表面活性剂辅助合成LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂正极材料

同佳欣^{1,2} 王 娟*,1.2 黄会星^{1,2} (1西安建筑科技大学机电工程学院,西安 710055) (2陕西省纳米材料与技术重点实验室,西安 710055)

摘要:通过添加烷基季铵盐类表面活性剂来调控材料形貌和粒径的改性方法,在LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂前驱体合成过程中添加表面活性剂十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),利用尿素作为配合剂和沉淀剂,采用溶剂热法合成LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂前驱体。最后,高温混锂煅烧合成椭球形的空心多孔材料。相比于不添加表面活性剂的样本,改性的材料有着更小的粒径和更加规整的形貌。电化学测试表明,添加DTAB和CTAB之后,首次充电容量分别达到223与251mAh·g⁻¹(0.1C)。其中,添加CTAB的样品首次放电容量达到216mAh·g⁻¹(0.1C),100次循环后容量保持率为85.1%,高于LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂的81.7%(0.1C)。表面活性剂的改性显著提高了材料的电化学性能,为高镍三元正极材料的改性提供了一种新的思路。

关键词:LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂;表面活性剂;溶剂热法;前驱体;形貌;循环稳定性
 中图分类号:O646.21
 文献标识码:A
 文章编号:1001-4861(2021)05-0835-09
 DOI:10.11862/CJIC.2021.094

Surfactant-Assisted Synthesis of LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ Cathode Material

TONG Jia-Xin^{1,2} WANG Juan^{*,1,2} HUANG Hui-Xing^{1,2}

(¹School of Mechanical and Electrical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China) (²Shaanxi Provincial Key Laboratory of Nanomaterials and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Herein, a modification method was proposed to control the morphology and particle size of materials by adding alkyl quaternary ammonium salt surfactant. In the synthesis process of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ precursor, the surfactant dodecyl trimethyl bromide (DTAB) and hexadecyl trimethyl bromide (CTAB) were added; the $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ precursor was synthesized by using urea as compounding agent and precipitation agent and the solvent heat method as the synthesis method. Finally, hollow porous materials with ellipsoidal shape were synthesized by high temperature calcination of mixed lithium. Compared with blank samples without surfactant, the materials modified by surfactant had smaller particle size and more regular morphology. Electrochemical test showed that the initial charging capacity reached 223 and 251 mAh \cdot g⁻¹ respectively after adding DTAB and CTAB. Among them, the initial discharge capacity of adding CTAB reached 216 mAh \cdot g⁻¹ (0.1C), and the capacity retention rate was 85.1% after 100 cycles, higher than 81.7% (0.1C) of LNCM811. The modification of surfactants significantly improves the electrochemical properties of the materials and provides a new perspective for the modification of high nickel ternary anode materials.

Keywords: LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂; surfactant; solvothermal method; precursor; morphology; cycle stability

陕西省自然科学基金(No.2018GY-166,2019TD-019,2019TSLGY04-01)、西安市自然科学基金(No.201805033YD11CG17(7))和西安市清洁能源重点实验室(No.2019219914SYS014CG036)资助。

收稿日期:2020-11-30。收修改稿日期:2021-03-06。

^{*}通信联系人。E-mail:juanwang618@126.com

0 引 言

为提倡清洁能源和发展绿色经济,电动汽车正 替代传统燃油汽车成为热门。储能装置作为电动 汽车的核心部分,对汽车续航性能有着十分重要的 影响。锂离子电池具有无记忆效应、能量密度高、 循环寿命长、输出电压高、工作电压范围宽以及对 环境友好等特点,是电动汽车储能装置的理想选 择^[1-3]。高镍三元正极材料LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂有着更 高的理论比容量(278 mAh·g⁻¹),被认为是最适合电 动汽车的锂离子电池正极材料之一^[4]。

随着镍含量的升高,高镍三元材料的容量也随 之提高。但由于镍含量的增加,会使得材料存在一 些固有缺陷。Ni²⁺的离子半径(0.69 pm)与Li⁺(0.72 pm)相似,在材料合成以及充放电过程中极易占据 锂离子位置,造成锂镍混排,堵塞锂离子扩散通 道^[5-6]。而且,充放电过程中的重复相变以及晶胞体 积的变化容易造成二次粒子产生裂纹和破碎^[7]。另 外,表层结构不稳定以及热稳定性差也是高镍三元 材料存在的2个突出问题^[8]。

