

# 表面活性剂对 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料形貌和储锂性能的影响

刘正科<sup>1</sup>, 杜浩<sup>1</sup>, 王尧尧<sup>1</sup>, 王北平<sup>1,2</sup>

(1. 北方民族大学 材料科学与工程学院, 宁夏 银川 750021;

2. 宁夏硅靶及硅碳负极材料工程技术研究中心, 宁夏 银川 750021)

[摘要] 表面活性剂在材料合成时具有形貌控制方面的重要作用, 为提高镍三元正极材料  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  的综合电化学性能, 本文通过在正极材料前驱体  $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$  合成过程中加入不同的表面活性剂来控制三元材料的形貌, 并对煅烧后所得的高镍三元产物材料  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  进行形貌和电化学性能分析, 结果表明: 利用表面活性剂合成的产物材料有着更加规整的形貌和晶体结构稳定性; 分别添加十二烷基苯磺酸钠、蔗糖、十六烷基三甲基溴化铵以及聚乙二醇之后, 首次充电比容量分别可以达到  $232.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $248.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $231.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  以及  $216.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 其中十六烷基三甲基溴化铵的样品首次放电比容量达到  $193.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 且循环性能良好, 这表明表面活性剂的辅助合成有利于材料的形貌控制与电化学性能的提高。

[关键词] 锂离子电池; 三元正极材料; 表面活性剂; 十二烷基苯磺酸钠; 蔗糖; 十六烷基三甲基溴化铵; 聚乙二醇; 电化学性能

[中图分类号] TM912

[文献标志码] A

[文章编号] 1672-6103(2022)05-0008-07

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2022.05.002

## 0 引言

随着电动汽车的不断发展, 动力电池作为电动汽车的重要部分而受到广泛深入的研究与开发。锂离子电池因具有能量密度高、循环寿命长, 自放电率小和较小的环境污染等优点成为动力电池的首选储能装置, 其常用正极材料如钴酸锂、磷酸铁锂、锰酸锂等放电比容量较低, 与负极材料容量匹配性不好,

影响了动力电池整体性能的提升。为改善动力电池的综合性能, 提高正极材料放电比容量及相关电化学性能成为一个重要的研究方向。其中, 高镍三元材料  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  有着更高的实际比容量 ( $200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  以上), 被认为是理想的锂离子电池正极材料之一<sup>[1-3]</sup>。

随着镍元素含量的不断增加, 高镍三元正极材料的理论容量相应增加, 但电化学反应所出现的阳离子混排及副反应会阻碍锂离子的运输, 造成容量损失;  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Li}^{+}$  二者半径相似,  $\text{Ni}^{2+}$  可以迁移到锂层上, 形成阳离子混排, 阻碍锂离子的扩散; 在高荷电态下,  $\text{Ni}^{2+}$  会被氧化成  $\text{Ni}^{4+}$ , 与电解质反应形成固体电解质界面膜, 阻碍锂离子的运输<sup>[4-6]</sup>。为了解决这些问题, 诸多学者采取表面包覆<sup>[7-9]</sup>、离子掺杂<sup>[9-13]</sup>、合成单晶<sup>[14-16]</sup>等方法, 来提高正极材料的综合性能。

在对正极材料的研究中, Lang 等<sup>[17]</sup>通过利用表面活性剂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) 来辅助

[收稿日期] 2022-08-29

[作者简介] 刘正科(2000—), 男, 河南焦作人, 本科生。研究方向为锂离子电池正极材料制备。

[通信作者] 王北平(1974—), 男, 甘肃渭源人, 博士, 副教授, 研究方向为金属氧化物材料的结构与制备, 锂离子电池正负极材料的制备。

[基金项目] 国家级大学生创新训练项目(G202111407001); 宁夏回族自治区重大研发计划项目(2020BCE01006)。

[引用格式] 刘正科, 杜浩, 王尧尧, 等. 表面活性剂对  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  正极材料形貌和储锂性能的影响[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(5): 8-14.

