[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB202007017

www.whxb.pku.edu.cn

An Optimized Synthetic Process for the Substitution of Cobalt in Nickel-Rich Cathode Materials

Feng Wu^{1,2,†}, Qing Li^{1,2,3,†}, Lai Chen^{1,2,*}, Zirun Wang¹, Gang Chen^{1,2}, Liying Bao¹, Yun Lu^{1,2}, Shi Chen¹, Yuefeng Su^{1,2,*}

¹ School of Materials Science and Engineering, Beijing Key Laboratory of Environmental Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China.

² Beijing Institute of Technology Chongqing Innovation Center, Chongqing 401120, China.

³ Energy Storage and Distributed Resources Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA 94720, USA.

Abstract: High-performance rechargeable lithium ion batteries have been widely applied in electrochemical energy storage fields, such as, energy storage grids, portable electronic devices, and electric vehicles (EVs). However, the energy density of lithium ion batteries needs to be increased, and the cost of battery materials could be further reduced for wider commercial applications. An Ni-rich cathode, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($x > 0.8$), with high specific capacity is the most promising material for next-generation Li-ion batteries. $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($x > 0.8$) contains three transition metal elements, Ni, Mn, and Co, respectively. The role of Ni^{2+} is to provide high capacity for recharge. The role of Mn^{4+} is to stabilize the lattice structure during charging-discharging cycling. Crucially, the role of Co^{3+} in Ni-rich materials is to improve the electrical conductivity and inhibit cation disorder in the lattice during electrochemical cycling. However, Co is both in shortage and expensive, which limits its worldwide commercial application. This work investigates substituting Co with other abundant and cheap transition metals. Transition metal ions Cr^{3+} , Cd^{2+} , and Zr^{4+} can replace Co^{3+} in Ni-rich cathode materials. $\text{LiNi}_{0.8}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Cd}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$, and $\text{LiNi}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ were synthesized by a co-precipitation method. Zr was found to be the best candidate for replacing Co in Ni-rich cathode materials. This study investigated Zr^{4+} -doped Co-free Ni-rich materials. Initially, a carbonate co-precipitation process was used to synthesize $\text{Ni}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{CO}_3$. This is due to that $\text{Zr}^{3+}/\text{Zr}^{4+}$ ions are not precipitated in the strong alkali solution, and the pH during hydroxide co-precipitation and carbonate co-precipitation processes are approximately 11 and 8, respectively. Therefore, the carbonate co-precipitation synthesis method was chosen. $\text{Ni}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{CO}_3$ was synthesized by carbonate co-precipitation at pH = 7.6, 7.8, 8.0, and 8.2. After electrochemical analysis, pH = 7.8 was identified as the optimal value. The next stage of the research involved completing an electrochemical performance comparison on two lithium sources. The following lithium sources were added to the precursor: $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, and a 1:1 mixture of $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ and Li_2CO_3 . The lithium source with the 1:1 mixture, exhibited better performance for the Ni-rich cathode, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Zr}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$. In this study, the ideal doping amount of Zr in Ni-rich materials was 0.05. In conclusion, by careful control of co-precipitation pH and Li source, the Zr doped cobalt free Ni-rich cathode $\text{LiNi}_{0.85}\text{Mn}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$ delivered a discharge capacity of $179.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 0.2C. This was achieved between the voltage range of 2.75–4.3 V, with an 80 cycle capacity retention of 96.52%.

Key Words: Lithium ion battery; Nickel-rich cathode material; Cobalt free; Cycling stability

Received: July 6, 2020; Revised: August 7, 2020; Accepted: August 18, 2020; Published online: August 24, 2020.

[†] These authors contribute equally to this work.

*Corresponding authors. Emails: chenlai144@sina.com (L.C.); suyuefeng@bit.edu.cn (Y.S.).

The project was supported by the National Key R&D Program of China (2016YFB0100301), the National Natural Science Foundation of China (21875022, 51802020, U1664255), the Science and Technology Innovation Foundation of Beijing Institute of Technology Chongqing Innovation Center (2020CX5100006), the Beijing Institute of Technology Research Fund Program for Young Scholars, and the Young Elite Scientists Sponsorship Program by CAST (2018QNRC001). 国家重点研发项目(2016YFB0100301), 国家自然科学基金(21875022, 51802020, U1664255), 北京理工大学重庆创新中心科技创新计划项目(2020CX5100006), 北京理工大学“青年教师学术启动计划”项目和中国科学技术协会青年人才托举计划(2018QNRC001)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

高镍正极材料中钴元素的替代方案及其合成工艺优化

吴锋^{1,2,†}, 李晴^{1,2,3,†}, 陈来^{1,2,*}, 王紫润¹, 陈刚^{1,2}, 包丽颖¹, 卢赞^{1,2}, 陈实¹, 苏岳锋^{1,2,*}

¹北京理工大学材料学院, 环境科学与工程北京市重点实验室, 北京 100081

²北京理工大学重庆创新中心, 重庆 401120

³劳伦斯伯克利国家实验室能量存储与分布式资源部门, 美国 加州 94720

摘要: 高镍三元正极材料 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($x > 0.8$) 因其高能量密度而备受瞩目。在高镍三元正极材料中, Co 不但有助于增强层状正极材料结构稳定性, 而且能够提高正极材料导电性能, 因此被认为是一种非常重要的元素。但是由于目前全球范围内钴矿资源紧缺, 在一定程度上限制了含钴正极材料在新能源电动汽车领域的发展应用。基于此, 本文将不同的过渡金属离子掺杂到高镍层状材料中形成无钴化正极材料, 并进行高镍正极材料无钴化的可行性分析。通过实验对比发现, 资源存储量丰富并且价格低廉的 Zr 在一定程度上可以取代 Co 元素, 得到的正极材料 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Mn}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$ 表现出良好的电化学性能, 在 0.2C 倍率以及 2.75–4.3 V 的截止电压范围内, 其放电比容量为 $179.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 80 周容量保持率为 96.52%。

