

# 不同锂源对高温固相法制备 NCM811 正极材料 储锂性能的影响

芦志刚, 李延伟, 姜吉琼, 李 伟, 姚金环

(桂林理工大学, 广西 桂林 541004)

**摘 要:** 采用 4 种不同的锂盐(LiOH·H<sub>2</sub>O、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、LiNO<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>COOLi), 以高温固相法制备了 LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>(NCM811) 正极材料。利用 X 射线粉末衍射(XRD)和场发射扫描电子显微镜(FESEM)对所制 LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> 材料的微观结构进行了表征。发现所有合成的 LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> 样品颗粒尺寸均为微米级, 具有层状结构(R-3m 空间群)。电化学测试结果表明, 采用不同锂源制备的 LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> 样品的电化学性能差别很大。其中采用 LiOH·H<sub>2</sub>O 为锂源, 经 500 °C 预烧结 6 h 后, 在 800 °C 下烧结 16 h 获得的样品锂镍混排程度最低, 电化学性能最佳。在 0.1 C (1 C=180 mA/g) 倍率下其可逆比容量高达 206.2 mAh/g, 在 10 C 大倍率下, 其可逆比容量仍保持有 80.9 mAh/g; 在 0.5 C 倍率下 100 次充放电循环过程中, 最高放电比容量为 176.2 mAh/g, 平均放电比容量为 140.1 mAh/g。动力学及电极稳定性分析发现, LiOH·H<sub>2</sub>O 制备的样品的电化学可逆性最好, Li<sup>+</sup>扩散系数最大, 充放电循环过程中结构稳定性最好。

**关键词:** 锂离子电池; NCM811; 正极材料; 固相烧结; 储锂性能

**中图分类号:** TM912

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2021)10-3757-08

锂离子电池具有能量密度大、使用寿命长、工作温度范围宽等优点, 被广泛应用于便携式电子设备、新能源汽车以及固定电源储能等领域<sup>[1-3]</sup>。目前锂离子电池负极材料基本都采用石墨, 所以正极材料的能量密度就决定了一个电池的能量密度。比如, LiFePO<sub>4</sub>/C 和 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/C 电芯的能量密度为 120~140 Wh kg<sup>-1</sup>, 而 NCM111/C 可达到 180 Wh kg<sup>-1</sup>, 若正极材料采用 NCM811, 电芯的能量密度则高达 250 Wh kg<sup>-1</sup><sup>[4]</sup>。因此, 为进一步提高锂离子电池的能量密度, 正极材料采用高镍三元材料是当前的必然选择。

本研究以 4 种不同的常见锂盐, 和商业镍钴锰氢氧化物单晶前驱体混合均匀, 通过简单的高温固相法获得类球形结构的 LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> 材料, 系统考察不同的锂源对最终产物的微观结构以及储锂性能的影响, 为高镍三元材料合成工艺的优化和性能改进提供一些参考。

## 1 实验

用 4 种不同的锂盐(LiOH·H<sub>2</sub>O、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、LiNO<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>COOLi) 与商业镍钴锰氢氧化物单晶前驱体合成 LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> 材料, 对于每种锂源, 锂与总的金属离子摩尔比(Li/M)为 1.1:1。将镍钴锰氢氧化物单晶前驱体

(电池级, 深圳格林美股份有限公司) 与 4 种锂盐分别混合, 各自经过研钵研磨均匀, 研磨时间为 1 h, 之后转入刚玉方舟, 置于管式炉中在氧气气氛下煅烧。在前期探索中, 对烧结温度和烧结时间进行了优化, 最终确定了如下较优的烧结条件: 室温下先加热到 500 °C 保温 6 h, 然后继续升温到 800 °C 烧结 16 h, 升温速率为 5 °C/min。

采用荷兰帕纳科公司的 X'Pert 3 Powder 型多功能 X 射线衍射仪(XRD)对样品进行物相分析, 以 Cu 靶为靶源, λ=0.154 056 nm, 加速电压为 40 kV、电流为 40 mA, 扫描速度为 0.6565 °/s, 扫描范围为 10°~80°。采用日本日立公司的 SU5000 场发射扫描电子显微镜(FESEM)对样品的形貌进行分析。

将制备好的 LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> 正极材料与 Super P、PVDF 按照 8:1:1 的质量比进行混合, 放入玛瑙研钵中并加入适量的 NMP, 在红外烤灯下研磨, 得到稀稠度适中的浆料; 将研磨好的浆料涂覆在铝箔上, 80 °C 下真空干燥 12 h。然后用裁片机将其冲裁成直径为 16 mm 的圆形极片(活性物质负载量为 1.0~1.2 mg/cm<sup>2</sup>) 备用。将冲裁好的极片作为工作电极, 以金属锂片为对电极, 以 Celgard 2500 微孔聚丙烯膜为隔膜, 以 1.0 mol/L LiPF<sub>6</sub> 的碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)和碳酸二乙酯(DEC)

收稿日期: 2020-11-01

基金项目: 广西自然科学基金(2018GXNSFBA281114, 2017GXNSFAA198117)

作者简介: 芦志刚, 男, 1996 年生, 硕士生, 桂林理工大学化学与生物工程学院, 广西 桂林 541004, 电话: 0773-2538354, E-mail: 2285141312@qq.com