合成  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  正极材料, 发现表面活性剂辅助合成的  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  材料团聚现象明显减少, 结晶度更高, 与不规则结构和严重团聚的原始样品呈现出鲜明的对比, 显著提高了循环稳定性。Zhou 等<sup>[18]</sup> 利用 CTAB、PVP、SDBS 做表面活性剂, 通过水热法合成  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ , 发现 CTAB 优先吸附于 (010) 晶面, 使 (010) 晶面变宽, 表现出良好的化学稳定性与较好的倍率性能。Fan 等<sup>[19]</sup> 以聚乙二醇-600 (PEG-600) 作为表面活性剂合成了  $\text{Li}(\text{Li}_{0.167}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.167}\text{Ni}_{0.167})\text{O}_2$  微球, 在电流密度为  $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  时提供  $292 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的初始放电比容量。Xiang 等<sup>[20]</sup> 利用聚乙烯吡咯烷酮和乙二醇的分散作用, 通过金属氢氧化物共沉淀及固相反应制得  $\text{Li}(\text{Li}_{0.131}\text{Ni}_{0.304}\text{Mn}_{0.565})\text{O}_2$ , 并表现出良好的循环稳定性。

鉴于表面活性剂在材料合成时具有形貌控制方面的重要作用, 本文考察了十二烷基苯磺酸钠 (SDBS)、蔗糖 (Sucrose)、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、聚乙二醇 (PEG) 4 种表面活性剂对高镍三元材料  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  形貌和电化学性能的影响。

## 1 试验

### 1.1 试验原料

本试验所采用的主要试剂为六水合硫酸镍、七水合硫酸钴、一水合硫酸锰、十二烷基苯磺酸钠、蔗糖、十六烷基三甲基溴化铵、聚乙二醇以及氢氧化锂, 均购自于阿拉丁生化科技有限公司, 未经进一步处理。

### 1.2 材料合成

通过共沉淀法合成氢氧化物前驱体  $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 。首先, 将一定化学计量比的六水合硫酸镍、七水合硫酸钴、一水合硫酸锰加入 300 mL 去离子水中并搅拌成均匀溶液, 总金属离子浓度为  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 将该溶液标记为 1<sup>#</sup> 溶液。再将 0.5 g 表面活性剂 (SDBS、Sucrose、CTAB、PEG) 分别加入 30 mL 去离子水中搅拌成溶液, 标记为 2<sup>#</sup> 溶液。将 2<sup>#</sup> 溶液缓慢加入 1<sup>#</sup> 溶液中形成 3<sup>#</sup> 溶液, 向 3<sup>#</sup> 溶液中缓慢加入 30 mL 用作配合剂的氨水溶液并充分搅拌形成 4<sup>#</sup> 溶液。然后将浓度为  $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaOH 溶液通过离子泵缓慢送入 4<sup>#</sup> 溶液, 沉淀反应 20 h 后, 抽滤并洗涤该前驱体, 在  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  下干燥 10 h。将干

燥过后的前驱体与氢氧化锂在玛瑙研钵中充分研磨混合, 然后在氧气气氛中以  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  烧结 2 h, 在  $470 \text{ }^\circ\text{C}$  下烧结 10 h, 然后以  $3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  升温至  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  烧结 10 h, 得到最终产物  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 。为便于描述, 将采用不同表面活性剂得到的产物分别标记为 LNCM811S、LNCM811Su、LNCM811C 和 LNCM811P。为与表面活性剂辅助制得样品进行对比, 同时制备了未添加表面活性剂的样品, 记为 LNCM811。

### 1.3 材料表征

利用 Cu 靶  $\text{K}\alpha\text{X}$  射线粉末衍射装置 (XRD Smart LabSE) 在工作电压 40 kV、工作电流 40 mA、扫描速率  $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 、衍射半角  $10^\circ \sim 80^\circ$  条件下对所得产物的晶体结构进行物相分析。通过场发射扫描电镜 (FESEM, 蔡司 Sigma 500) 观察产物材料的形貌。