为了解决这些问题,研究者们针对材料的缺点 提出了各种改性方法。其中,离子掺杂19-12、表面包 覆[13-16]、合成浓度梯度材料[17-19]等改性方法被大量应 用于高镍正极材料的改性中。这些改性方法虽在 一定程度上提升了材料的电化学性能,但仍存在一 定的局限性。离子掺杂改性在掺杂深度及掺杂量 的控制上有待继续研究;在材料表面包覆一些电化 学惰性物质虽然稳定了结构,但会导致材料导电性 变差,甚至是容量降低;而浓度梯度材料在合成上 存在一定困难[20]。相比于以上改性方法,通过溶剂 热法制备微纳米级材料有着明显的优势,更易控制 颗粒的形貌和尺寸。Jiang 等[21]采用表面活性剂 CTAB辅助溶剂热法制备了花状LiNi₀₆Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂纳 米材料,它有着高百分比暴露的(010)晶面,有利于 Li⁺在材料中通过垂直于c轴的二维通道传输,有效 地提升了锂离子的扩散能力。Zhou 等^[22]利用十六 烷基三甲基溴化铵(CTAB)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、 十二烷基苯磺酸钠(SDBS)3种表面活性剂辅助溶剂 热法合成了不同形貌的Li(Lio,Nio,Mno6)O,纳米片。 其中,CTA⁺在带负电荷的(010)晶面上优先吸附,混 锂煅烧后,(010)晶面变宽,更利于锂离子扩散。Fan 等^[23]在溶剂热法合成Li(Li_{0.167}Mn_{0.5}Co_{0.167}Ni_{0.167})O₂过程 中加入聚乙二醇-600(PEG-600)作为表面活性剂,合 成了微球状前驱体,相比于共沉淀法合成的材料, 有着更优异的电化学性能。

报

因此,我们从改善材料的粒径和形貌方面入 手,提出了一种新颖而有效的改性方法。用阳离子 表面活性剂(DTAB、CTAB)为添加剂,利用溶剂热法 和后期高温煅烧法制备了具有空心结构的多孔椭 球形材料。表面活性剂作为分散剂和软模板,有效 地调控了颗粒的形貌和粒径,减少团聚。此外,具 有中空结构的二次颗粒可以有效缓冲晶格畸变的 应力,使颗粒不易粉化破碎,稳定了内部结构。电 化学性能测试表明,表面活性剂CTAB改性的样品 有着最好的性能。

1 实验部分

1.1 材料合成

通过溶剂热法合成LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂碳酸盐前 驱体。首先,将一定化学计量的乙酸镍、乙酸钴、乙 酸锰加入到30mL去离子水中搅拌形成均匀溶液, 标记为A溶液。再将一定量的尿素加入到20 mL去 离子水中搅拌,标记为B溶液。随后,将B溶液缓慢 加入A溶液中,充分搅拌形成C溶液。然后,将一定 化学计量的表面活性剂(DTAB、CTAB)分别加入到 20 mL去离子水中搅拌形成溶液,标记为D溶液。 将D溶液加入到C溶液中,搅拌30min。最后将所 得溶液加入100 mL的聚四氟乙烯内衬中,装入不锈 钢反应釜,设置反应温度200 ℃,时间20 h。反应完 毕后,将水热反应产物抽滤洗涤3次,80℃真空干 燥24h,得到浅绿色的前驱体粉末。将前驱体与物 质的量分数过量7%的碳酸锂在玛瑙研钵中进行充 分研磨,在流动的氧气氛围下,500℃煅烧6h, 780 ℃煅烧15 h,得到LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂以及表面 活性剂(DTAB、CTAB)改性的LiNi₀ & Co₀ Mn₀ O,成 品材料,所得产物分别标记为LNCM811、 LNCM811D和LNCM811C。

1.2 材料表征

用 Cu Kα辐射粉末 X 射线衍射(XRD, Rigaku, 2400)对所有样品进行物相分析。其工作电压为40 kV,工作电流为40 mA,波长为0.154 2 nm,测量的 衍射角 2θ范围是10°~80°。样品的形貌特征使用扫 描电子显微镜(SEM, JSM-6360LV,加速电压0.5~30 kV,分辨率3.0 nm)进行测试分析。使用SEM上配有 的能量色散光谱仪(EDS, 5 kV)对样品进行了元素含 量和分布分析。