关键词: 锂离子电池; 高镍正极材料; 无钴化; 循环性能

中图分类号: O646

1 引言

目前, 自然能源消耗日益加剧, 由此导致的环境污染问题也日益严重。因此, 清洁二次能源材料的发展是当前世界范围内备受瞩目的热点¹⁻³。近年来, 绿色二次电池技术的发展突飞猛进, 其中具有高能量密度的锂离子电池作为储能装置已广泛应用于现代生活, 在储能电网, 电动工具, 便捷式移动设备, 以及电动汽车, 电动飞机, 电动轮船等均有其身影⁴⁻⁷。中国对锂离子电池的发展极为重视并做出了重要规划。其中《中国制造2025》中对动力电池发展规划的要求是到2020年, 电池能量密度达到 $300 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, 到2025年达到 $400 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, 到2030年达到 $500 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$; 《汽车产业中长期发展规划》中则制定目标为到2020年, 动力电池单体能量密度达到 $300 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, 力争实现 $350 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, 系统比能量密度力争达到 $260 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, 成本降至 $1 \text{ 元}\cdot\text{Wh}^{-1}$ 以下, 到2025年, 动力电池系统比能量达到 $350 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

想锂离子电池是最具潜力的候选电池体系之一要实现上述目标, 以高镍层状材料为正极的⁸⁻¹⁰。高镍层状正极材料具有比能量密度高(可以达到 $800 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$), 快充性能良好, 环境友好等优点¹¹⁻¹³。而高镍正极材料也存在一些缺点, 比如在充放电过程中, 由于 Ni^{2+} 离子半径($r = 0.069 \text{ nm}$)和 Li^+ 离子半径($r = 0.076 \text{ nm}$)相近, 很容易导致镍离子向锂位迁移, 造成锂镍混排(即“阳离子混排”), 从而破坏高镍正极材料结构并诱发电化学

性能衰减¹⁴⁻¹⁶。

在高镍层状正极材料 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($x > 0.8$) 中, 不同过渡金属元素起到的作用不同。其中, Ni 在电化学充放电过程中存在 $\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{3+} \leftrightarrow \text{Ni}^{4+}$ 的氧化还原过程, 这个过程伴随着更多的 Li^+ 可逆嵌入脱出晶格, 为高镍正极材料提供了更高的可逆循环容量^{17,18}; Mn^{4+} 离子在电化学过程中不发生氧化还原反应, 有助于提高正极材料在电化学过程中的结构稳定性和热稳定性^{19,20}; 而 Co^{3+} 磁矩为0, 占据高镍层状结构中过渡金属位置后能够抑制锂镍混排, 并增强材料导离子能力^{21,22}。

钴在高镍正极材料中的作用至关重要, 但是目前全球范围内钴矿资源紧缺, 存储量仅为687.5万吨, 氧化钴价格更是高达21万元每吨; 而原材料成本价格偏高是阻碍高镍正极材料广泛应用的主要原因之一。因此, 寻找一种资源存储量高、价格低廉且不影响高镍正极材料的电化学性能的过渡金属元素替代Co, 是目前商业界以及学术界共同关注的热点问题。由此, 本研究根据Co的性质, 选取 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Zr^{4+} 几种元素替代 Co^{3+} , 进行无钴化高镍层状材料的相关研究, 分析其可行性并进行合成工艺优化, 最后对通过合成更高镍含量的无钴正极材料验证该优化工艺。本实验的设计思路如图1所示。本文旨在通过共沉淀法合成高性能的无钴化高镍正极材料, 以期降低锂离子电池正极材料的成本, 从而促进高镍材料在电动汽车中的广泛应用。

图1 实验设计思路

Fig. 1 The design idea of the experiment.

表1 样品合成条件列表

Table 1 Synthesis conditions for all samples.

	Chemical formula	Abbreviation	Precursor	Synthetic method	pH	Lithium salt
The feasibility analysis of substituting Co with Cr, Cd	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2$	Cr811	$\text{Cr}(\text{OH})_2$	Hydroxide	11	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Cd}_{0.1}\text{O}_2$	Cd811	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	coprecipitation		
	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$	Co811	$\text{Co}(\text{OH})_2$			
The feasibility analysis and synthetic process optimization of substituting Co with Zr in Ni-rich cathode	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$	Co-LiOH	CoCO_3	Carbonate	7.8	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$	Zr-LiOH-7.6	ZrCO_3	coprecipitation	7.6	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
		Zr-LiOH			7.8	
		Zr-LiOH-8.0			8.0	
		Zr-LiOH-8.2			8.2	
	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$	Co-LiOH/ Li_2CO_3	CoCO_3	Carbonate coprecipitation	7.8	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{CO}_3$
	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$	Zr-LiOH/ Li_2CO_3 -7.6	ZrCO_3		7.6	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{CO}_3$
		Zr-LiOH/ Li_2CO_3			7.8	Li_2CO_3
		Zr-LiOH/ Li_2CO_3 -8.0			8.0	
		Zr-LiOH/ Li_2CO_3 -8.2			8.2	
The verification of substituting Co with Zr in Ni-rich cathode	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$	Co8555-LiOH	$\text{Ni}_{0.85}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.05}\text{CO}_3$	Carbonate	7.8	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Mn}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$	Zr8555-LiOH	$\text{Ni}_{0.85}\text{Mn}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{CO}_3$	coprecipitation		
	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$	Co8555-LiOH/ Li_2CO_3	$\text{Ni}_{0.85}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.05}\text{CO}_3$			$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{CO}_3$
	$\text{LiNi}_{0.85}\text{Mn}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$	Zr8555-LiOH/ Li_2CO_3	$\text{Ni}_{0.85}\text{Mn}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{CO}_3$			Li_2CO_3

2 实验部分

2.1 样品制备

样品的具体合成条件如表1所列。

通过氢氧化物共沉淀法，制备 $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{M}'_{0.1}(\text{OH})_2$ ($\text{M}' = \text{Cr}, \text{Cd}, \text{Co}$) 前驱体。实验步骤如文献所述¹⁶。通过氢氧化物共沉淀法得到的前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}(\text{OH})_2$ ， $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Cd}_{0.1}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ 分别记为 $\text{Cr}(\text{OH})_2$ ， $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 。