### 1.4 电化学性能测试

将所制得的材料装配成 CR2025 纽扣式电池进行相关的电化学性能检测。首先, 将产物材料、导电炭黑和聚偏氟乙烯 (PVDF) 按照 8:1:1 的质量比, 先将 PVDF 溶解在氮甲基吡咯烷酮中, 再将产物材料、导电炭黑加入到上述有机溶液中, 在磁力搅拌器上充分搅拌, 混合成均匀浆料。将制得的浆料涂在铝箔上, 厚度为  $110 \text{ } \mu\text{m}$ , 然后在  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  下真空干燥 4 h。将干燥后涂有浆料的铝箔冲压成直径为 12 mm 的圆片, 活性物质负载量约为  $1.5 \pm 0.2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。组装电池时, 为隔绝水分和空气, 在充满氩气的手套箱中进行, 对电极为金属锂, 电解液为  $1.0 \text{ M LiPF}_6$  的碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸甲乙酯 (EMC) (体积比为 1:1:1), 隔膜采用 Celgard 2400。恒电流循环充放电测试在  $0.1\text{C}$  ( $1\text{C} = 200 \text{ mA/g}$ ) 下充放电循环 6 次, 在  $1\text{C}$  下充放电循环 100 次, 电压窗口为  $2.80 \sim 4.35 \text{ V}$ 。倍率充放电测试分别在  $0.1\text{C}$ 、 $0.5\text{C}$ 、 $1\text{C}$ 、 $2\text{C}$ 、 $5\text{C}$  倍率下进行。循环伏安 (CV) 测试在上海辰华 CHI600E 电化学工作站上进行测试, 扫描速度为  $0.2 \text{ mV} \cdot \text{S}^{-1}$ , 电压范围为  $3.0 \sim 4.5 \text{ V}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1 为所制备的 LNCM811、LNCM811S、LNCM811Su、LNCM811C 和 LNCM811P 样品的 XRD

图。所制得样品的衍射峰具有空间群为  $Rm$  的菱方  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$  晶体结构特征,未发现其他杂峰,表明所有产物是单相材料;衍射峰尖锐陡峭,产物材料高度结晶;(006)/(102)和(108)/(110)两对峰表现出明显分裂,表明材料具有良好的层状结构;LNCM811S样品的衍射峰更加尖锐狭窄且(006)/(102)和(108)/(110)衍射峰的劈裂更明显,表明LNCM811S样品结

晶度更高,层状结构发育更加完全<sup>[21]</sup>。 $I_{(003)}$ 和 $I_{(104)}$ 的强度比可以反映晶格中阳离子混排程度,一般可以通过峰值强度来计算,该比值越大表示阳离子混排程度越低,经过计算,LNCM811、LNCM811S、LNCM811Su、LNCM811C和LNCM811P的强度比 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 分别约为1.72、1.77、1.48、1.61和1.63,表明LNCM811S的阳离子混排程度更低。