1.3 电化学性能测试

所装配的电池为CR2032型纽扣电池。首先, 将导电剂(乙炔黑)、聚偏氟乙烯(PVDF)以及正极材 料干燥后去除水分。随后将三者按质量比8:1:1溶 解在N-甲基吡咯烷酮(NMP)中,均匀搅拌形成糊状 浆料。然后,用涂布机将浆料涂布在铝箔片上,将 铝箔片放入真空干燥箱60℃干燥10h。取出后,将 铝箔片在压片机下冲压出直径为10mm的圆片。最 后,在充满氩气的手套箱中进行电池的装配。电解 液为1 mol·L⁻¹ LiPF。的碳酸乙烯酯(EC)+碳酸乙基甲 基酯(EMC)+碳酸二甲酯(DMC)(三者体积比1:1:1)溶 液。隔膜为Celgard 2500(聚丙烯),负极为金属锂 片。恒电流充放电(GCD)测试的电压范围为2.8~4.3 V,在0.1C倍率下充放电循环100次,1C倍率下充放 电循环200次,并分别测试电池在0.1C、0.2C、0.5C、 1C、2C、5C倍率下的放电性能。循环伏安(CV)法测 试在CHI660D电化学工作站进行,扫描速率为0.1 mV·s⁻¹, 电压为 2.8~4.3 V。电化学阻抗(EIS)测试也 在 CHI660D 电化学工作站进行,频率范围是 0.01 Hz~100 kHz。所有的测试均在室温 25 ℃下进行。

2 结果与讨论

2.1 XRD结果分析

为了研究表面活性剂的添加对材料前驱体合成的影响,对所有样品的前驱体进行了XRD表征。本研究采用尿素作为沉淀剂,水热反应得到了碳酸盐前驱体Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}CO₃。尿素在高温溶剂热反应过程中会分解出NH₃和CO₂,NH₃溶于水会电离出NH₄⁺和OH⁻。而CO₂会与OH⁻发生反应生成CO₃²⁻。水热反应初期,溶液中的Ni²⁺、Co²⁺、Mn²⁺沉淀生成一次粒子纳米片。随后,纳米片自组装堆叠成具有三维结构的二次粒子¹²⁴²⁵¹。具体反应如下所示:

 $H_2NCONH_2 + H_2O \rightarrow 2NH_3 + CO_2 \tag{1}$

$$\mathrm{NH}_{3} + \mathrm{H}_{2}\mathrm{O} \rightarrow \mathrm{NH}_{4}^{+} + \mathrm{OH}^{-}$$
⁽²⁾

$$\mathrm{CO}_2 + 2\mathrm{OH}^- \to \mathrm{CO}_3^{2-} + \mathrm{H}_2\mathrm{O} \tag{3}$$

 $0.8 \text{Ni}^{2+}+0.1 \text{Co}^{2+}+0.1 \text{Mn}^{2+}+\text{CO}_{3}^{2-} \rightarrow$

 $Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}CO_3$ (4)

图 1 为 LNCM811、LNCM811D 和 LNCM811C 前驱体的 XRD 图。对照 NiCO₃(PDF No.12-0771)、 CoCO₃(PDF No.11-0692)、MnCO₃(PDF No.44-1472)的 标准卡片可知,所有样品的衍射峰均与标准卡片相 对应,没有杂峰出现,均可合成出正确的前驱体材 料,说明表面活性剂的加入并没有改变LNCM811前 驱体的晶体结构。另外,由图1可知,添加了表面活 性剂的样品相比于LNCM811前驱体有着更高的峰 强,说明添加表面活性剂的样品有着更好的结 晶度。





Fig.1 XRD patterns of precursors of different materials

图 2 为混锂煅烧后 LNCM811、LNCM811D 和 LNCM811C的 XRD图。XRD图表明,所有样品的衍 射峰位置均与 LiNiO₂的标准卡片(PDF No.09-0063) 相对应,没有任何杂峰,说明表面活性剂的添加不 会对材料的合成产生影响。所有样品均为*R*3m空 间群的层状α-NaFeO₂型岩盐相。(006)/(102)、(108)/ (110)的劈裂峰说明了层状结构的形成。由图 2 可 知,所有样品的衍射峰都出现了一定程度的劈裂, 说明样品有良好的层状结构和优异的结晶度^[26]。其 中,LNCM811C样品的(006)/(102)、(108)/(110)衍射峰 有着更加明显的劈裂程度,说明其具有最佳的层状 结构。(003)和(104)的强度比(*I*₍₀₀₃/*I*₍₁₀₄₎)是测定晶格中