通过碳酸盐共沉淀方法合成 $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{M}''_{0.1}\text{CO}_3$ ($\text{M}'' = \text{Zr}, \text{Co}$) 前驱体。按照化学计量比将 Ni, Mn 和 M'' ($\text{M} = \text{Co}, \text{Zr}$) 的硫酸盐溶于去离子水并配置成 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液 A，再配置一定浓度的无水碳酸钠溶液 B，分别将 A 和 B 两种溶液搅拌 0.5 h 后同时泵入 55°C 水浴的圆底烧瓶中，通入适量氨水调节 pH 至 7.8。进样结束后，持续搅拌

2 h 使前驱体颗粒充分生长，经去离子水洗涤、过滤，将得到的滤渣在真空烘箱中干燥 12 h，得到碳酸盐前驱体，分别记为 ZrCO_3 和 CoCO_3 。

本研究中采用两种前驱体混入锂化方法。方法一采用 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作为锂源，按照 $n_{\text{Li}} : n_{\text{TM}} = 1.02 : 1$ (TM 为过渡金属元素) 的比例将锂盐与前驱体研磨均匀后，以 550°C 初烧 5 h，之后以 730°C 复烧 12 h，得到高镍正极材料。其中，以氢氧化物前驱体为原料制得的高镍正极材料记为 Cr811、Cd811、Co811，以碳酸盐前驱体为原料制得的高镍正极材料分别记为 Zr-LiOH 和 Co-LiOH。方法二同时使用 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 Li_2CO_3 为锂源，按照 $n_{\text{Li}} : n_{\text{TM}} = 1.02 : 1$ ， $n_{\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}} : n_{\text{Li}_2\text{CO}_3} = 1 : 1$ 的比例将锂盐与碳酸盐前驱体混合研磨均匀，以 550°C 初烧 5 h，之后以 750°C 复烧 12 h，得到高镍正极材料，分别记为 Zr-LiOH/ Li_2CO_3 和 Co-LiOH/ Li_2CO_3 。

进一步的,在上述碳酸盐共沉淀方法合成 $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}\text{CO}_3$ 前驱体过程中,为进一步探究最佳反应pH值,分别用氨水调节pH为7.6, 7.8, 8.0和8.2。而后采用方法一和方法二进行锂化烧结,其中混入 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($n_{\text{Li}}:n_{\text{TM}}=1.02:1$),经过研磨和高温煅烧(550 °C初烧5 h, 730 °C复烧12 h)得到正极材料,分别记为Zr-LiOH-7.6, Zr-LiOH, Zr-LiOH-8.0和Zr-LiOH-8.2;混入 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 Li_2CO_3 的混合盐($n_{\text{Li}}:n_{\text{TM}}=1.02:1$, $n_{\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}}:n_{\text{Li}_2\text{CO}_3}=1:1$),经过研磨和高温煅烧(550 °C初烧5 h, 750 °C复烧12 h)得到的正极材料分别记为Zr-LiOH/ Li_2CO_3 -7.6, Zr-LiOH/ Li_2CO_3 , Zr-LiOH/ Li_2CO_3 -8.0和Zr-LiOH/ Li_2CO_3 -8.2。

在上述碳酸盐共沉淀方法中,通过氨水调节pH为7.8,调整过渡金属离子摩尔比例为 $\text{Ni}:\text{Mn}:\text{M}''=0.85:0.1:0.05$,合成前驱体 $\text{Ni}_{0.85}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.05}\text{CO}_3$ 和 $\text{Ni}_{0.85}\text{Mn}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{CO}_3$ 。混入锂盐 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($n_{\text{Li}}:n_{\text{TM}}=1.02:1$),经过研磨和高温煅烧(550 °C初烧5 h, 730 °C复烧12 h)得到的正极材料记为Co8555-LiOH,和Zr8555-LiOH。混入锂盐 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 Li_2CO_3 的混合盐($n_{\text{Li}}:n_{\text{TM}}=1.02:1$, $n_{\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}}:n_{\text{Li}_2\text{CO}_3}=1:1$),经过研磨和煅烧(550 °C初烧5 h, 750 °C复烧12 h)得到的正极材料记为Co8555-LiOH/ Li_2CO_3 和Zr8555-LiOH/ Li_2CO_3 。

原料: $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 99%), $\text{CoSO}_4\cdot7\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 99%), $\text{NiSO}_4\cdot7\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 99%), $\text{Zr}_2(\text{SO}_4)_2\cdot4\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 98%), $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 99%), $\text{CdSO}_4\cdot8/3\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 99%)。

2.2 样品表征

采用旋转阳极X射线衍射仪(XRD, 日本Rigaku公司, 型号IV-185)分析样品材料结构,测试条件: Cu靶, K_α 射线, 靶电压40 kV, 靶电流40 mA, 扫描范围为 10° – 90° , 2θ 扫描速率为 $8^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。采用荷兰公司生产的扫描电镜(SEM, 型号QUANTA 250), 分析目标产物的颗粒大小和表面形貌。采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES, IRIS Intrepid II), 测量层状氧化物中各元素的成分比例。

2.3 电池组装和测试

将正极活性物质和聚偏氟乙烯(PVDF)以及乙炔黑按照质量比8:1:1混合成浆料,以N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)为粘结剂,研磨均匀后,涂布在铝集流体上,置于80 °C烘箱中干燥10 h,经过辊压裁片,在手套箱中组装成CR2025型扣式电池。其中负极为金属锂片,隔膜为Celgard2300多孔复合

聚合物膜,电解液为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 LiPF_6 溶解于碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC) ($V_{\text{EC}}:V_{\text{DMC}}=1:1$)。电池测试在LAND电池测试系统(武汉金诺公司)上于25 °C进行恒电流充放电循环测试,充放电电压区间为2.75–4.3 V (vs. Li/Li^+),其中充放电电流以 $1C=180\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 计算。

3 结果与讨论

3.1 Cr^{3+} 和 Cd^{2+} 掺杂的无钴高镍正极材料

由于 Cr^{3+} 的离子半径($r=0.0615\text{ nm}$)与 Co^{3+} 离子半径($r=0.0545\text{ nm}$)相近, Cr与Co在元素周期表中位于同一主族,且 Cr^{3+} 掺杂可以有效增强高镍层状正极材料电化学性能²³;另外,由于电荷补偿作用, Cd^{2+} 掺杂进入层状正极晶格可以提高Ni离子的氧化价态,从而减少 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排,因此选择 Cr^{3+} 和 Cd^{2+} 作为替代Co的元素。

