

## 储能材料与器件

### 助熔剂法制备单晶 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料

任思佳<sup>1,2</sup>, 田雷武<sup>1,2</sup>, 邵钦君<sup>1,2</sup>, 陈 剑<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023; <sup>2</sup>中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 高镍三元材料  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  (NCM811) 具有比容量高、成本较低和安全性较高等优点, 已成为新一代高能量密度锂离子电池的首选正极材料之一。但材料晶胞在充电和放电过程中发生收缩和膨胀, 导致多晶态的 NCM811 由于晶间应力而产生微裂纹, 材料的循环寿命尚不理想。与多晶态的三元材料相比, 单晶三元材料具有更优的力学性能、热稳定性和循环稳定性。本文优选了低熔点混合助熔剂  $\text{LiNO}_3\text{-LiOH}$ , 并将其应用于合成单晶 NCM811 材料, 借助 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM) 和电化学测试等方法, 研究了助熔剂用量和烧结温度对产物 NCM811 材料的结构、形貌、电化学性能的影响, 并通过掺杂 Mg 元素对材料进行进一步的改性。结果表明, 助熔剂在“助熔剂-前体”混合物中的摩尔分数为 90%、烧结温度为 800 °C 时, 制备的单晶 NCM811 材料的粒径为 1~2  $\mu\text{m}$ , 结晶性良好, 且具有优异的电化学性能和循环稳定性。Mg 元素掺杂的单晶 NCM811 材料的循环稳定性得到进一步提高, 以 1 C 倍率进行充放电, 经过 100 次循环后的放电比容量为 165.4  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ , 容量保持率为 97.7%。而采用商品前体制备的多晶态的 NCM811 材料, 以 1 C 倍率进行充放电, 循环 100 次后的放电比容量为 132.9  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ , 容量保持率为 75.0%。表明单晶 NCM811 材料的循环稳定性和电化学性能均明显优于多晶态的 NCM811 材料。

**关键词:** 单晶高镍三元材料; 助熔剂合成法; 元素掺杂; 锂离子电池

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2020.0149

中图分类号: TM 911

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2020) 06-1702-12

### Synthesis of single-crystal $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ by flux method

REN Sijia<sup>1,2</sup>, TIAN Leiwu<sup>1,2</sup>, SHAO Qinjun<sup>1,2</sup>, CHEN Jian<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China; <sup>2</sup>University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** The nickel-rich ternary material  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  (NCM811) is one of the cathode material candidates for new-generation high-energy density lithium-ion batteries due to its advantages of high specific capacity, low cost, and high safety. However, the inter-granular fracture cannot be avoided in polycrystalline NCM811 materials due to the contraction and expansion of the lattice volume during the charge and discharge processes, which causes an unsatisfied cycling life of the materials. Compared to polycrystalline materials, single-crystal materials have better mechanical property and thermal and cycle stabilities. In this work, the  $\text{LiNO}_3\text{-LiOH}$  mixed flux with a low-melting point is applied to prepare the single-crystal  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  (NCM811) material. The influence of the synthesis conditions on the structure, morphology, and electrochemical performances of the final products (e.g., flux dosage) and the sintering temperature are systematically investigated through X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, and electrochemical measurements. The results show that the molar ratio of flux in the mixture of the precursors and the flux is optimized

收稿日期: 2020-04-19; 修改稿日期: 2020-04-27。

基金项目: 大连化物所与青岛能源所两所融合基金项目 (DICP&QIBE-BTUN201702)。

第一作者: 任思佳 (1995—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为锂离子电池正极材料, E-mail: rensijia@dicp.ac.cn; 联系人: 陈剑, 研究员, 博士生导师, 主要研究方向为化学电源, E-mail: chenjian@dicp.ac.cn。

to be 90 mol%, and the optimized sintering temperature is 800 °C. The as-prepared NCM811 material measuring 1–2  $\mu\text{m}$  exhibits an excellent electrochemical performance. Furthermore, the Mg-doped single-crystal NCM 811 material achieves a large discharge specific capacity of 165.4  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$  and a capacity retention of 97.7% after 100 cycles at 1 °C. For comparison, the discharge specific capacity of the polycrystalline NCM811 material synthesized from the commodity precursors is only 132.9  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ , and the capacity retention is 75.0% after 100 cycles at 1 °C. In conclusion, the electrochemical performance and the cycling capability of the single-crystal NCM811 material are superior to those of the polycrystalline NCM811 material.