阳离子分布的一个十分重要的参数。强度比越高, 阳离子混排程度越低。理论上,当 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 大于1.2 时,材料的阳离子混排程度较低。由表1可知,所有 样品的 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 范围在1.18 (LNCM811)~1.24 (LNCM811C)之间。其中表面活性剂改性的样品 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 值均大于1.2。因此,表面活性剂的加入一

定程度上减缓了锂镍混排。LNCM811C样品的 I₍₀₀₃/ I₍₁₀₄值最大,说明其阳离子混排程度最小。此外,当 c/a 值大于4.9时,说明材料形成了层状结构。由表1 可知所有样品的 c/a 值均大于4.9,表明层状结构的 形成。其中,LNCM811C的 c/a 值最大,说明它有着 最优的层状结构。

表1 各材料的晶胞参数 Table 1 Unit cell parameters of each material

Material	<i>a /</i> nm	<i>c</i> / nm	c / a	V / nm^3	$I_{(003)}/I_{(104)}$
LNCM811	2.891 7	14.170 8	4.900 5	102.619 8	1.181 4
LNCM811D	2.884 9	14.210 3	4.925 7	102.422 4	1.232 2
LNCM811C	2.881 6	14.202 1	4.928 5	102.129 3	1.243 0

2.2 SEM 形貌分析

使用 SEM 测试了每种样品前驱体以及成品的 形貌,如图 3 所示。由图 3a~3c可知,所有前驱体形 态均为橄榄球形,是由不规则的纳米块颗粒经自组 装堆叠而形成的微米级二次粒子。LNCM811前驱 体的平均粒径大于 10 µm,存在部分粒径大小不一 的颗粒(图 3a)。由图 3b可知,添加 DTAB后,前驱体 的粒径有所减小,单个纳米片的堆叠更加疏松,形 貌也相对规整,粒径为 6~8 µm。图 3c 表明,添加 CTAB后,样品粒径明显减小,形貌更为规整,颗粒 大小均一,团聚减少,粒径为3~5μm。由此可知,添 加表面活性剂之后,前驱体粒子的形貌更加规整, 大小更为均一,粒径均不同程度地减小。这种现象 可归因于表面活性剂的模板作用、分散作用以及对 颗粒生长的抑制作用。以离子型表面活性剂为模 板时,纳米结构主要受静电作用控制形成。在前驱 体合成过程中,表面活性剂CTAB的CTA*因静电力 的作用会吸附溶液中其他与其所带电荷相反的离 子,使其在溶液中更加有序地排布,最终使晶体沿 着表面活性剂分子排布的方向生长,使得颗粒形貌



图 3 (a) LNCM811、(b) LNCM811D 和(c) LNCM811C 前驱体的 SEM 图; (d) LNCM811、(e) LNCM811D 和 (f) LNCM811C 的 SEM 图; (g) LNCM811、(h) LNCM811D 和(i) LNCM811C 的 剖面 SEM 图

Fig.3 SEM images of (a) LNCM811, (b) LNCM811D and (c) LNCM811C precursors; SEM images of (d) LNCM811, (e) LNCM811D and (f) LNCM811C; Cross-sectional SEM images of (g) LNCM811, (h) LNCM811D and (i) LNCM811C

更加均一规整[27]。同时,由于有着较高的表面能和 较大的比表面积,纳米材料在合成过程中容易发生 团聚。表面活性剂可以快速吸附在表面能较高的 晶面上,防止颗粒的团聚,通过静电作用、空间位阻 以及范德华力之间的相互作用而达到平衡态,实现 它的稳定作用[28]。此外,表面活性剂会在一定程度 上抑制颗粒的生长,其在固液界面上会形成一层致 密的双电层保护膜,阻碍溶液中的CO32和过渡金属 离子在已生成的晶体表面聚集,从而抑制了晶核的 长大,并使得溶液中的沉淀处于高度的分散状态, 因此使得颗粒粒径变小。图 3d~3f 为所有样品混锂 煅烧后的SEM图。由图可知,所有样品在混锂煅烧 之后均保持了前驱体的基本形貌和粒径,均为橄榄 球形二次颗粒。一次块状粒子经过混锂煅烧形成 表面粗糙的纳米晶体,这种形态是由碳酸盐前驱体 煅烧时释放的CO。造成的。所有添加表面活性剂的 样品混锂煅烧后粒径在5 μm 左右,均小于 LNCM811样品。由横截面 SEM 图 3g~3i 可知,所有