(V(EC):V(DMC):V(DEC)=1:1:1) 为电解液, 在氩气保护的手套箱中组装成 CR2016 型纽扣电池。

使用 CHI760E 电化学工作站 (上海辰华) 对组装好的扣式电池进行循环伏安 (CV, 扫描速度为 0.1~1.0 mV/s) 和交流阻抗 (EIS, 频率为  $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{-2}$  Hz, 交流信号振幅为 5 mV) 测试。CV 测试的电位窗口为 2.7~4.3 V(vs Li<sup>+</sup>/Li)。使用 Neware BTS-5 V/10 mA 型多通道电池测试系统 (深圳市新威尔电子有限公司) 对组装好的扣式电池在恒温 25 °C 下进行恒电流充放电测试, 电位窗口设置为 2.7~4.3 V(vs Li<sup>+</sup>/Li)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构表征

图 1 是镍钴锰氢氧化物前躯体的 XRD 图谱。从图中可以看出, 所有衍射峰位置都与 Ni(OH)<sub>2</sub> 标准卡片 (JCPDS 卡号:14-0117) 相一致, 没有出现其他杂峰。图 2 是不同锂源制备样品的 XRD 图谱。从主图中可以看出, 所有样品的衍射峰位置都与 (Li<sub>0.98</sub>Ni<sub>0.02</sub>)-(Li<sub>0.05</sub>Ni<sub>0.75</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>)O<sub>2</sub> 标准卡片 (JCPDS 卡号: 70-4314) 相一致, 没有出现其他杂质峰, 这表明 4 种不同锂盐所制备的 LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> 材料都属于空间群为 R-3m 的 α-NaFeO<sub>2</sub> 型层状六方相结构, 且产物的相纯度较高。(006)/(102)、(108)/(110) 2 组毗邻峰的分裂程度反映晶体结构生长的完美程度<sup>[5]</sup>, 从图 2 右侧的 2 组衍射峰放大图可以发现, 4 个样品的这 2 组峰均分裂较明显, 这说明其晶格生长较充分<sup>[6]</sup>。

用 GSAS 软件对 4 个样品的 XRD 谱图进行

Rietveld 精修, 结果如图 3 所示。表 1 列出了分析所得的晶胞参数 *c*、*a*、*c/a* 值、峰强度 *I*<sub>(003)</sub>/*I*<sub>(104)</sub> 值、锂镍混排比例及精修误差。4 个样品精修值与测量值的

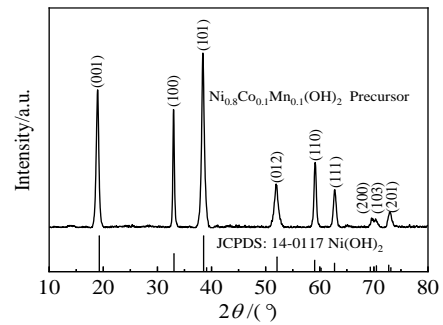


图 1 镍钴锰氢氧化物前躯体的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of the Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>(OH)<sub>2</sub> powder

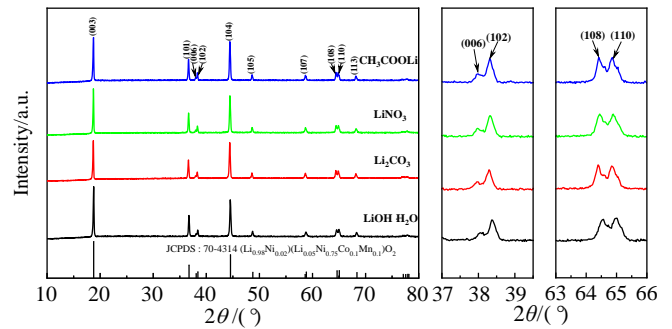


图 2 不同锂盐制备的 LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> 样品的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> samples prepared by different lithium sources

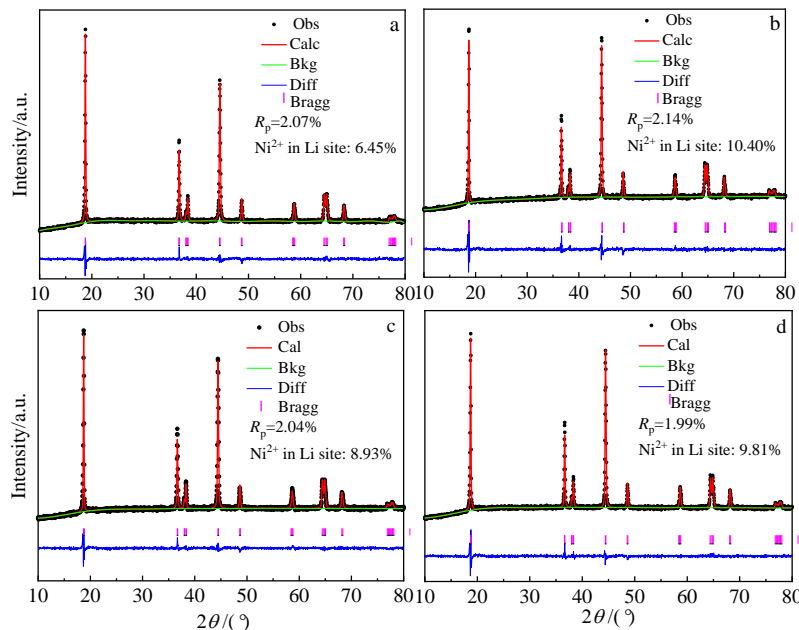


图 3 不同样品的 XRD Rietveld 精修结果

Fig.3 Rietveld refinement profiles of the XRD data of the samples prepared by LiOH·H<sub>2</sub>O (a), Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (b), LiNO<sub>3</sub> (c), and CH<sub>3</sub>COOLi (d)