**Key words:** single crystal nickel-rich ternary material; flux method; element doping; lithium-ion batteries

锂离子电池具有能量密度高、输出电压高、循环寿命长、环境污染小等优点,已在便携式电子设备、新能源汽车等领域得到广泛应用<sup>[1-2]</sup>。高镍三元材料  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$  ( $x \geq 0.6$ ) 由于比容量高、成本低,被认为是最具应用前景的高比能量锂离子电池正极材料之一。其中,  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  (NCM811) 具有大于 200  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$  的实际放电比容量而受到广泛关注<sup>[3-6]</sup>。目前市场上常见的 NCM811 材料一般为多晶态的二次球形颗粒。相比于不规则形状的二次颗粒,二次球形颗粒具有更大的堆积密度,有利于提高电池的体积比能量。但是,二次球形颗粒材料也存在以下缺点:①力学性能较差,在电极压制过程易破碎,增大了正极材料与电解液之间的接触面积,加剧副反应<sup>[7-8]</sup>;②二次颗粒内部存在晶间应力,易产生微裂纹,阻碍锂离子的扩散,导致材料的放电比容量下降<sup>[9]</sup>;③位于二次颗粒内部的一次颗粒有可能不能被电解液很好地浸润,进一步限制了锂离子的扩散<sup>[3]</sup>。

具有微米尺寸的单晶一次颗粒材料是解决上述问题的方法之一。由于消除了晶间应力,避免了微裂纹的产生,单晶结构提高了材料的循环稳定性<sup>[10]</sup>和安全性<sup>[11]</sup>。目前,合成单晶 NCM811 材料最简便的方法是使用较高的温度烧结共沉淀法制备的多晶前体。这种方法所制备的材料,粒径分布较宽,一次颗粒之间易发生严重团聚<sup>[12]</sup>。而使用助熔剂辅助烧结则可以较好地解决这些问题。助熔剂辅助烧结工艺简单,易于制备颗粒尺寸均匀、完整、分散性良好的晶体。目前,已用来制备单晶 NCM811 材料的助熔剂仅有  $\text{NaCl}$ <sup>[12]</sup>和  $\text{KCl}$ <sup>[12]</sup>。Kim 等<sup>[12]</sup>的研究表明,采用  $\text{NaCl}$  和  $\text{KCl}$  为助熔剂辅助烧结,制备出粒径均匀的微米尺寸的一次颗粒。但由于  $\text{NaCl}$  和

$\text{KCl}$  的熔点分别为 801 °C 和 770 °C,因此,煅烧工艺的温度高达 900 °C。由于烧结温度较高,所合成的材料的结构中易出现 Li 和 O 的损失,降低了材料结构的有序性,导致材料从层状结构向电化学惰性的岩盐结构转变<sup>[13-15]</sup>。因此,所制备的 NCM811 材料的放电比容量较低,以 0.1 C 的倍率充放电,材料的首次放电比容量仅为 176  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ <sup>[12]</sup>。因此,降低助熔剂的熔点成为制备微观形貌良好、电化学性能优异的单晶 NCM811 材料的重点之一。采用两种或两种以上的锂盐可以降低助熔剂的熔点<sup>[16-18]</sup>。但是,目前仅有利用  $\text{LiCO}_3\text{-LiOH}$ <sup>[16]</sup>、 $\text{LiNO}_3\text{-LiCl}$ <sup>[17]</sup>、 $\text{LiOH-LiNO}_3$ <sup>[18]</sup> 等混合锂盐为助熔剂,与 Ni、Co、Mn 的氧化物、硝酸盐或乙酸盐等直接混合共同烧结,来制备低镍三元材料  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  和  $\text{LiNi}_{0.2}\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  的报道。例如, Satyanarayana 等<sup>[17]</sup>以 0.88 $\text{LiNO}_3$ -0.22 $\text{LiCl}$  为助熔剂,制备的  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  材料表现出较高的放电比容量,在 2.5~4.5 V 的电压范围内,以 0.1C 的倍率进行充放电,循环 40 次后的放电比容量为 152~158  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。Zhao 等<sup>[18]</sup>以 0.38 $\text{LiOH}$ -0.62 $\text{LiNO}_3$  为助熔剂制备的  $\text{LiNi}_{0.2}\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  材料,在 2.5~4.4 V 的电压范围内,以 30  $\text{mA/g}$  的电流密度进行充放电,循环 50 次后的放电比容量为 159  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ ,容量保持率为 77%。但是,这种在助熔剂中直接煅烧 Ni、Co、Mn 化合物的合成方法,由于难以精确控制材料中各种元素的比例,且所需的烧结时间长,造成产物中元素分布不均匀等问题,不适于工业化生产。