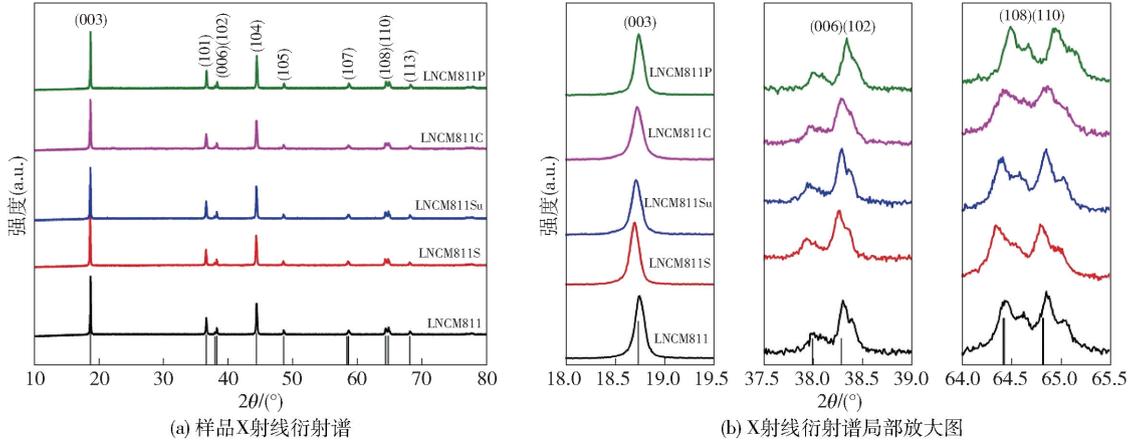


图1 样品X射线衍射谱

Fig. 1 X-ray diffraction spectrums of the samples

## 2.2 SEM 形貌分析

通过SEM观察了所制得样品材料的形态。如图2所示,表面活性剂辅助制得的产物颗粒尺寸

分布更加均匀,一次柱状颗粒明显增加。表面活性剂辅助合成的样品材料中一次晶粒大小为100~400 nm,并团聚成十几微米大小的不规则二

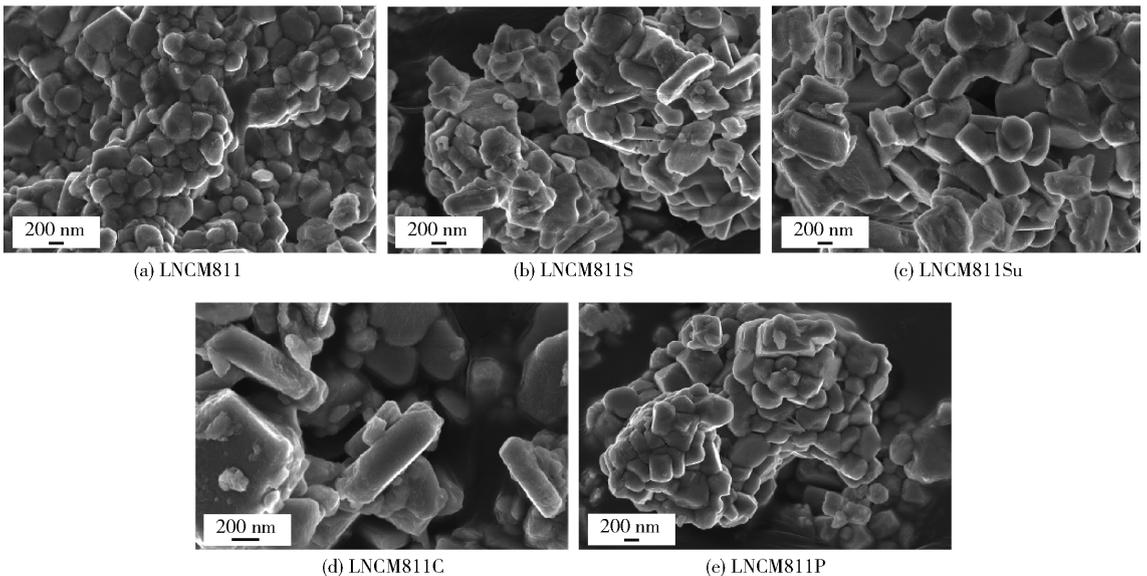


图2 样品的扫描电子显微图像

Fig. 2 Scanning electron micrographs of the samples

次颗粒。未加表面活性剂的样品材料则表现出更为严重的团聚现象,二次颗粒尺寸相对更大。造成这种现象的原因可能是由于表面活性剂因静电力作用吸附在晶粒特定表面,降低其表面能和反应活性,使表面能较低的晶体表面保留下来,形成沿特定晶面生长的晶体颗粒。在煅烧过程中,前驱体形貌在一定程度上对产物颗粒形貌有着重要的影响<sup>[19,22-23]</sup>。表面活性剂的加入使二次颗粒团聚减少,增加了比表面积,使得正极材料与电解液有了更大的接触面积<sup>[24]</sup>。

### 2.3 电化学性能

为了测试表面活性剂对 LNCM 材料电化学性能的影响,对制备所得的样品材料组装成扣式电池进行电化学性能测试。图 3 为样品材料分别在 0.1 C 倍率下首次充放电曲线。从图中可以看出, LNCM811、LNCM811S、LNCM811Su、LNCM811C 和 LNCM811P 样品材料的首次充电比容量分别达到  $192.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $232.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $248.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $231.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $216.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,首次放电比容量分别为  $163.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $183.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $184.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $193.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $166 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,表面活性剂辅助合成的样品材料表现出了更高的首次充放电容量。其中,CTAB 辅助制备的 LNCM811C 样品材料的首次放电比容量最高。