$\text{Cr}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 三种前驱体材料的形貌如图2中SEM图所示, $\text{Cr}(\text{OH})_2$ 氢氧化物前驱体二次颗粒直径 $4\text{ }\mu\text{m}$,且孔洞比较多,不利于电化学循环过程中 Li^+ 的可逆嵌脱; $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 氢氧化物前驱体二次颗粒直径为 $8\text{ }\mu\text{m}$,二次颗粒尺寸均匀但一次颗粒呈现比较大的薄片状结构,且一次颗粒的排布无序同样不利 Li^+ 的嵌脱; $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的氢氧化物前驱体二次颗粒直径 $10\text{ }\mu\text{m}$,二次颗粒尺寸分布均匀且一次颗粒呈放射状向心排布,能够致密堆积形成二次颗粒,有利于充放电过程中 Li^+ 的迁移。

图2 氢氧化物共沉淀前驱体 $\text{Cr}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的SEM图

Fig. 2 SEM images of (a) $\text{Cr}(\text{OH})_2$, (b) $\text{Cd}(\text{OH})_2$, and (c) $\text{Co}(\text{OH})_2$.

采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)定量分析Cr811, Cd811和Co811三种正极材料的元素组成, 其化学式分别为 $\text{LiNi}_{0.792}\text{Mn}_{0.081}\text{Cr}_{0.127}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.777}\text{Mn}_{0.087}\text{Cd}_{0.136}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{0.810}\text{Mn}_{0.093}\text{Co}_{0.097}\text{O}_2$, 与 $\text{Ni}:\text{Mn}:\text{M}'$ ($\text{M}' = \text{Cr}, \text{Cd}, \text{Co}$) = 8:1:1的情况基本吻合。在2.75–4.3 V电压范围内测试三种正极材料的电化学循环性能, 如图3所示, Co811的初始放电容量 $188.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环100周容量保持率为87.7%; 而Cd811的初始放电容量是 $84.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 100周容量保持率57.2%; Cr811材料的初始放电容量只有 $65.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 100周容量保持率仅为61%。由于Cd和Cr替代Co得到的材料电化学性能都比较差, 因此, 我们认为Cd和Cr在高镍三元材料中替代Co是不可行的。

3.2 Zr^{4+} 掺杂的无钴高镍正极材料

由于 Zr^{4+} 离子掺杂高镍正极材料可以有效提高高镍正极材料结构稳定性, 抑制其阳离子混排, 提高正极材料导电性, 又因为全球范围内锆矿(ZrO_2)储量稳定在7500万吨, 并且价格低廉, 高级锆英砂每吨仅1万元左右, 远低于钴矿价格²⁴⁻²⁶。所以Zr可以作为另一个替代Co的过渡金属元素掺杂到高镍正极材料中。由于 Zr^{4+} 沉淀pH值的限制, 我们采用碳酸盐共沉淀法合成碳酸盐前驱体 Zr-CO_3 以及其对比样 Co-CO_3 。通过SEM测试分析这两种前驱体材料形貌(图4), Zr-CO_3 碳酸盐共沉淀前驱体的颗粒破碎严重, 成球性较差, 相比较而言 Co-CO_3 碳酸盐共沉淀前驱体材料二次颗粒成球度更高, 一次颗粒堆积的更致密。

3.2.1 Zr^{4+} 掺杂无钴高镍正极材料的锂化工艺优化

ICP测得 Co-LiOH 和 Zr-LiOH 的化学式分别为 $\text{LiNi}_{0.76}\text{Mn}_{0.11}\text{Zr}_{0.13}\text{O}_2$, 和 $\text{LiNi}_{0.810}\text{Mn}_{0.094}\text{Co}_{0.096}\text{O}_2$, 符合预期设计。对这两种材料进行电化学性能测试, 如图5和表2所示。在0.2C倍率下, Co-LiOH

图4 碳酸盐共沉淀前驱体(a) Zr-CO_3 和(b) Co-CO_3 的SEM图

Fig. 4 SEM images of (a) Zr-CO_3 and (b) Co-CO_3 .

在2.75–4.3 V的首周放电比容量为 $157.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 100周容量保持率86.1%。碳酸盐共沉淀法合成的 Co-LiOH 的电化学性能略差于氢氧化物共沉淀法得到的Co811, 因此本实验后面进一步探究了碳酸盐共沉淀合成高镍材料前驱体的优化条件。 Zr-LiOH 正极材料的首周放电容量为 $145.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 100周容量保持率为87.04%, 虽然其放电比容量略低于 Co-LiOH , 但是其容量保持率却有所改善。

对 Co-LiOH 和 Zr-LiOH 进行倍率性能测试(在0.2C、0.5C、1C、2C、5C和10C分别循环3周, 然后恢复至0.2C循环3周, 再在1C循环80周), 结果如图5b所示。 Co-LiOH 在0.2C、0.5C、1C、2C、5C和10C的放电容量分别为160、156.2、149.9、144.7、133.5、121.6 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 并在恢复0.2C循环时表现出 $160.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电容量。之后的80周1C循环中, Co-LiOH 的初始放电容量和80周容量保持率分别为 $147.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和91.14%。相比之下, Zr-LiOH 的倍率性能略显逊色, 在倍率充放电0.2C、0.5C、1C、2C、5C和10C分别为146.5、132.8、118.2、104.9、73.9、48.6 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 并在恢复0.2C循环时表现出 $141 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电容量。在接下来的1C循环中, Zr-LiOH 初始放电容量和80周容量保持率分别为 $126.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和90.46%。可以看到, Zr替代Co合成的811型高镍材料, 虽然放电容量仍然不足以与NCM811材料媲美, 但其循环稳定性比较好, 因此仍有进一步探究Zr替代Co掺杂进入高镍正极材料可行性的必要性。

不同锂源的选择会影响前驱体材料转化成层状正极材料的结晶过程, 从而影响成品材料的电化学性能。以 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为锂盐时, 前驱体材料锂化结晶转变成层状正极材料所需要的温度相比于以 Li_2CO_3 为锂盐的情况所需的温度低, 因而一般以 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为锂源合成三元正极材料所需的煅烧

图3 Co811, Cd811 和 Cr811 的 0.2C 电化学循环性能图

Fig. 3 Electrochemical cycling performance of Co811, Cd811, and Cr811 at 0.2C.