针对上述问题,本文将混合助熔剂  $\text{LiNO}_3\text{-LiOH}$  首次应用于制备单晶高镍 NCM811 材料,研究了助熔剂的用量和烧结温度对产物材料的结构、形貌和电化学性能的影响,得到了具有较高初始放

电比容量和良好循环稳定性的单晶NCM811材料。并对所制备的单晶NCM811材料进行掺杂改性,进一步提高了单晶NCM811材料的循环稳定性。

## 1 试验材料和方法

### 1.1 合成单晶NCM811材料

首先合成前体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 。具体方法是,将0.1 mol/L  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.0125 mol  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和0.0125 mol  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶解在250 mL去离子水中,制得浓度0.5 mol/L的混合盐溶液。然后将混合盐溶液与1 mol/L NaOH溶液和0.36 mol/L  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 络合剂溶液并流,同时加入到连续搅拌釜式反应器中,并在反应过程中利用在线pH计连续监测反应体系的pH。通过调整碱溶液的泵入速率调控反应体系的pH为11,合成前体材料。

将所制备的前体材料与助熔剂混合,分别控制前体中过渡金属Ni、Co、Mn的总量在“助熔剂-前体”混合物中的摩尔分数为5%、10%、20%、40%,亦即对应的助熔剂的摩尔分数分别为95%、90%、80%、60%,制成4种混合物。助熔剂的组成为60.1LiNO<sub>3</sub>-39.1LiOH·H<sub>2</sub>O(摩尔比)。将所制得的混合物球磨。将球磨后的混合物进行热处理,500 °C下烧结5 h,再在800 °C烧结12 h,最后以2 °C/min的速率冷却至300 °C。将产物用去离子水洗涤3遍,除去过量的助熔剂,干燥后,在700 °C再热处理6 h,制得产物NCM样品。将制得的4种样品命名为NCM-800-1、NCM-800-2、NCM-800-3和NCM-800-4,分别对应混合物中助熔剂的摩尔分数95%、90%、80%和60%。

在优化煅烧温度的试验中,控制助熔剂的摩尔分数为90%。煅烧温度分别选择700 °C和900 °C。其他试验条件均同前。制得的产物分别记为NCM-700-2和NCM-900-2。

在掺杂改性的试验中,将前体、助熔剂和Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O混合,并控制助熔剂的摩尔分数为90%、Mg元素在产物NCM中的质量分数为1%。其他试验条件同制备NCM-800-2材料的条件。制得的产物记为Mg-NCM-800-2。

对照样品NCM-S0则是采用商品球形二次颗粒前体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ (贵州中伟正源新材料有限公司,电池级),以1:1.05的摩尔比与LiOH·H<sub>2</sub>O混合,在480 °C下烧结5 h,再在800 °C烧结16 h,

以2 °C/min的速率冷却至300 °C,再自然冷却至室温而制得。

### 1.2 材料物理化学性质表征

利用荷兰帕纳科公司的X'pert Pro型X射线粉末衍射仪(XRD)对样品进行物相分析与晶型结构分析。使用日本电子株式会社的JSM-7800F型高分辨率扫描电子显微镜(SEM)和JEM-2100型高分辨率透射电子显微镜(HRTEM),分别观察样品的形貌和粒径,以及材料的微观结构特征、选区电子衍射花样(SADE)和高分辨率晶格条纹图像等。利用PerkinElmer公司的NexION 300D型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测试了样品的元素组成。