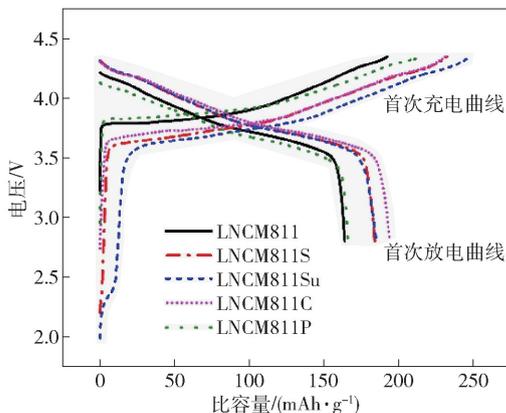


图 3 样品的首次充放电曲线

Fig.3 First charge discharge curves of the samples

图 4 为样品材料的电化学循环性能曲线。从图中可以看出,加入表面活性剂提高了材料的容量保持率和放电比容量。其中, LNCM811S 循环性能提高最为明显,其次为 LNCM811C、LNCM811P 和 LNCM811Su。LNCM811Su 样品在 1 C 倍率下放电比

容量下降最大,但循环稳定性却略优于以 CTAB 和 PEG 辅助制备的样品材料,这可能是因为 LNCM811Su 结构更加稳定,在充放电过程中样品的结构不容易被破坏,使得在 1 C 倍率下 LNCM811Su 材料的循环稳定性得以提高。

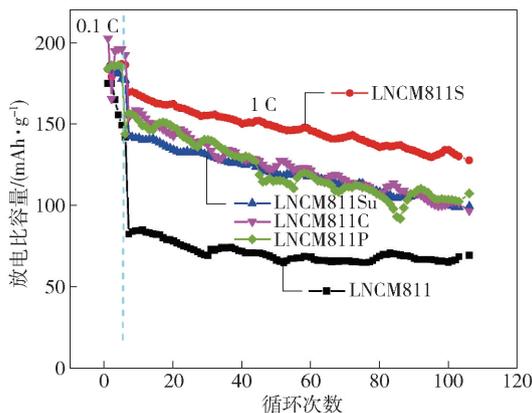


图 4 样品的循环曲线

Fig.4 Cyclic curves of the samples

图 5 为样品材料分别以 0.1 C、0.5 C、1 C、2 C 和 5 C 倍率进行放电性能的比较。随着电流密度的增大,所有样品放电比容量均有了一定程度的下降。在 0.1 ~ 1 C 的倍率下表面活性剂辅助制备的材料倍率性能有所提升。在以 2 C、5 C 大倍率充放电时,PEG、CTAB 和蔗糖辅助制得的 LNCM811P、LNCM811C 和 LNCM811Su 样品显示出比 LNCM811 材料更好的倍率性能。这是由于表面活性剂的存在改善了前驱体材料的晶体结构,使得煅烧产物的 (003) 晶面间距  $d_{003}$  增大,更加有利于锂离子的扩散和脱嵌。而 SDBS 辅助合成的 LNCM811S 样品的高

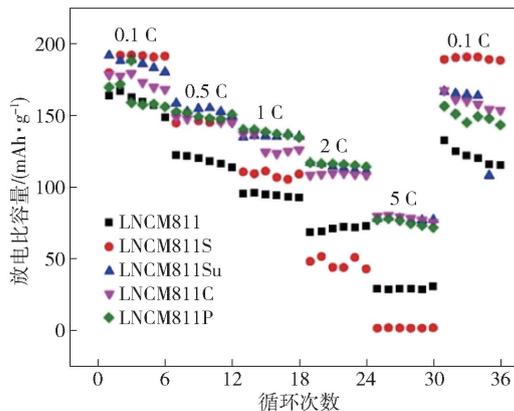


图 5 样品的倍率性能曲线

Fig.5 Rate performance of the samples

倍率性能低于空白样 LNCM811,这可能是因为在电池充放电的过程中,电池的极化阻抗增加较大造成的,具体情况还有待进一步研究。

图 6 所示为样品材料的循环伏安曲线。从图中可以看出,在循环过程中出现 2 对明显的氧化还原峰和 1 对不明显的氧化还原峰,可以被看作为菱方相 H1 到单斜相 M、M 到菱方相 H2、H2 到菱方相 H3 3 种可逆相变<sup>[25]</sup>。在图 6(a) ~ 图 6(e)中可以看到