图 5 Co-LiOH 和 Zr-LiOH 的(a) 0.2C 长循环测试图和(b) 倍率性能测试图; Co-LiOH/Li₂CO₃ 和 Zr-LiOH/Li₂CO₃ 的(c) 0.2C 长循环测试图和(d)倍率性能测试图

Fig. 5 (a) Electrochemical cycling performance at 0.2C and (b) Rate performance of Co-LiOH and Zr-LiOH; Electrochemical cycling performance at 0.2C and (b) Rate performance of Co-LiOH/Li₂CO₃ and Zr-LiOH/Li₂CO₃.

表 2 Co-LiOH, Zr-LiOH, Co-LiOH/Li₂CO₃ 和 Zr-LiOH/Li₂CO₃ 的电化学性能表

Table 2 Electrochemical performances for Co-LiOH, Zr-LiOH, Co-LiOH/Li₂CO₃ and Zr-LiOH/Li₂CO₃.

Samples	The initial discharge capacity at 0.2C (coulombic efficiency)	The highest discharge capacity (mAh·g ⁻¹)	100th discharge capacity at 0.2C (mAh·g ⁻¹)	100th capacity retention at 0.2C	Discharge capacity at 10C (mAh·g ⁻¹)	The initial discharge capacity at 1C (mAh·g ⁻¹)	80th capacity retention at 1C
Co-LiOH	157.5 (79.9%)	165	151.4	86.1%	121.6	147.8	91.14%
Zr-LiOH	145.8 (78.7%)	145.8	126.9	87.04%	48.6	126.8	90.46%
Co-LiOH/Li ₂ CO ₃	190 (82.7%)	192.8	178.3	93.84%	140.8	174.2	92.31%
Zr-LiOH/Li ₂ CO ₃	170.8 (80.1%)	170.8	153.4	89.81%	57.8	154.6	92.24%

温度低于以Li₂CO₃为锂源所需的煅烧温度。在加热过程中LiOH·H₂O会发生分解形成Li₂O, 导致以LiOH·H₂O为锂盐形成的高镍正极材料二次颗粒表面残锂相多于以Li₂CO₃为锂盐合成的高镍正极材料二次颗粒的表面残锂相²⁷。为了进一步优化无钴高镍正极材料的性能, 我们选择不同锂盐为锂源合成高镍正极材料, 并分析其电化学性能。

Zr-LiOH/Li₂CO₃和Co-LiOH/Li₂CO₃在0.2C, 2.75–4.3 V电压范围内的电化学性能如图5c和表2所示。Co-LiOH/Li₂CO₃在2.75–4.3 V的初始放电容量190 mAh·g⁻¹, 100周容量保持率93.84%。而Zr-LiOH/Li₂CO₃正极材料的首周放电容量170.8 mAh·g⁻¹, 100周容量保持率为89.81%。两种材料在不同倍率下的充放电性能如图5d所示, 在电压2.75–4.3 V范围内, Co-LiOH/Li₂CO₃在0.2C、0.5C、1C、2C、5C和10C倍率下的放电容量分别为184、181.2、173.7、165.7、152.6和140.8 mAh·g⁻¹, 并在恢复0.2C循环时表现出188 mAh·g⁻¹的放电容

量。相比之下, Zr-LiOH/Li₂CO₃的倍率性能略差, 在倍率0.2C、0.5C、1C、2C、5C和10C下的放电容量分别为183、155.2、141、110.7、81.4和57.8 mAh·g⁻¹, 并在恢复0.2C循环时表现出175.5 mAh·g⁻¹的放电容量。

在接下来的1C循环中, Co-LiOH/Li₂CO₃和Zr-LiOH/Li₂CO₃都展现了较好的容量保持率, Co-LiOH/Li₂CO₃的初始1C放电容量和80周容量保持率分别为174.2 mAh·g⁻¹和92.31%; Zr-LiOH/Li₂CO₃的初始1C放电容量和80周容量保持率分别为154.6 mAh·g⁻¹和92.24%。可以看到Zr-LiOH/Li₂CO₃的电化学循环稳定性能优于Co-LiOH/Li₂CO₃。由于以LiOH·H₂O和Li₂CO₃混合盐作为锂源得到高镍正极材料的锂化结晶程度好, 二次颗粒表面残锂相相对较少, 所以Zr-LiOH/Li₂CO₃的电化学性能优于Zr-LiOH。

3.2.2 Zr⁴⁺掺杂无钴高镍正极合成过程pH优化

在碳酸盐共沉淀合成前驱体过程中, pH值对

材料形貌以及性能影响很大, pH值过低会导致在共沉淀体系中过渡金属离子络合平衡占据主导, 晶体生长速度快, 成核相对缓慢, 从而导致颗粒形貌过大; 而若pH值过高, 则会使得体系中碳酸盐沉淀过饱和度增大, 成核速度快, 晶核来不及长大, 从而得到的材料颗粒尺寸较小²⁸⁻³⁰。因此应进一步探究Zr掺杂的无钴高镍正极材料合成的最优pH条件。通过调节氨水用量控制碳酸盐共沉淀合成过程中的pH分别为7.6、7.8、8.0和8.2, 并探究此种情况下合成的材料在2.75–4.3 V, 0.2C测试条件下测得的电化学性能, 如图6所示。

如图6a和表3所示, Zr-LiOH-7.6的初始放电比容量为151.6 mAh·g⁻¹, 经过活化后最高放电比容量为154.3 mAh·g⁻¹ (第5周), 循环70周后容量保持率为74.4%; Zr-LiOH的初始放电容量145.8 mAh·g⁻¹ (首周为最高放电容量), 循环70周容量保持率为92.73%; Zr-LiOH-8.0的初始放电容量

149.9 mAh·g⁻¹, 最高放电容量为152.8 mAh·g⁻¹ (第2周), 循环70周容量保持率为61.71%; Zr-LiOH-8.2的初始放电容量116 mAh·g⁻¹, 最高放电容量为134.6 mAh·g⁻¹ (第12周), 循环70周容量保持率为88.26%。由此可知, Zr-LiOH-7.6的初始放电容量最高, 但循环稳定性较差; Zr-LiOH-8.0的放电容量和循环性能均较为恶劣; 虽然Zr-LiOH-8.2的容量保持率高, 但是其放电容量整体偏低; 而Zr-LiOH的放电容量和循环容量保持率都比较理想。