样品的二次颗粒外部结构紧密,内部空洞疏松。相 比于LNCM811和LNCM811D样品,LNCM811C一次 粒子的堆叠更为紧密,结构更为完整。LNCM811样 品颗粒截面图结构存在部分缺损不完整,其他颗粒 存在团聚现象,内部孔隙不是特别明显,说明其内 部结构不是很稳定。LNCM811D样品颗粒截面图相 较于LNCM811样品有着更为明显的中空结构,一次 粒子的致密性更好,但边缘存在部分缺损。因此, 结合以上测试结果,基于理论分析可知:颗粒团聚 的减少有利于比表面积的增大,使得活性材料与电 解液有着更多的接触,加快反应速率;粒子内部的 空心结构有利于缓冲颗粒在充放电过程中因晶格 畸变导致的体积变化,使颗粒不易破碎,提高了结 构稳定性。另一方面,粒径的减小缩短了锂离子扩 散路径,使得材料有着更好的倍率性能,电极体系 有着更好的反应动力学,从而提升了材料的性能。

图 4 和图 5 分别为 LNCM811D 和 LNCM811C 的 EDS 面扫图以及元素分析图,其表明了 Ni、Co、Mn 三



图 4 LNCM811D、LNCM811C的EDS面扫图 Fig.4 EDS surface scanning mappings of LNCM811D and LNCM811C





报

种元素在材料二次颗粒中的分布。由图4可知,Ni、 Co、Mn三种元素可以均匀分布在颗粒中,并能够形 成均一、规则和结构稳定颗粒。说明表面活性剂的 加入并不会影响材料的元素分布以及材料的结构, 不会对材料的合成产生影响。

2.3 电化学性能分析

为研究表面活性剂的添加对材料电化学性能 的影响,对上述3种电极材料所组装的电池进行了 GCD、CV 以及 EIS 测试。图 6 为 LNCM811、 LNCM811D 和 LNCM811C 样品在 0.1C 倍率条件下 的首次充放电曲线。由图6和表2可知,无论加入 何种表面活性剂,均能够提升LNCM811样品的首次 充放电容量。随着表面活性剂碳氢链的长度逐渐 变长,样品的首次充放电比容量呈上升趋势。添加 DTAB和CTAB之后,首次充电容量分别达到225.89 mAh·g⁻¹(0.1C) 和 251 mAh·g⁻¹(0.1C), 远 高 于 LNCM811的190.1 mAh·g⁻¹(0.1C);2种样品的首次放 电比容量分别为183.1和216.7 mAh·g⁻¹(0.1C),高于 LNCM811样品的161.2 mAh·g⁻¹。图7为3种样品在 0.1C倍率之下循环100次的GCD曲线。结合图6和 图 7 可知,首次充电比容量 LNCM811C 最高, LNCM811D次之。由表2可知,经100圈GCD循环 之后,LNCM811、LNCM811D和LNCM811C的容量 保持率分别为81.69%、84.27%和85.09%,2种表面



图6 不同材料的首次充放电曲线(0.1C)



活性剂的添加均提升了样品的充放电比容量和容 量保持率。由图7可知,所有样品除了首次循环存 在部分不可逆容量之外,其余循环的充放电效率都 接近100%。虽然添加DTAB之后的首次充放电比 容量以及100圈循环之后的比容量均低于 LNCM811C样品,但相比于LNCM811,其具有较高 的充放电比容量及较好的循环稳定性。因此,由图 7和表2可知,CTAB对材料电化学性能(充放电比容 量和容量保持率)的提升效果最好。图8为3种样品 所装配的电池在1C倍率下,200次GCD循环测试的 曲线图。由图可知,随着电流密度的增大,所有样 品的放电比容量相较于0.1C倍率时均有所减小。 在经过200次GCD循环之后,LNCM811、LNCM811D 和 LNCM811C 样品的容量保持率分别为 43.9%、 67.4% 和 71.1%。由此可知, DTAB 和 CTAB 的添加 显著改善了材料在大电流密度下的放电性能,CTAB 的提升效果最为明显。因为LNCM811C样品有着 更小的粒径,缩短了锂离子扩散路径,更有利于在 高电流密度下锂离子的脱嵌。此外,由SEM 截面图 3g~3i 可知,相比于 LNCM811 和 LNCM811D, LNCM811C样品有着更加致密的颗粒堆积度,结构 更加稳定,在充放电过程中不容易粉化。更加稳定 的内部结构使得材料在大电流密度下仍可以较好 地保持整体结构的完整性,循环稳定性得以提高。