差值平方和 ( $\chi^2$ ) 较小 ( $\sim 2$ ), 表明拟合结果好, 精修结果是可信的。 $c/a$  值是评判六方相层状结构完好程度的重要标准, 在立方相中  $c/a=2\sqrt{6}\approx 4.9$ , 该比值随着层状结构的完善而增大,  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{COOLi}$  合成的 4 个样品的  $c/a$  值依次为 4.9450、4.9450、4.9448、4.9430, 均大于  $\text{LiNiO}_3$  的 4.93, 表明 4 个样品均具有较好的六方相层状结构。峰强度比  $I_{(003)}/I_{(104)}$  是评价 NCM 三元材料晶体结构中 Li/Ni 混排的重要参数, 通常认为该比值大于 1.2 时, 所制备材料锂层中存在的  $\text{Ni}^{2+}$  较少<sup>[7]</sup>。 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{COOLi}$  制备样品对应的  $I_{(003)}/I_{(104)}$  值分别为 1.372、1.075、1.212、1.110, 其中  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  制备的样品的  $I_{(003)}/I_{(104)}$  值最大, 为 1.372, 精修结果也表明, 其镍锂混排程度最低 (6.45%), 这将有利于材料的脱嵌锂性能<sup>[8]</sup>。

从图 4 镍钴锰氢氧化物前驱体的 SEM 像可以看出, 镍钴锰氢氧化物前驱体具有由厚度为 100 nm 左右的片状一次颗粒团聚而成的类球形二次颗粒。不同锂源制备样品的 SEM 测试结果如图 5 所示。从图 5 可以看出, 4 种锂源制备的样品均保持有类球形二次颗粒, 粒径尺寸主要集中在 1~3  $\mu\text{m}$ , 其中  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  制备的样品, 表面较粗糙, 表明剩余锂化合物较多;  $\text{CH}_3\text{COOLi}$  制备的样品颗粒较为松散, 一次颗粒间结合不是很紧密,  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{LiNO}_3$  制备样品的形貌

比较规整, 表面光滑, 二次颗粒看上去也相对更加紧实, 推断其电化学性能可能会更好。

## 2.2 电化学性能分析

图 6a 为不同锂源制备样品的倍率性能曲线。从图中可看出,  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  制备的样品具有在不同倍率下最高的放电比容量。在 0.1 C 倍率下, 可逆比容量高达 206.2 mAh/g。在高倍率 (5 C、10 C) 条件下, 4 个样品放电比容量差距增大,  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  制备的样品表现出更高的放电比容量, 其中在 10C 倍率下, 可逆比容量仍保持在 80.9 mAh/g。说明其高倍率性能更好。图 6b、6c 为不同锂源制备样品的微分容量曲线与 0.1 C 第 2 次充放电曲线。从图 6b 中可以看出,  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  制备的样品具有最小的氧化电位, 最大的还原峰电位, 具有最好的电化学反应可逆性。从图 6c 中可以看出,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  制备的样品放电比容量最小, 其放电电压始终最低, 表明其极化最大;  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  制备的样品放电比容量最大, 且放电电压始终最大, 表明其极化最小。并且  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  制备的样品具有明显更大的  $\text{H}_2\leftrightarrow\text{H}_3$  相转变电流<sup>[9]</sup>, 对应其高电位 (4.2 V 左右) 更大的比容量。根据各样品间充放电曲线的情况可以判断,  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  制备样品在各个相转变电压区间均具有更高的比容量, 或者说其结构可逆性更好, 极化更小。

表 1 不同锂源制备样品的晶胞参数及峰强比

Table 1 Lattice parameters and  $I_{(003)}/I_{(104)}$  peak intensity ratios of the samples prepared by different lithium sources

Lithium source	$a=b/\text{nm}$	$c/\text{nm}$	$c/a$	$I_{(003)}/I_{(104)}$	$\text{Li}^+/\text{Ni}^+$ mixing degree/%	$\chi^2$
$\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$	0.287 061(5)	1.419 53(3)	4.945 0	1.372	6.45	2.134
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	0.287 055(5)	1.419 52(3)	4.945 0	1.075	10.4	2.327
$\text{LiNO}_3$	0.287 256(4)	1.420 41(3)	4.944 8	1.212	8.93	1.981
$\text{CH}_3\text{COOLi}$	0.287 545(4)	1.421 33(3)	4.943 0	1.110	9.81	2.029

