–123.
- [20] LI De-cheng, YASUHIRO K, KOICHI K, HIDEYUKI N, YUICHI S. Preparation and electrochemical characteristics of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ coated with metal oxides coating[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 160(2): 1342–1348.
- [21] 朱继平, 张胜, 辛智强, 许全保, 苏徽. 改性 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料的合成及其电化学性能[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(4): 974–980.
- ZHU Ji-ping, ZHANG Sheng, XIN Zhi-qiang, XU Quan-bao, SU Hui. Synthesis and electrochemical properties of modified $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(4): 974–980.

Effects of CuO-coating on electrochemical performances of $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_{2.87}$ cathode material

YUAN Hao, WANG Xian-you, HU Liang, YANG Xiu-kang, SHU Hong-bo

(Key Laboratory of Environmentally Friendly Chemistry and Applications,
Key Laboratory of Electrochemical Energy Storage and Conversion of Hunan Province, Ministry of Education,
School of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: In order to improve the electrochemical performance of spherical $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_{2.87}$ cathode material, CuO-coated $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_{2.87}$ cathode material was synthesized by heterogeneous nucleation process. The physical and electrochemical properties of the pristine and CuO-coated materials were characterized by XRD, SEM, TEM and electrochemical measurements. The results show that the electrochemical properties of the $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_{2.87}$ are significantly improved with proper amount of CuO coating. Especially, the 2% CuO-coated sample exhibits the best electrochemical properties, which delivers a high initial discharge capacity of 213.7 mA·h/g at rate of 0.1C in the voltage range of 2.0–4.6 V with coulombic efficiency of 86.9%. Additionally, the 2% CuO-coated sample shows improved cycling stability with capacity retention of 79.3% after 100 cycles at 0.5C, while only 65.5% for the pristine $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_{2.87}$ under the same charge-discharge condition.

Key words: lithium-ion battery; Li-rich cathode material; copper oxide surface coating; electrochemical performance

Foundation item: Project(2012CK1006) supported by the Scientific and Technical Achievement Transformation Fund of Hunan Province, China; Project(1SCY004) supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province, China.

Received date: 2015-10-12; **Accepted date:** 2016-07-11

Corresponding author: WANG Xian-you, Tel: +86-731-58293043; E-mail: wxianyou@yahoo.com

(编辑 龙怀中)