未加入表面活性剂的 LNCM811 材料经过 2 次循环后强氧化峰分离明显,而添加表面活性剂的 LNCM811 材料有着较小的电位偏移。表明表面活性剂辅助制备的 LNCM811 材料的晶体结构稳定性增强<sup>[26]</sup>。

图 6(f) 为样品材料的第 2 圈伏安循环曲线,在图中可以看到 LNCM811S 材料的强氧化还原峰之间的电势差为 0.232 V,大于其他材料,表明其

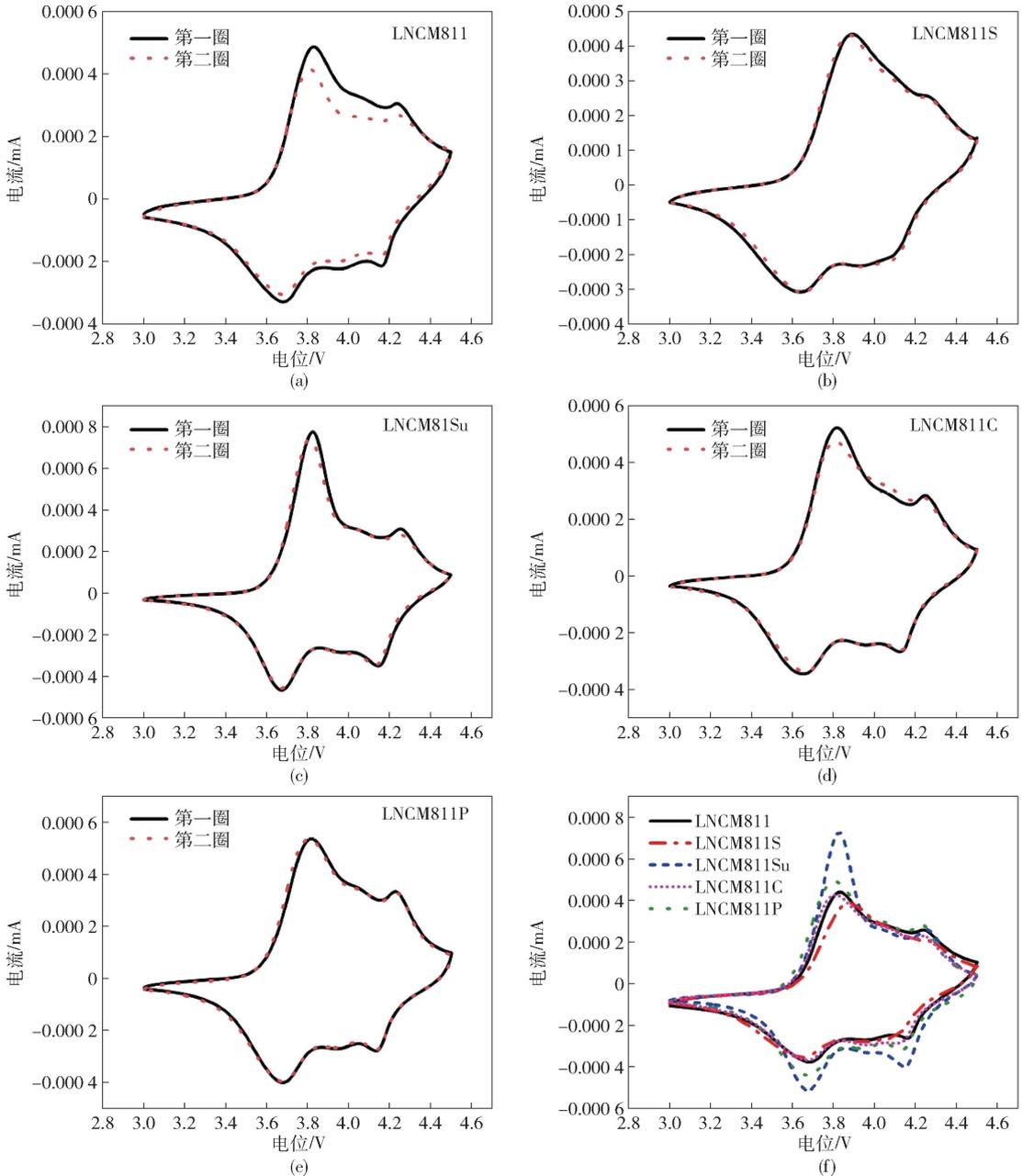


图 6 样品的循环伏安曲线(a-e)和第二圈的 CV 曲线(f)