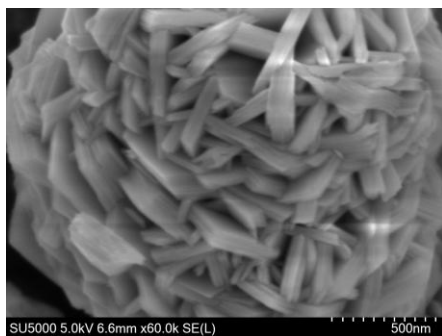


图 4 镍钴锰氢氧化物前驱体的 SEM 像

Fig.4 SEM image of the nickel cobalt manganese hydroxide precursor

不同锂源制备的 NCM811 样品在 0.5 C 电流密度下的循环性能如图 6d 所示, 循环前以 0.1 C 电流密度活化了 1 次。从图中可以看出,  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{COOLi}$  制备的样品, 在 0.5 C 下的初始放电比容量分别为 176.2、131.2、147.6、133.2 mAh/g, 循环 100 次平均放电比容量分别为 140.1、104.6、119.8、116.1 mAh/g, 循环 100 次后容量保持率分别为 64.7%、63.2%、64.2%、71.8%, 其中  $\text{CH}_3\text{COOLi}$  制备的样品容量保持率虽然最高, 但它的整体放电比容量较低, 综合来说  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  制备的样品性能更佳。

图 7a、7b 分别是不同锂源制备的样品的循环伏安测试曲线。从图中可以看出, 几个测试曲线在 3 V 左右均没有出现氧化还原峰, 说明在循环过程中没生成

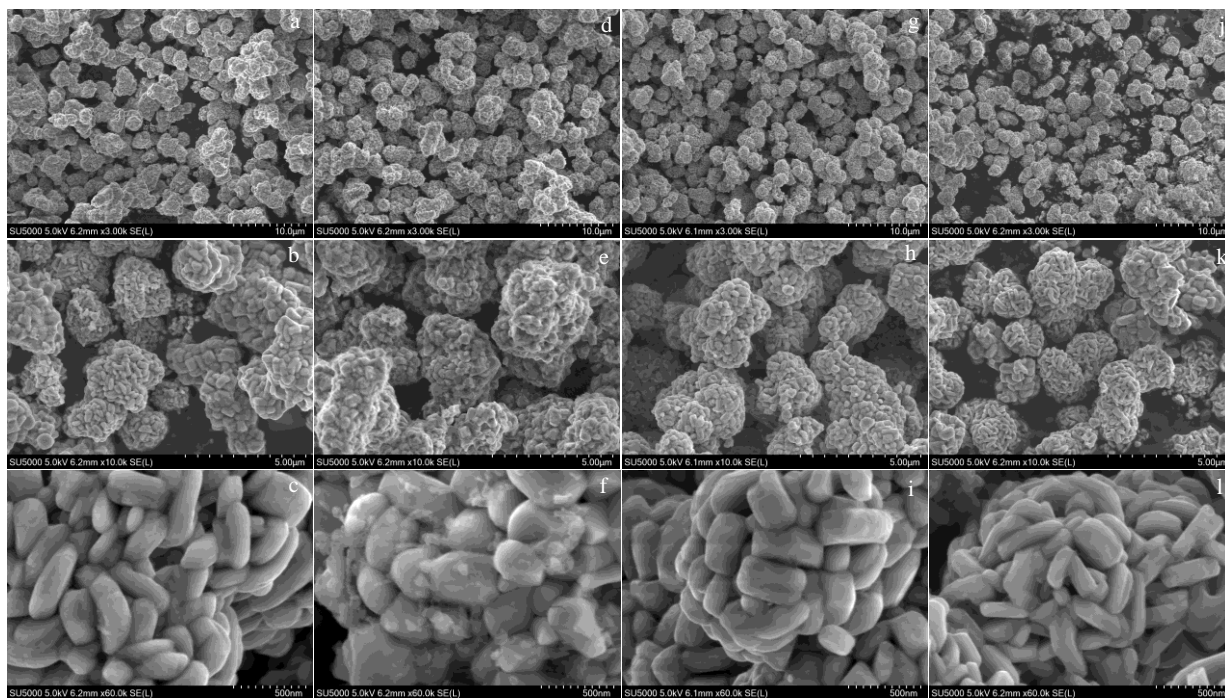


图 5 不同锂源制备样品的 SEM 像

Fig.5 SEM images of the samples prepared by different lithium sources: (a~c) LiOH H<sub>2</sub>O, (d~f) Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, (g~i) LiNO<sub>3</sub>, and (j~l) CH<sub>3</sub>COOLi