使用LiOH·H₂O和Li₂CO₃混合锂源锂化得到的高镍正极材料的电化学性能如图6b和表3所示。Zr-LiOH/Li₂CO₃-7.6的初始放电容量157.7 mAh·g⁻¹, 最高放电容量为160.3 mAh·g⁻¹ (第5周), 循环70周容量保持率为86.59%; Zr-LiOH/Li₂CO₃的初始放电容量170.8 mAh·g⁻¹, 最高放电容量为171 mAh·g⁻¹ (第3周), 循环70周容量保持率为93.16%; Zr-LiOH/Li₂CO₃-8.0的初始放

图6 (a) Zr-LiOH-7.6, Zr-LiOH, Zr-LiOH-8.0 和 Zr-LiOH-8.2; (b) Zr-LiOH/Li₂CO₃-7.6, Zr-LiOH/Li₂CO₃, Zr-LiOH/Li₂CO₃-8.0 和 Zr-LiOH/Li₂CO₃-8.2 在 0.2C 的电化学循环性能图

Fig. 6 Electrochemical cycling performance of (a) Zr-LiOH-7.6, Zr-LiOH, Zr-LiOH-8.0, and Zr-LiOH-8.2; (b) Zr-LiOH/Li₂CO₃-7.6, Zr-LiOH/Li₂CO₃, Zr-LiOH/Li₂CO₃-8.0, and Zr-LiOH/Li₂CO₃-8.2 at 0.2C.

表3 在不同 pH 值条件下合成的 Zr⁴⁺掺杂的无钴高镍正极材料的电化学性能

Table 3 Electrochemical performances of Zr⁴⁺ doped Cobalt-free Ni-rich cathode materials synthesized at different pH.

Samples	The initial discharge capacity (mAh·g ⁻¹) (coulombic efficiency)	The highest discharge capacity (mAh·g ⁻¹)	70 th discharge capacity (mAh·g ⁻¹)	70th capacity retention
Zr-LiOH-7.6	151.6 (74.1%)	154.2	114.8	74.45%
Zr-LiOH	145.8 (78.7%)	145.8	135.2	92.73%
Zr-LiOH-8.0	149.9 (75.3%)	152.8	94.3	61.71%
Zr-LiOH-8.2	116 (67.6%)	134.6	118.8	88.26%
Zr-LiOH/Li ₂ CO ₃ -7.6	157.7 (68.7%)	160.3	138.8	86.59%
Zr-LiOH/Li ₂ CO ₃	170.8 (80.1%)	171	154.9	90.58%
Zr-LiOH/Li ₂ CO ₃ -8.0	164.6 (77.1%)	166.5	128.8	77.36%
Zr-LiOH/Li ₂ CO ₃ -8.2	108.1 (51.3%)	140.6	140.6	100%

电容量 $164.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 最高放电容量为 $166.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (第4周), 循环70周容量保持率为77.36%; Zr-LiOH/ Li_2CO_3 -8.2的初始放电容量 $108.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 最高放电容量为 $140.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (第70周)。由此可知, Zr-LiOH/ Li_2CO_3 正极材料的放电容量和循环稳定性能都是最佳的。相对比与 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料, Zr掺杂形成的无钴正极材料放电容量偏低, 但电化学循环性能良好。

通过电化学性能的测试分析, 可以认定7.8是碳酸盐共沉淀合成Zr掺杂高镍正极前驱体材料的最适宜pH值, 此时碳酸盐沉淀的成核和晶体生长速度达到平衡, 得到的材料中各过渡金属元素可以均匀沉淀。因而在采用不同锂源的高镍正极材料中, 在 $\text{pH} = 7.8$ 合成的Zr-LiOH和Zr-LiOH/ Li_2CO_3 电化学性能都是最优秀的。另外, 通过比较不同pH值合成的前驱体材料分别以 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 Li_2CO_3 混合盐作为锂源, 经过高温煅烧得到的正极材料的电化学性能发现, 所有以混合盐作为锂源得到的高镍正极材料的电化学性能都优于单独使用 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 作为锂盐的正极材料。这是因为以混合锂盐作为锂盐的无钴高镍正极材料的锂化结晶程度最好, 表面残锂相最少, 所以经过合成工艺优化得到的Zr-LiOH/ Li_2CO_3 的电化学性能最优。

3.2.3 合成更高镍含量的无钴正极材料验证

通过合成更高镍含量的无钴高镍正极材料 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Mn}_{0.1}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$ 来验证优化合成工艺的可行性。镍含量更高的正极材料具有更高的放电比容量, 但是高镍正极材料的结构稳定性却随着镍含量的增加而降低。首先通过XRD分析Co-LiOH, Zr8555-LiOH, Co8555-LiOH/ Li_2CO_3 和Zr8555-LiOH/ Li_2CO_3 四种材料的晶体结构。如图7所示, 这四种材料的XRD主峰位置与图7下方竖线对应的层状结构 LiNiO_2 (PDF#09-063)吻合, 说明通过碳酸盐共沉淀($\text{pH} = 7.8$)合成前驱体再经过锂化煅烧可以得到空间群为 $R\bar{3}m$ 的层状正极材料, 且四种材料的(108)和(110)峰, 以及(006)和(102)峰之间的分峰清晰明显, 表明其层状晶格结构良好³¹。四种材料的XRD图谱都没有杂峰存在, 说明合成过程中过渡金属离子均掺杂进入层状结构内部, 而没有形成其他杂相。

进一步通过SEM和元素面扫分析Zr8555-LiOH/ Li_2CO_3 的形貌以及过渡金属元素分布情况, 如图8所示。可以看到Zr8555-LiOH/ Li_2CO_3 正极材料二次颗粒形貌为直径 $10 \mu\text{m}$ 的球形颗粒。其

图7 Co8555-LiOH, Zr8555-LiOH, Co8555-LiOH/ Li_2CO_3 和Zr8555-LiOH/ Li_2CO_3 的XRD测试图谱

Fig. 7 The XRD patterns of Co8555-LiOH, Zr8555-LiOH, Co8555-LiOH/ Li_2CO_3 and Zr8555-LiOH/ Li_2CO_3 .