### 1.3 材料电化学表征

#### 1.3.1 正极极片制备与电池组装

使用标准CR2016扣式电池来评估所制备的正极材料的电化学性能。将所合成的NCM材料、乙炔黑和聚偏二氟乙烯按照质量比80:10:10混合,再添加适量的N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂,使之分散均匀并研磨。将制好的浆料均匀涂覆在铝箔表面,烘干后制成极片。裁成直径10 mm的圆片,在100 °C真空烘箱中干燥12 h后,备用。

以金属锂片为对电极,Celgard 2500为隔膜,采用1.0 mol/L LiPF<sub>6</sub>的碳酸亚乙酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)和碳酸乙基甲基酯(EMC)(质量比1:1:1)的酯类电解液,在H<sub>2</sub>O和O<sub>2</sub>含量均低于0.1 mL/m<sup>3</sup>、充满氩气的手套箱组装电池。电池静置12 h后,开展电化学测试。

#### 1.3.2 充放电测试

使用CT2001A充放电测试仪(LAND,武汉蓝电电子有限公司,中国)在2.60~4.30 V的电压范围内对电池进行恒电流充放电测试。充放电的倍率分别为0.1 C、0.5 C、1 C、2 C、5 C,1 C = 277.0 mA/g,试验温度为25 °C。

#### 1.3.3 循环伏安测试

使用多通道恒电位仪(PARSTAT MC),以0.10 mV/s的扫描速率在2.60~4.80 V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)的电势范围内,进行循环伏安(CV)测试。

#### 1.3.4 交流阻抗谱测试

使用多通道恒电位仪(PARSTAT MC)测试电池的电化学交流阻抗(EIS)。频率范围为0.01 Hz~100.00 kHz,交流信号振幅为5.00 mV。使用Zview2软件对谱图进行拟合分析。



## 2 试验结果与讨论

图1(a)~(d)是采用4种摩尔分数助熔剂所制备的三元材料NCM-800-1、NCM-800-2、NCM-800-3和NCM-800-4的SEM图像。可以看出,所制备的4种三元材料均为一次颗粒,且粒径分别为1.0~3.0  $\mu\text{m}$  (NCM-800-1)、1.0~2.0  $\mu\text{m}$  (NCM-800-2)、0.5~1.5  $\mu\text{m}$

(NCM-800-3)和0.1~1.0  $\mu\text{m}$  (NCM-800-4)。显然,随着减少助熔剂的用量,所合成的一次颗粒的粒径也逐渐减小,并且小粒径颗粒的团聚现象更加明显[图1(d)]。这主要是在低过饱和度的熔体中,晶体生长速率大于晶核生成速率,因此晶体易长大;而在过饱和度较高的熔体中,更利于晶核的生成,因此易得到粒径较小的单晶<sup>[19]</sup>。