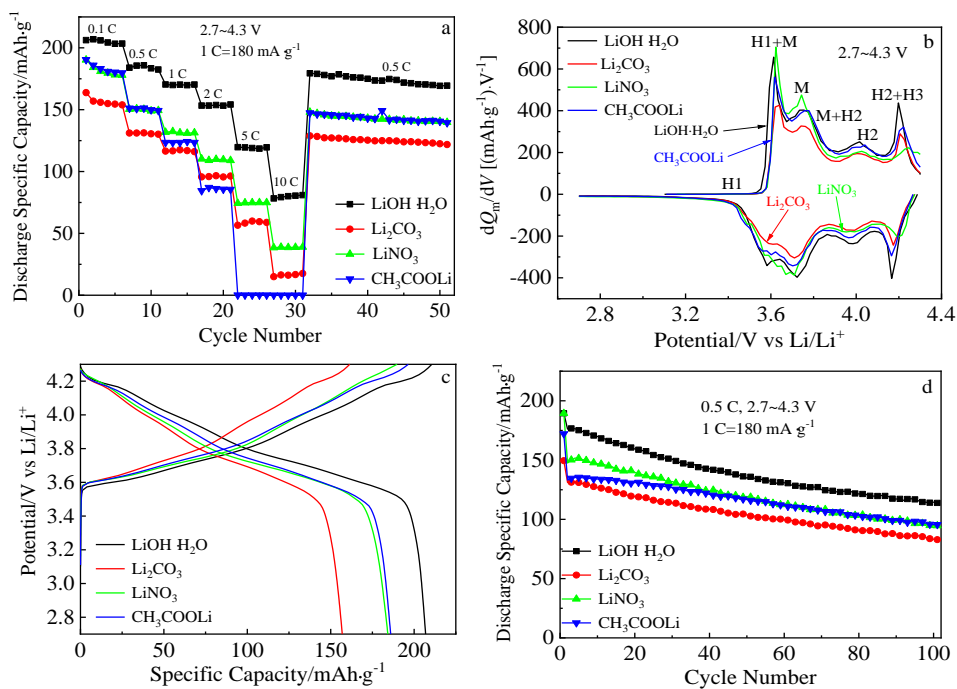


图 6 不同锂源制备样品的倍率性能曲线；0.1 C 下第 2 次微分容量曲线；各样品 0.1 C 下第 2 次充放电曲线；不同锂源制备样品在 0.5 C 下的循环性能

Fig.6 Rate performance of the samples prepared by different lithium sources (a), the second cycle differential capacity curves at 0.1 C (b), the second cycle charge and discharge curves of the four samples at 0.1 C (c), cycling performance of the four samples prepared by different lithium sources at 0.5 C (d)

锰富集尖晶石相<sup>[10]</sup>。在高镍层状正极材料中, 随着充放电过程的进行,  $\text{Li}^+$ 不断地嵌入和脱出, 在 3.6~4.1 V 的电压范围内出现的阴阳极峰对应于  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$ 和  $\text{Ni}^{4+}$  3 种镍离子之间的氧化还原反应<sup>[11,12]</sup>, 4 个样品中除了以  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  为锂源制备的样品, 其它 3 个样品的  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  的峰位电压明显偏高, 这可能是由于这三者的阳离子混排程度较高, 导致电池出现较大的极化。在随后的循环中, 样品的氧化峰电位都有所降低, 氧化还原峰间距有所减小, 说明材料在循环过程中的极化程度在减小并保持结构稳定。通常认为对于首周氧化峰电位在后续的循环伏安测试中降低的原因是首周电池活化并在电极表面生长固体电解质界面(SEI)层, 因而首周的电极极化程度大, 而在后续过程中降低<sup>[13]</sup>。电极极化程度的减小标志着电池氧化还原可逆性的增强, 说明经过首周活化后的电池的充放电可逆性增强, 充放电效率增大。其中, 用  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  制备的样品具有 3 对氧化还原峰, 分别对应六方相向单斜相 (H1/M)、单斜相向六方相 (M/H2) 和六方相向六方相 (H2/H3) 的转变<sup>[14]</sup>。  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{COOLi}$  合成的 4 个样品的初始阴阳极峰电势差  $\Delta V$  分别为 0.242、0.727、0.421、0.454 V, 而对于第 2 个循环开始, 4 个样品的氧化还原电势差  $\Delta V$  的值分别为 0.091、0.508、0.228、0.286 V, 更小的阴阳极峰电势差意味着更小的电极极化<sup>[15,16]</sup>,  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  样品的电化极化最小, 这也解释了它相对更优异的倍率、循环性能和电化学稳定性。

一般说来, 对于体相扩散步骤控制的电极反应, 其循环伏安曲线中的峰值电流与扫描速率可以用 Randles-Sevcilk 方程来描述<sup>[17,18]</sup>:

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} C_{\text{Li}} A v^{1/2} D_{\text{Li}}^{1/2} \quad (1)$$

其中,  $i_p$  是 CV 曲线中的峰值电流 (A),  $n$  是电极反

应中转移的电子数目,  $C_{\text{Li}}$  是电极材料结构中  $\text{Li}^+$  的浓度,  $A$  是电极材料与电解液的接触面积 (此处可以利用极片的几何面积近似取代,  $A=2.01 \text{ cm}^2$ ),  $v$  是 CV 的扫描速度 ( $\text{V s}^{-1}$ )。

图 8 给出了 4 个样品在不同扫描速度下 (0.1~1.0  $\text{mV s}^{-1}$ ) 的 CV 曲线。可以看到, 随着扫描速度的增加, 氧化峰和还原峰的峰强和面积逐渐增大, 同时氧化峰峰位向高电压偏移, 还原峰峰位向低电压偏移。这一定程度上也反映了电池的极化情况, 4 个样品中, 相比较而言, 仅  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  在高扫速下仍能表现出较好的氧化还原峰位, 极化最小, 其它 3 个样品, 可能由于较高程度的阳离子混排, 对锂离子扩散产生一定程度的阻碍作用。