图8 Zr8555-LiOH/ Li_2CO_3 的SEM以及Ni, Mn, Zr的面扫EDS图

Fig. 8 The SEM image and Ni, Mn, Zr elemental mapping of Zr8555-LiOH/ Li_2CO_3 .

过渡金属元素Ni、Mn和Zr均匀的分布在二次颗粒表面, 这也表明了Ni, Mn和Zr三种过渡金属元素在碳酸盐共沉淀过程中可以均匀的沉淀在高镍正极前驱体材料中, 再经由锂化煅烧均匀的分布在高镍正极材料二次颗粒中。

分别在2.75–4.3 V电压范围内, 以0.2C测试不同锂化方式得到的Co8555-LiOH、Zr8555-LiOH、Co8555-LiOH/ Li_2CO_3 和Zr8555-LiOH/ Li_2CO_3 四种

图9 (a) Co8555-LiOH 和 Zr8555-LiOH; (b) Co8555-LiOH/Li₂CO₃ 和 Zr8555-LiOH/Li₂CO₃ 在 0.2C 的电化学循环性能图
 Fig. 9 Electrochemical cycling performance of (a) Co8555-LiOH and Zr8555-LiOH; (b) Co8555-LiOH/Li₂CO₃ and Zr8555-LiOH/Li₂CO₃ at 0.2C.

材料的电化学性能, 如图9a所示。Co8555-LiOH的初始放电容量163.9 mAh·g⁻¹, 最高放电容量为169.9 mAh·g⁻¹ (第2周), 循环30周容量保持率为77.40%; Zr8555-LiOH的初始放电容量159.7 mAh·g⁻¹, 循环30周容量保持率为79.84%。如图9b所示, Co8555-LiOH/Li₂CO₃的初始放电容量181.1 mAh·g⁻¹, 循环80周容量保持率为92.44%; Zr8555-LiOH/Li₂CO₃的初始放电容量179.9 mAh·g⁻¹, 最高放电容量为181.2 mAh·g⁻¹ (第5周), 循环80周容量保持率为96.52%。由此可见, 对于Ni : Mn : Zr/Co = 0.85 : 0.1 : 0.05的高镍正极材料, 以LiOH·H₂O和Li₂CO₃混合盐为锂源合成的材料电化学性能仍优于以LiOH·H₂O为锂源合成的正极材料。

通过优化工艺合成Zr替代Co的高镍正极材料LiNi_{0.85}Mn_{0.1}Zr_{0.05}O₂具有优异的电化学循环稳定性, 且其初始放电比容量与镍钴锰高镍三元正极材料放电容量相当。

4 结论

本文首先采用Cr, Cd和Zr替代Co合成无钴高镍正极材料, 实验发现Cr和Cd替代Co的方案不可行, 而Zr替代Co具有一定可行性。为进一步优化Zr替代Co合成的无钴高镍正极材料的电化学性能, 本文进一步优化了其合成工艺。首先通过碳酸盐共沉淀法, 合成含有Ni、Mn和Zr的前驱体正极材料。然后分别以LiOH·H₂O和LiOH·H₂O/Li₂CO₃的混合盐为锂源, 发现以混合盐为锂源合成的正极材料锂化结晶程度高, 表面残锂相少, 电化学性能好。再调控碳酸盐共沉淀合成前驱体过程中的pH值, 发现当pH = 7.8时

Ni、Mn和Zr的碳酸盐共沉淀成核和晶体生长的速率达到平衡状态, 此时合成的前驱体材料中过渡金属元素可以均匀沉淀, 经过高温煅烧得到的正极材料电化学性能好。最后, 通过验证发现该优化合成工艺仍然适用于合成更高镍含量的无钴正极材料。采用碳酸盐共沉淀(pH = 7.8)合成前驱体, 经过混锂(以混合锂盐为锂源)煅烧, 得到的无钴正极材料LiNi_{0.85}Mn_{0.1}Zr_{0.05}O₂层状结构好, 锂化程度高, 表面残锂相少, 电化学性能优异。其首周放电容量为179.9 mAh·g⁻¹, 循环80周容量保持率为96.52%, 其电化学性能略优于同等条件下合成的LiNi_{0.85}Mn_{0.1}Co_{0.05}O₂高镍正极材料。本实验证明Zr可以作为一种替代Co的元素掺杂进入高镍层状正极材料中, 得到的无钴高镍正极材料LiNi_{0.85}Mn_{0.1}Zr_{0.05}O₂具有较好的电化学性能和较低的成本。

References

- (1) Wang, Z.; Wu, F.; Su, Y.; Bao, L.; Chen, L.; Li, N.; Chen, S. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2012**, 28, 823. [王昭, 吴峰, 苏岳峰, 包丽颖, 陈来, 李宁, 陈实. 物理化学学报, **2012**, 28, 823.]
doi: 10.3866/PKU.WHXB201202102
- (2) Tarascon, J. M.; Amand, M. *Nature* **2001**, 414, 359.
doi: 10.1038/35104644
- (3) Wu, F.; Li, Q.; Chen, L.; Zhang, Q.; Wang, Z.; Lu, Y.; Bao, L.; Chen, S.; Su, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11, 36751.
doi: 10.1021/acsami.9b12595
- (4) Zhu, G.-L.; Zhao, C.-Z.; Huang, J.-Q.; He, C.; Zhang, J.; Chen, S.; Xu, L.; Yuan, H.; Zhang, Q. *Small* **2019**, 15, 1805389.
doi: 10.1002/sml.201805389
- (5) Chen, L.; Chen, S.; Hu, D.; Su, Y.; Li, W.; Wang, Z.; Bao, L.; Wu, F.