Fig. 6 CV Curves of the samples (a - e) and the second cycle (f)

反应体系的可逆性不如其他材料且极化作用较大<sup>[27]</sup>, 这与其高倍率性能的表现是一致的。LNCM811Su 材料拥有最大的氧化峰积分面积, 表明其有着最大的充电比容量, 达到  $248.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 由于其强氧化还原峰电位差为  $0.145 \text{ V}$ , 使得该材料的电极反应可逆性一般, 未能表现出更大的放电比容量。

### 3 结论

通过探究表面活性剂对三元正极材料 LNCM811 结构与电化学性能的影响, 发现添加表面活性剂改善了材料的层状结构, 使其颗粒形貌更加规整, 一次柱状颗粒增加, 同时增强了材料结构的稳定性。电化学测试表明, SDBS、CTAB 辅助制备的 LNCM811S、LNCM811C 材料的首次放电比容量在  $0.1\text{C}$  倍率下达到  $183.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $193.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 在  $1\text{C}$  下 LNCM811S 表现出更高的容量保持率。与未添加表面活性剂的材料相比, 表面活性剂辅助合成的 LNCM811 材料的电化学性能有了明显的提升。

#### [参考文献]

[1] TAN X R, ZHANG M L, LI J, et al. Recent progress in coatings and methods of Ni-rich  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  cathode materials: a short review [J]. *Ceramics International*, 2020, 46 (14): 21888 – 21901.

[2] GAN Q M, QIN N, ZHU Y H, et al. Polyvinylpyrrolidone-induced uniform surface-conductive polymer coating endows Ni-rich  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  with enhanced cyclability for lithium-ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11 (13): 12594 – 12604.

[3] KIM T, SONG W, SON D Y, et al. Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized technologies [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7: 2942 – 2964.

[4] GAO S, ZHAN X, CHENG Y-T. Structural, electrochemical and Li-ion transport properties of Zr-modified  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  positive electrode materials for Li-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources* 2019, 410 – 411: 45 – 52.

[5] HOU P, YIN J, DING M, et al. Surface/interfacial structure and chemistry of high-energy nickel-rich layered oxide cathodes: advances and perspectives [J]. *Small*, 2017, 13(45): 1701802.

[6] ERICKSON E M, Schipper F, PENKI T R, et al. Recent advances and remaining challenges for lithium ion battery cathodes [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2017, 164 (1): A6341.

[7] TAN S Y, WANG L, BIAN L, et al. Highly enhanced low temperature discharge capacity of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  with lithium

boron oxide glass modification [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 277: 139 – 146.

[8] DOMINKO R, GABERSCEK M, DROFENIK J, et al. The role of carbon black distribution in cathodes for Li ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 119: 770 – 773.

[9] RAN Q, ZHAO H, HU Y, et al. Enhanced electrochemical performance of dual-conductive layers-coated Ni-rich  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  cathode for Li-ion batteries at high cut-off voltage [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 289: 82 – 93.

[10] VU D L, LEE J. Na-doped layered  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  with improved rate capability and cycling stability [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2018, 22(4): 1165 – 1173.

[11] SUN Yanxia, HAI Chunxi, SHEN Yue, et al. Improved lithium ion diffusion and stability of a  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  cathode via the synergistic effect of Na and Mg dual-metal cations for lithium ion battery [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2020, 167(2): 020522.

[12] XUE Longlong, LI Yunjiao, XU Bin, et al. Effect of Mo doping on the structure and electrochemical performances of  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  cathode material at high cut-off voltage [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 748: 561 – 568.

[13] SONG J H, BAE J, LEE K, et al. Enhancement of high temperature cycling stability in high-nickel cathode materials with titanium doping [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 68: 124 – 128.

[14] LI F, KONG L, SUN Y, et al. Micron-sized monocrystalline  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  as high-volumetric-energy-density cathode for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(26): 12344 – 12352.

[15] LI J, LI H, STONE W, et al. Synthesis of single crystal  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  for lithium ion batteries [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2017, 164(14): A3529.