此处选取最强氧化还原峰分别进行拟合, 图 9a 是 4 种样品电极峰值电流  $i_p$  与扫描速度的平方根  $v^{1/2}$  的线性拟合图。据此分别计算出脱锂和嵌锂过程中锂离子的扩散系数  $O\text{-}D_{\text{Li}}$  和  $R\text{-}D_{\text{Li}}$ 。拟合结果在表 2 中做出对比。从表中可以明显看出,  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  制备样品的锂离子扩散系数( $O\text{-}D_{\text{Li}}$ )( $R\text{-}D_{\text{Li}}$ )-积大于其它三者, 这与倍率性能的结果相一致, 进一步证明了  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  制备的样品性能更优, 层状材料中存在一定量阳离子混排会阻碍锂离子的快速扩散。图 9b 是所有样品首次循环后的电化学交流阻抗图谱。4 个样品均为恒流充电到 4.3 V, 静置 2 h 后进行 EIS 测试。图 9b 中, 高频区 Nyquist 图与实轴的交点为溶液电阻  $R_s$ , 高频区的半圆代表 SEI 膜电阻 ( $R_{\text{sf}}$ ); 中频区的半圆代表电荷转移阻抗 ( $R_{\text{ct}}$ ); 低频区斜线对应的是 Warburg 阻抗<sup>[19,20]</sup>。采用等效电路对交流阻抗图谱进行拟合分析后发现, 首次循环后, 4 个样品 ( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{COOLi}$ ) 的溶液电阻  $R_s$  相差不多, 分别为 1.8、1.5、1.9、1.5  $\Omega$ , 但用  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  制备样品的膜

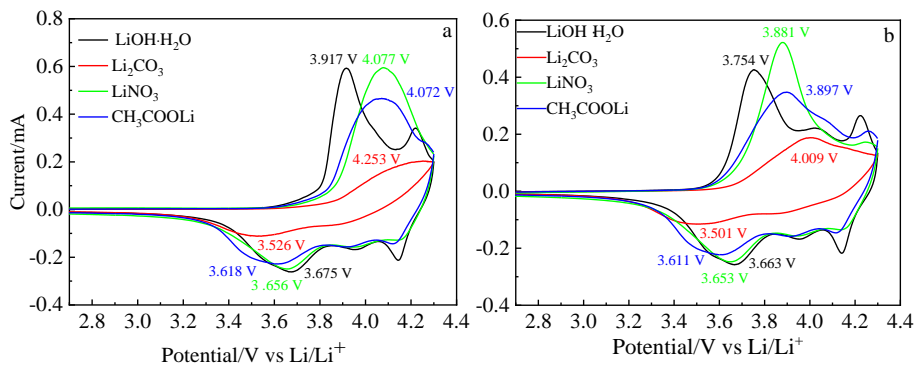


图 7 不同锂源制备的样品在 0.1 mV/s 下第 1 次和第 2 次循环伏安曲线

Fig.7 The first (a) and the second (b) cycle CV curves of the samples prepared by different lithium sources at 0.1 mV/s

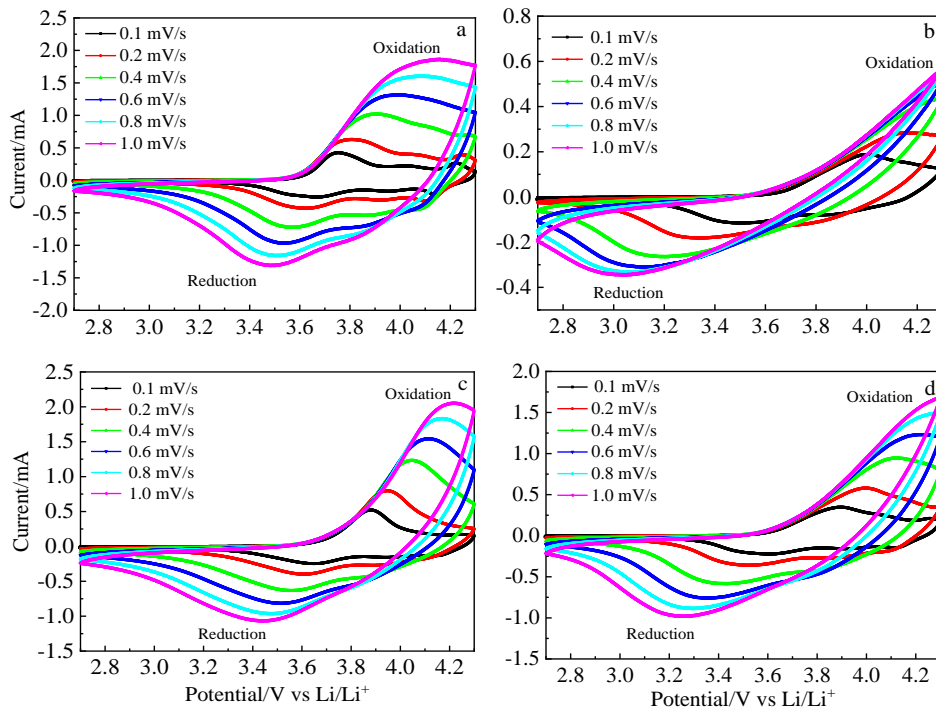


图 8 不同锂源制备的样品在不同扫速下的 CV 曲线

Fig.8 CV curves of samples prepared by different lithium sources at different scanning speeds: (a) LiOH·H<sub>2</sub>O, (b) Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, (c) LiNO<sub>3</sub>, and (d) CH<sub>3</sub>COOLi