图 7 0.1C 下不同材料的 GCD 曲线

Fig.7 GCD curves of different materials at 0.1C

表2 不同材料放电比容量数据

Table 2	Discharge	specific	capacity	data	of	different	materials	S
---------	-----------	----------	----------	------	----	-----------	-----------	---

Sample	1st discharge capacity / (mAh $\boldsymbol{\cdot}g^{-1})$	100th discharge capacity / $(mAh \boldsymbol{\cdot} g^{-1})$	Retention rate / $\%$
LNCM811	161.2	131.7	81.69
LNCM811D	183.1	154.3	84.27
LNCM811C	216.7	184.4	85.09

图 9 为 3 种样品的倍率性能曲线图。由图可知,因 为电极的极化,所有样品的放电容量随着电流密度 的 提 升 而 逐 渐 减 少 。 相 比 于 LNCM811 及 LNCM811D 样品,LNCM811C 样品有着更好的倍率 性能。所有添加了表面活性剂的样品倍率性能均 优于 LNCM811样品。倍率性能的提升得益于形貌 的改善减少了颗粒的团聚,使得比表面积增大;粒 径的减小使得材料有着更快的锂离子扩散速率。 此外,疏松多孔的结构增大了材料与电解液的接触 面积,更有利于大电流密度下锂离子的脱嵌。



图8 1C下不同材料的GCD曲线

Fig.8 GCD curves of different materials at 1C





Fig.9 Rate performance curves of different materials

为探究表面活性剂的加入对不同材料对应电极的极化和反应体系可逆性的影响,对制备的电极进行了 CV测试。由图 10 可知,所有电极均在 3.5~ 4.2 V之间出现了 1 对主氧化还原峰,对应于 Ni²⁺→ Ni³⁺→Ni⁴⁺。LNCM811C 电极出现了 3 对氧化还原 峰,说明发生了 3 种相变,分别是 H1—M、M—H2、 H2—H3^[29]。LNCM811 和 LNCM811D 电极的 CV 曲 线中仅出现一个明显的阳极峰,说明 Ni²⁺直接氧化 为 Ni⁴⁺。Ni²⁺直接氧化为 Ni⁴⁺是由于 NiO₆八面体中 Ni³⁺的 Jahn-Teller 变形所致^[30]。由图 10 可知,



图 10 (a) LNCM811、(b) LNCM811D 和(c) LNCM811C 电极的 CV 曲线 Fig.10 CV curves of (a) LNCM811, (b) LNCM811D and (c) LNCM811C electrodes

LNCM811、LNCM811D、LNCM811C电极在首次扫描 循环后,主要的氧化峰和还原峰分别位于4.012和 3.567 V、3.955和3.614 V、3.908和3.601 V;氧化峰 和还原峰之间的电压差分别为0.445、0.341和0.307 V。第2个扫描循环中,3种电极氧化还原峰之间的 电位差分别为0.434、0.328和0.273 V。由此可知, 无论是第1圈扫描循环还是第2圈,LNCM811C的电 压差均最小。电化学可逆性可以由氧化峰和还原 峰之间的电压差来决定,峰电位差越小,极化作用 也越小,反应体系的可逆性随之越好^[31]。结果证明, 表面活性剂的改性使颗粒形貌和粒径得以改善,提 升了结构稳定性,整个电极体系的氧化还原反应可 逆性更好,极化减小。

通过交流阻抗测试(EIS)研究了表面活性剂改 性对上述所有电极电荷转移动力学的影响,如图11 所示。由图11a可知,高频区实轴的截距代表了电 解质溶液的电阻和电接触电阻,称为*R*_s;中频区半圆 代表电荷转移阻抗,称为*R*_{et},是由电解质和电极界 面之间的电荷转移引起的^[32]。低频区斜线代表了锂 离子在电极中的扩散电阻,称为Warburg阻抗^[33]。 利用ZSimpWin软件对所有样品电极的阻抗数据进 行了拟合计算。由表3可知,LNCM811、LNCM811D