[16] ZHAO N, CHEN J, LIU Z Q, et al. Porous  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  microspheres assembled with single crystal nanoparticles as cathode materials for lithium ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 768: 782 – 788.

[17] LANG Y, SUN X, ZHANG Y, et al. Synthesis and enhanced electrochemical performance of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  materials with porous hierarchical microsphere structure by a surfactant-assisted method [J]. *Journal of Materials Science*, 2022, 57: 4664 – 83.

[18] ZHOU H, YANG Z, YIN C, et al. Fabrication of nanoplate Li-rich cathode material via surfactant-assisted hydrothermal method for lithium-ion batteries [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(16): 20514 – 20523.

[19] FAN J, LI G, LUO D, et al. Hydrothermal-assisted synthesis of Li-rich layered oxide microspheres with high capacity and superior rate-capability as a cathode for lithium-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 173: 7 – 16.

[20] XIANG X, LI X, LI W. Preparation and characterization of size-uniform  $\text{Li}[\text{Li}_{0.131}\text{Ni}_{0.304}\text{Mn}_{0.565}]\text{O}_2$  particles as cathode mate-

- rials for high energy lithium ion battery [J]. Journal of power sources, 2013, 230: 89–95.
- [21] SONG R Q, CÖLFEN H. Mesocrystals-ordered nanoparticle superstructures [J]. Advanced Materials, 2010, 22(12): 1301–1330.
- [22] CHEN J, SPEAR S K, HUDDLESTON J G, et al. Polyethylene glycol and solutions of polyethylene glycol as green reaction media [J]. Green Chemistry, 2005, 7(2): 64–82.
- [23] XIA Y, GAO Z, LIAO X, et al. Rapid synthesis of hierarchical, flower-like Ag microstructures with a gemini surfactant as a directing agent for SERS applications [J]. Cryst Eng Comm, 2017, 19(43): 6547–6555.
- [24] LI H, REN Y, YANG P, et al. Morphology and size controlled synthesis of the hierarchical structured  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$  cathode materials for lithium ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2019, 297: 406–416.
- [25] WANG Z, ZHONG H, SONG G. Enhancing high-voltage performance of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  by coating with NASICON fast ionic conductor  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 849: 156467.
- [26] LIU W, LI X, XIONG D, et al. Significantly improving cycling performance of cathodes in lithium ion batteries: the effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{LiAlO}_2$  coatings on  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  [J]. Nano Energy, 2018, 44: 111–120.
- [27] CHEN H, HU Q, HUANG Z, et al. Synthesis and electrochemical study of Zr-doped  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  as cathode material for Liion battery [J]. Ceramics International, 2015, 42: 263–269.

## Effects of surfactants on the morphology and lithium storage performance of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode materials

LIU Zheng-ke<sup>1</sup>, DU Hao<sup>1</sup>, WANG Yao-yao<sup>1</sup>, WANG Bei-ping<sup>1,2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, North Minzu University, Yinchuan 750021, China;

2. Research Center of Silicon Target and Silicon-Carbon Negative Material Engineering Technology, Yinchuan 750021, China)

**Abstract:** Surfactants play an important role in morphology control during materials synthesis. In order to improve the comprehensive electrochemical performance of the high nickel ternary cathode material  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ , the surfactants were used to control the morphology of the ternary material. Different surfactants were added in the synthesis process of the cathode material precursor  $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$  to control the morphology of ternary materials, and then morphology and electrochemical performance of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ , the high nickel ternary product material obtained from calcining, were analyzed. The results show that the product materials synthesized by surfactants have more regular morphology and crystal structural stability. The electrochemical test shows that the specific capacity of the first charge can reach 232.2, 248.1, 231.3 and 216.1  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  after adding sodium dodecyl benzene sulfonate, sucrose, cetyltrimethylammonium bromide and polyethylene glycol. Among them, the first discharge specific capacity of cetyltrimethylammonium bromide reaches 193.9  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , and the cyclic performance is good, which indicates that the auxiliary synthesis of surfactants is beneficial to the morphology control and electrochemical performance improvement of materials.

**Key words:** lithium-ion battery; ternary cathode material; surfactant; sodium dodecyl benzene sulfonate; sucrose; cetyltrimethylammonium bromide; polyethylene glycol; electrochemical performance