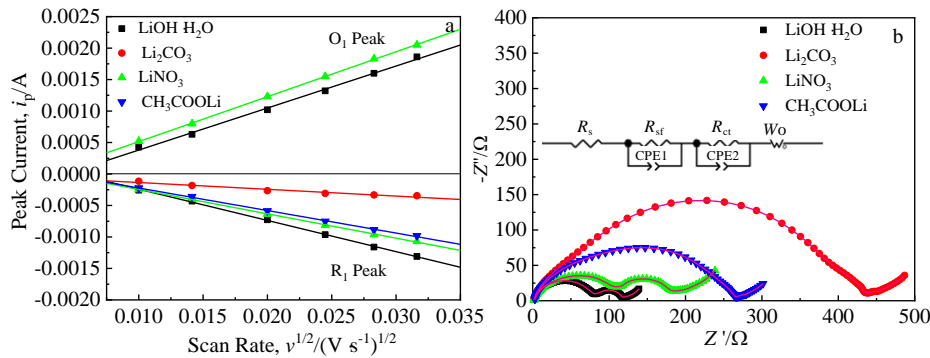


图 9 CV 曲线中峰值电流  $i_p$  与扫描速度的平方根  $v^{1/2}$  的线性拟合; 不同锂源制备样品首次循环后 Nyquist 图

Fig.9 Linear fit between peak current ( $i_p$ ) and square root of scanning speed ( $v^{1/2}$ ) in the CV curves (a) and Nyquist plots of the samples prepared by different lithium sources after the 1st cycle (b)

电阻  $R_{sf}$  (拟合值为  $74.38 \Omega$ ) 和电荷转移电阻  $R_{ct}$  (拟合值为  $41.3 \Omega$ ) 比其它三者的更小, 说明用 LiOH·H<sub>2</sub>O 合成 NCM811 正极材料在循环过程中能够形成更为稳定的 SEI 膜, 具有更低的电化学反应电阻, 反应更容易进行。从上述结果可以看出, 采用不同锂源对制备 LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> 材料的储锂性能有显著影响, 其中

以 LiOH·H<sub>2</sub>O 为锂源制备的 LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> 材料电化学性能最为优异。这主要是因为以 LiOH·H<sub>2</sub>O 作锂源, 获得的样品的结晶度更好, 锂/镍混排程度最低, 因此材料的层状结构更稳定, 电化学活性最好。电化学反应动力学分析也证实了以 LiOH·H<sub>2</sub>O 为锂源制备的样品的电化学可逆性最好, Li<sup>+</sup> 扩散系数最大, 电化

表 2 根据 CV 曲线计算出的脱锂和嵌锂过程的锂离子扩散系数  $O-D_{Li}$  和  $R-D_{Li}$

Table 2 Lithium ion diffusion coefficients of the samples during lithium ion deintercalation ( $O-D_{Li}$ ) and intercalation ( $R-D_{Li}$ ) processes calculated from the CV curves

Lithium source	$O-D_{Li}/\times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$R-D_{Li}/\times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
LiOH H <sub>2</sub> O	6.252	3.453
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	0.1631
LiNO <sub>3</sub>	7.15	2.101
CH <sub>3</sub> COOLi	-	1.798

学反应电阻最小。在实际生产中, LiNO<sub>3</sub> 在热分解过程中会产生有害气体, 因此一般不被用作 NCM811 材料的锂源, 常用的锂源是 LiOH H<sub>2</sub>O 和 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>。从反应活性和反应温度上看, LiOH H<sub>2</sub>O 优于 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 高镍三元材料烧结温度一般都不会超过 800 °C, 采用 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 为锂源, 条件控制不当, 会使 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 在 750 或 800 °C 不能完全分解, 进而造成成品表面残留 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 过多, 表面碱性太强, 对湿度敏感性增加; LiOH H<sub>2</sub>O 的熔点比 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 低, 对高镍三元材料在较低温度下烧结更有利, 因此制得的成品性能也更优。但是 LiOH H<sub>2</sub>O 的锂含量波动比 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 大, 且 LiOH H<sub>2</sub>O 腐蚀性更强, 所以三元材料生产厂家也有相当一部分选择使用含量稳定且腐蚀性弱的 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 作锂源。在价格方面, 目前市场上, 每吨 LiOH H<sub>2</sub>O 的售价要比 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 多出 1 万元左右。

### 3 结论

1) 使用不同的锂源可以合成结晶度良好的层状 LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> 材料, 锂源的不同极大地影响了最终产品的充电-放电性能。