- Acta Phys. -Chim. Sin.* **2014**, 30, 467. [陈来, 陈实, 胡道中, 苏岳锋, 李维康, 王昭, 包丽颖, 吴锋. 物理化学学报, **2014**, 30, 467.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201312252
- (6) Li, M.; Lu, J.; Chen, Z. *Adv. Mater.* **2018**, 30, 1800561. doi: 10.1002/adma.201800561
- (7) Sakti, A.; Michalek, J. J.; Fuchs, E. R. H.; Whitacre, J. F. *J. Power Sources* **2015**, 273, 966. doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.09.078
- (8) Kim, J.; Lee, H.; Cha, H.; Yoon, M.; Park, M.; Cho, J. *Adv. Energy Mater.* **2017**, 8, 1702028. doi: 10.1002/aenm.201702028
- (9) Bessette, S.; Paoletta, A.; Kim, C.; Zhu, W.; Hovington, P.; Gauvin, R.; Zaghib, K. *Sci. Rep.* **2018**, 8, 17575. doi: 10.1038/s41598-018-33608-3
- (10) Myung, S.-T.; Maglia, F.; Park, K.-J.; Yoon, C. S.; Lamp, P.; Kim, S. J.; Sun, Y.-K. *ACS Energy Lett.* **2017**, 2, 196. doi: 10.1021/acsenerylett.6b00594
- (11) Jiang, L.; Luo, Z.; Wu, T.; Shao, L.; Sun, J.; Liu, C.; Li, G.; Cao, K.; Wang, Q. *J. Electrochem. Soc.* **2019**, 166, A1055. doi: 10.1149/2.0661906jes
- (12) Liu, W.; Oh, P.; Liu, X.; Lee, M.-J.; Cho, W.; Chae, S.; Kim, Y.; Cho, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 4440. doi: 10.1002/anie.201409262
- (13) Kou, J.; Wang, Z.; Bao, L.; Su, Y.; Hu, Y.; Chen, L.; Xu, S.; Chen, F.; Chen, R.; Sun, F. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2016**, 32, 717. [寇建文, 王昭, 包丽颖, 苏岳锋, 胡宇, 陈来, 徐少禹, 陈芬, 陈人杰, 孙逢春. 物理化学学报, **2016**, 32, 717.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201512301
- (14) Yu, H.; Qian, Y.; Otani, M.; Tang, D.; Guo, S.; Zhu, Y.; Zhou, H. *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 1068. doi: 10.1039/C3EE42398K
- (15) Wu, F.; Wang, M.; Su, Y.; Chen, S. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2009**, 25, 629. [吴锋, 王萌, 苏岳锋, 陈实. 物理化学学报, **2009**, 25, 629.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20090411
- (16) Wu, F.; Li, Q.; Chen, L.; Lu, Y.; Su, Y.; Bao, L.; Chen, R.; Chen, S. *ChemSusChem* **2019**, 12, 935. doi: 10.1002/cssc.201802304
- (17) Kong, F.; Liang, C.; Wang, L.; Zheng, Y.; Perananthan, S.; Longo, R. C.; Ferraris, J. P.; Kim, M.; Cho, K. *Adv. Energy Mater.* **2018**, 9, 1802586. doi: 10.1002/aenm.201802586
- (18) Kim, J.-H.; Park, K.-J.; Kim, S. J.; Yoon, C. S.; Sun, Y.-K. *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7, 2694. doi: 10.1039/C8TA10438G
- (19) Kim, D.; Lim, J.-M.; Lim, Y.-G.; Yu, J.-S.; Park, M.-S.; Cho, M.; Cho, K. *Chem. Mater.* **2015**, 27, 6450. doi: 10.1021/acs.chemmater.5b02697
- (20) Wu, Z.; Ji, S.; Hu, Z.; Zheng, J.; Xiao, S.; Lin, Y.; Xu, K.; Amine, K.; Pan, F. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 15361. doi: 10.1021/acsami.6b0373
- (21) Zheng, J.; Teng, G.; Xin, C.; Zhou, Z.; Liu, J.; Li, Q.; Hu, Z.; Xu, M.; Yan, S.; Yang, W.; et al. *Phys. Chem. Lett.* **2017**, 8, 5537. doi: 10.1021/acs.jpclett.7b02498
- (22) Whittingham, M. S. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4271. doi: 10.1021/cr020731c
- (23) Jian, L. F.; Zhang, M.; Yuan, H. T.; Zhao, M.; Guo, J.; Wang, W.; Zhou, X. D.; Wang, Y. M. *J. Power Sources* **2007**, 167, 178. doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.01.070
- (24) Kim, Y. *Int. J. Quantum Chem.* **2019**, 119, e26028. doi: 10.1002/qua.26028
- (25) He, T.; Lu, Y.; Su, Y.; Bao, L.; Tan, J.; Chen, L.; Zhang, Q.; Li, W.; Chen, S.; Wu, F. *ChemSusChem* **2018**, 11, 1639. doi: 10.1002/cssc.201702451
- (26) Han, B.; Xu, S.; Zhao, S.; Lin, G.; Feng, Y.; Chen, L.; Ivey, D. G.; Wang, P.; Wei, W. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10, 39599. doi: 10.1021/acsami.8b11112
- (27) Deng, S.; Lin, Z.; Li, Y.; Xue, L.; Li, H.; Chen, Y.; Lei, T.; Zhu, J.; Li, J.; Zhang, J. *Int. J. Mater. Res.* **2018**, 109, 1043. doi: 10.3139/146.111701
- (28) Ma, Y.; Li, L.; Wang, L.; Luo, R.; Xu, S.; Wu, F.; Chen, R. *J. Alloys Compd.* **2019**, 778, 643. doi: 10.1016/j.jallcom.2018.11.189
- (29) Cui, Y. F.; Cui, J. L.; Man, J. Z.; Cheng, F. P.; Zhang, P. C.; Li, S.; Wen, Z. H.; Sun, J. C. *Rare Metal Mat. Eng.* **2019**, 48, 587. [崔永福, 崔金龙, 满建宗, 程付鹏, 张鹏超, 李嵩, 文钟晟, 孙俊才. 稀有金属材料与工程, **2019**, 48, 587.]
- (30) Wang, D.; Belharouak, I.; Koenig, G. M., Jr.; Zhou, G.; Amine, K. *J. Mater. Chem. C* **2011**, 21, 9290. doi: 10.1039/C1JM11077B
- (31) Wu, F.; Li, Q.; Bao, L.; Zheng, Y.; Lu, Y.; Su, Y.; Wang, J.; Chen, S.; Chen, R.; Tian, J. *Electrochim. Acta* **2018**, 260, 986. doi: 10.1016/j.electacta.2017.12.034