和 LNCM811C 电极的 R。和 R。分别为 8.910、7.027、 8.2 Ω 和 371.6、104.1、99.3 Ω。 与拟合后的 R_a和 R_d 值相比,误差均在很小的范围内。因为有着相同的 电解质,所以各电极的R。值差别不大。随着表面活 性剂的加入,样品的R_e明显减小。更小的R_e值说明 改性后的样品有着更小的电荷转移阻抗。在低频 区,可以看出LNCM811D、LNCM811C样品的曲线斜 率均明显大于LNCM811的斜率。其中,LNCM811C 样品的曲线斜率最大,说明LNCM811C电极有着最 小的锂离子扩散电阻。由图11b可知,经过0.1C倍 率下100次充放电循环之后,所有电极的阻抗值均 有所增加。其中,LNCM811的R。值最大,为499.7 Ω , LNCM811D的 R_{et} 值为 227 Ω , LNCM811C的 R_{et} 值 最小,为179.3 Ω。即使在100次充放电循环完成之 后,相比于 LNCM811 和 LNCM811D 样品, LNCM811C仍然有着更小的电荷扩散势阻。因为粒 径的减小缩短了锂离子扩散路径,使得锂离子传输 效率提升,电子转移更快,从而降低了电荷的转移 阻抗。由此可以解释,无论是哪种表面活性剂的加 入都改善了颗粒形貌并减小了粒径,协同地帮助降 低阻抗,从而提高了倍率性能和循环性能,降低了 极化。其中,CTAB的改性效果最好,使改性后的样



图 11 (a)不同电极的阻抗及拟合阻抗对比; (b) 0.1C、100次充放电循环后的阻抗谱



表3	不同材料的阻抗值及拟合后的误差	

Table 3	Impedance values	of different ma	terials and error	after fitting

Sample	$R_{ m s}$ / Ω	Error / %	$R_{ m ct}$ / Ω	Error / %	$R_{ m total}$ / Ω
LNCM811	8.910	4.29	371.6	3.29	380.51
LNCM811D	7.027	3.08	104.1	2.61	111.13
LNCM811C	8.200	2.69	99.3	2.28	107.50

品有着更好的动力学性能。

3 结 论

以表面活性剂DTAB和CTAB作为添加剂,合成 了具有特殊形貌的橄榄球形高镍三元正极材料。 得益于更加规整的形貌及更小的粒径,表面活性剂 改性的样品有着更好的性能。LNCM811C样品在 0.1C倍率下首次放电容量达到216.7 mAh·g⁻¹,100 次充放电循环后容量保持率达85.09%。在1C倍率 下充放电循环200次仍然有着71.5%的容量保持 率。表面活性剂CTAB对材料电化学性能提升效果 最好,这为高镍三元正极材料的改性研究提供了一 种更加新颖有效的思路。

参考文献:

- [1] Tan X R, Zhang M L, Li J, Zhang D Y, Yan Y X, Li Z M. Ceram. Int., 2020,46(14):21888-21901
- [2] Gan Q M, Qin N, Zhu Y H, Huang Z X, Zhang F C, Gu S, Xie J W, Zhang K L, Liu L, Lu Z G. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2019,11(13): 12594-12604
- [3] Shi M, Li R W, Liu Y L. J. Alloys Compd., 2021,854:157-162
- [4] Tong H, Dong P Y, Zhang J F, Zheng J C, Yu W J, Wei K, Zhang B, Liu Z M. J. Alloys Compd., 2018,764:44-50
- [5] Gao S, Zhan X W, Cheng Y T. J. Power Sources, 2019,410:45-52
- [6] Wang Z, Zhong H, Song G W. J. Alloys Compd., 2020,849:156467
- [7] Ma Y, Xu M, Zhang J B, Liu R, Wang Y M, Xiao H H, Huang Y Y, Yuan G H. J. Alloys Compd., 2020,848:156387
- [8] Chiba K, Yoshizawa A, Isogai Y. J. Storage. Mater., 2020,32:101775
- [9] Lei Y K, Ai J J, Yang S, Lai C Y, Xu Q J. J. Taiwan Inst. Chem. Eng., 2019,97:255-263
- [10]Zhang D K, Liu Y, Wu L, Feng W, Jin S L, Zhang R, Jin M L. Electrochim. Acta, 2019,328:135086
- [11]Yang Z G, Guo X D, Xiang W, Hua W B, Zhang J, He F R, Wang K, Xiao Y, Zhong B H. J. Alloys Compd., 2019,699:358-365
- [12]Xiang W, Zhu C Q, Zhang J, Shi H, Liang Y T, Yu M H, Zhu X M, He F R, Lv G P, Guo X D. J. Alloys Compd., 2019,786:56-64
- [13]Li X L, Jin L B, Song D W, Zhang H Z, Shi X X, Wang Z Y, Zhang L Q, Zhu L Y. J. Energy Chem., 2020,40:39-45
- [14]Liu W, Li X F, Xiong D B, Hao Y C, Li J W, Kou H R, Yan B, Li D J, Lu S G, Koo A, Adair K, Sun X L. *Nano Energy*, **2018**,**44**:111-120