2) 采用 LiOH·H<sub>2</sub>O 为锂源获得的样品为微米级的类球形结构, 其锂镍混排程度最低, 电化学性能最好, 在 0.1 C 倍率下其可逆比容量高达 206.2 mAh/g, 在 10 C 大倍率下, 其可逆比容量仍保持有 80.9 mAh/g; 在 0.5 C 倍率下 100 次充放电循环过程中, 最高放电比容量为 176.2 mAh/g, 平均放电比容量为 140.1 mAh/g。动力学及电极稳定性分析发现, LiOH·H<sub>2</sub>O 制备的样品的电化学可逆性最好, Li<sup>+</sup> 扩散系数最大, 充放电循环过程中结构稳定性最好。

### 参考文献 References

- [1] Cui Yongfu(崔永福), Cui Jinlong(崔金龙), Man Jianzong(满建宗) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(2): 587
- [2] Wang Bin(王滨), Zhang Hailang(张海朗). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(9): 2852
- [3] Park Jihyeon, Yoo Hyeonseok, Choi Jinsub. *Journal of Power Sources*[J], 2019, 431: 25
- [4] Nitta Naoki, Wu Feixiang, Lee Jung Tae *et al. Materials Today*[J], 2015, 18(5): 252
- [5] Rougier A, Gravereau P, Delmas C. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1996, 143(4): 1168
- [6] Wang Luyang, Huang Bin, Xiong Weixiong *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 844: 156 034
- [7] Song Myoung Youp, Kim Hun Uk, Park Hye Ryoung *et al. Ceramics International*[J], 2014, 40(3): 4219
- [8] Schipper Florian, Bouzaglo Hana, Dixit Mudit *et al. Advanced Energy Materials*[J], 2018, 8(4): 1 701 682
- [9] Zheng Shiyao, Hong Chaoyu, Guan Xiaoyun *et al. Journal of Power Sources*[J], 2019, 412: 336
- [10] Shannon R D. *Acta Crystallographica Section A*[J], 1976, A32: 751
- [11] Yoon C S, Choi M J, Jun D W *et al. Chemistry of Materials*[J], 2018, 30(5): 1808
- [12] Yoon W S, Chung K Y, McBreen J *et al. Journal of Power Sources*[J], 2006, 163(1): 234
- [13] Liu Siyang, Zhang Congcong, Su Qili *et al. Electrochimica Acta*[J], 2017, 224: 171
- [14] Li W, Reimers J N, Dahn J R. *Solid State Ionics*[J], 1993, 67(1-2): 123
- [15] Park Jang-Hoon, Cho Ju-Hyun, Kim Sung-Bae *et al. Journal of Materials Chemistry*[J], 2012, 22(25): 12 574
- [16] Zhong Shengwen, Lai Meizhen, Yao Wenli *et al. Electrochimica Acta*[J], 2016, 212: 343
- [17] Zou Bangkun, Yu Ran, Deng Miaomiao *et al. Rsc Advances* [J], 2016, 6(57): 52 271
- [18] Rui X H, Ding N, Liu J *et al. Electrochimica Acta*[J], 2010, 55(7): 2384
- [19] He Tao, Lu Yun, Su Yuefeng *et al. Chem Sus Chem*[J], 2018, 11(10): 1639
- [20] Wang Kangkang(王康康), Gao Fei(高飞), Yang Kai(杨凯) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(4): 1208

## Influence of Lithium Sources on the Lithium Ion Storage Performance of NCM811 Cathode Materials Prepared by High-Temperature Solid-State Reaction Method

Lu Zhigang, Li Yanwei, Jiang Jiqiong, Li Wei, Yao Jinhuan

(Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

**Abstract:**  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  (NCM811) cathode materials were prepared by a high-temperature solid-phase reaction method with four different lithium salts ( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOLi}$ ) as lithium sources. The microstructure of the  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  materials was characterized by X-ray powder diffraction (XRD) and field emission electron microscopy (FESEM). The results demonstrate that the particle size of all the four synthesized  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  samples, with a layered structure (R-3m space group), are micrometers. The electrochemical test results show that the electrochemical performance of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  samples prepared by different lithium sources is very different. Among them, the  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  sample prepared with  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  as lithium source (pre-sintering at 500 °C for 6 h and sintering at 800 °C for 16 h) exhibits the lowest degree of lithium-nickel mixing and the best electrochemical performance. Its reversible specific capacity is as high as 206.2 mAh/g at a rate of 0.1 C (1 C=180 mA/g), and its reversible specific capacity remains 80.9 mAh/g at a rate of 10 C; during 100 charge-discharge cycles at a rate of 0.5 C, the highest specific discharge capacity is 176.2 mAh/g, and the average specific discharge capacity is 140.1 mAh/g. The analysis of kinetics and electrode stability reveal that the  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  sample prepared with  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  as lithium source possesses the best electrochemical reversibility, highest  $\text{Li}^+$  diffusion coefficient, and superior structural stability during charge-discharge cycling.

**Key words:** lithium ion batteries; NCM811; cathode materials; solid-state reaction method; lithium ion storage performance

---

Corresponding author: Li Yanwei, Ph. D., Professor, College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, P. R. China, Tel: 0086-773-2538354, E-mail: liyanwei@glut.edu.cn