- [15]Schipper F, Bouzaglo H, Dixit M, Erickson E, Weigel T, Talianker M, Grinblat J, Burstein L, Schmidt M, Lampert J, Erk C, Markovsky B, Major D, Aurbach D. Adv. Energy Mater., 2018,8(4):1701682
- [16]Meng K, Wang Z X, Guo H J, Li X H, Wang D. Electrochim. Acta, 2018,211:822-831
- [17]Liang L W, Hu G R, Cao Y B, Du K, Peng Z D. J. Alloys Compd., 2015,635:92-100
- [18]Li Y C, Xiang W, Xiao Y, Wu Z G, Xu C L, Xu W, Xu Y D, Wu C, Yang Z G, Guo X D. J. Power Sources, 2019,423:144-151
- [19]Hou A L, Liu Y X, Ma L B, Zhang L, Li J J, Zhang P F, Chai F T, Ren B Z. Ceram. Int., 2019,45:19420-19428
- [20]郭孝东,徐春柳,向伟,吴振国,钟本和.工程科学与技术,2020, 52(1):10-16
 - GUO X D, XU C L, XIANG W, WU Z G, ZHONG B H. Advanced Engineering Sciences, 2020,52(1):10-16
- [21]Jiang M, Zhang Q, Wu X C, Chen Z Q, Danilov D, Eichel R, Notten P. ACS Appl. Energy Mater., 2020,3(7):6583-6590
- [22]Zhou H M, Yang Z H, Yin C J , Yang S L, Li J. Ceram. Int., 2018,44 (16):20514-20523
- [23]Fan J M, Li G S, Luo D, Fu C C, Li Q, Zhang J, Li L P. Electrochim. Acta, 2015,173:7-16
- [24]Zhao X X, Liu B, Yang J L, Hou J J, Wang Y X, Zhu Y L. J. Alloys Compd., 2020,832:154464
- [25]Liu Xi L, Wang S, Wang L, Wang K, Wu X Z, Zhou P F, Miao Z C, Zhou J, Zhao Y, Zhuo S P. J. Power Sources, 2019,438:227017
- [26]Zhang L S, Wang H, Wang L Z, Cao Y. Appl. Surf. Sci., 2018,450:461 -467
- [27]蔡亚菱,李亚飞,王增梅,张耀,陈坚,郭新立.无机材料学报, 2016,31(12):1289-1294

CAI Y L, LI Y F, WANG Z M, ZHANG Y, CHEN J, GUO X L. J. Inorg. Mater., 2016,31(12):1289-1294

- [28]Xia Y, Gao Z N, Liao X M, Pan C C, Zhang Y F, Feng X S. CrystEng-Comm, 2017,19(43):6547-6555
- [29]Wang Z, Zhong H, Song G W. J. Alloys Compd., 2020,849:156467
- [30]Gu H, Wang J, Wang Z T, Tong J X, Qi N, Han G D, Zhang M. Appl. Surf. Sci., 2021,539:148034
- [31]Lei T X, Li Y J, Su Q Y, Cao G L, Li W, Chen Y X, Xue L L, Deng S Y. Ceram. Int., 2018,44:8809-8817
- [32]胡国荣, 卢苇, 梁龙伟, 曹雁冰, 彭忠东, 杜柯. 无机化学学报, 2015,31(1):159-165
 - HU G R, LU W, LIANG L W, CAO Y B, PENG Z D, DU K. *Chinese* J. Inorg. Chem., **2015**,**31**(1):159-165
- [33]Li Y, Wang J, Huang H X, Wang J, Liang M M. Adv. Powder Technol., 2019,30:1442-1449