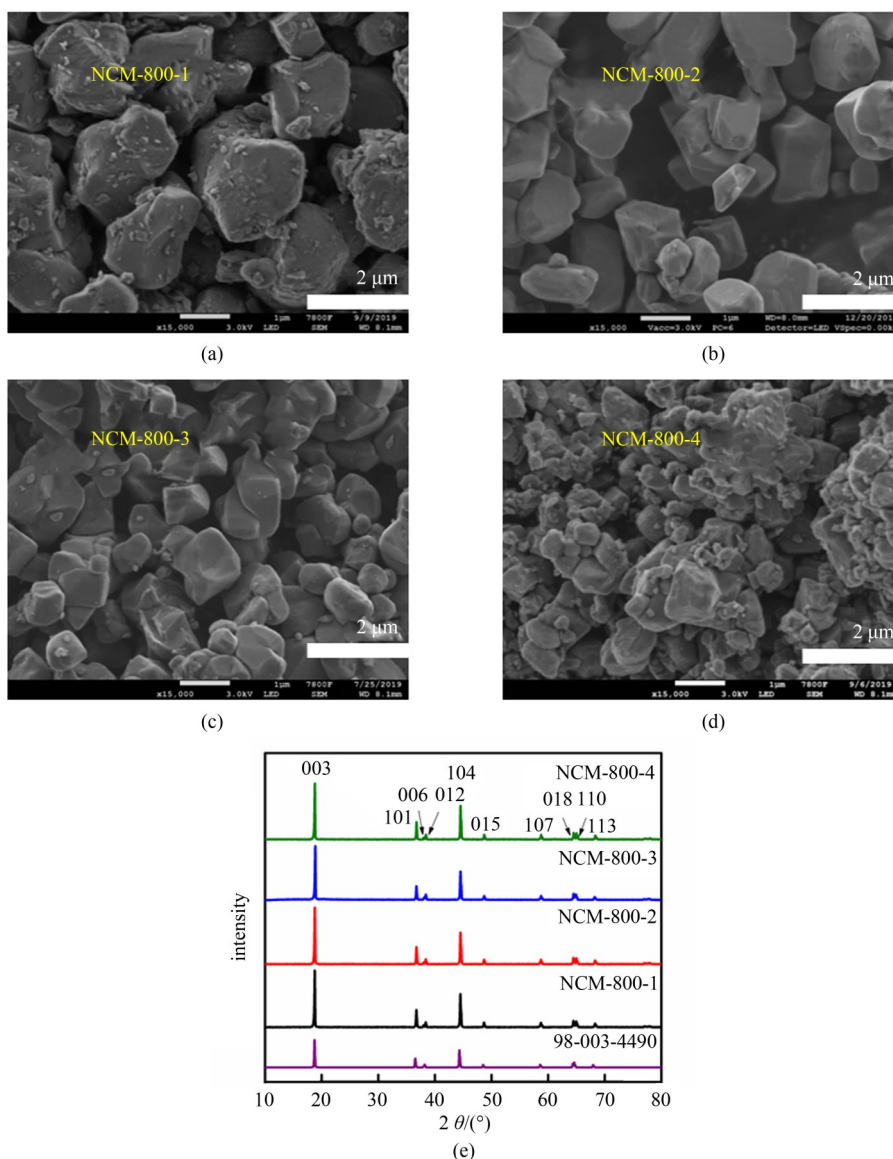


图1 所合成的NCM材料的SEM图像(a) NCM-800-1, (b) NCM-800-2, (c) NCM-800-3, (d) NCM-800-4; 以及(e) XRD谱图

Fig.1 SEM images of as-prepared NCM materials (a) NCM-800-1; (b) NCM-800-2; (c) NCM-800-3; (d) NCM-800-4, and (e) XRD patterns of prepared NCM materials

图1(e)是上述4种NCM材料的XRD谱图。可以看到,所制备样品的XRD谱图与 $\text{LiNiO}_2$  PDF卡(98-003-4490)相对应。所有样品的衍射峰均清晰、

尖锐,且没有杂峰。说明所制备的4种NCM材料均为纯相。从图中还可以清楚地看到,4种材料均具有明显的(003)、(101)和(104)衍射峰,且(018)和

(110)晶面对应的衍射峰出现了明显的劈裂,证明所制备的材料均具有典型的层状结构。Ohzuku 等<sup>[20-21]</sup>发现,峰强度的比值  $I(003)/I(104)$  与层状氧化物晶格中的阳离子混排有关。通常,当  $I(003)/I(104)$  小于 1.2 时,层状氧化物材料中的镍锂混排较严重。本工作所制备的 4 种样品的  $I(003)/I(104)$  分别为 1.72 (NCM-800-1)、1.89 (NCM-800-2)、1.79 (NCM-800-3) 和 1.68 (NCM-800-4),均大于 1.2,且 NCM-800-2 具有最高值。XRD 数据的 Rietveld 精修结果在表 1 中列出。可以看出,样品 NCM-800-1、NCM-800-2、NCM800-3 和 NCM-800-4 的镍锂混排程度分别为 5.42%、2.21%、2.95% 和 3.97%,均较低。产生这个现象的可能原因是,同时作为锂源的助熔剂,适当过量可以弥补煅烧过程中 Li 的损失,减少 Li 空位的生成,抑制了镍锂混排现象<sup>[22]</sup>;但过多的锂源则有可能导致锂离子占据过渡金属离子的位置,反而一定程度地增大了镍锂混排程度<sup>[23-24]</sup>。以上试验结果表明,助熔剂的摩尔分数为 90% 时,NCM-800-2 材料的镍锂混排程度最低,具有最好的结构稳定性。

表 1 NCM-800-1、NCM-800-2、NCM-800-3 和 NCM-800-4 材料的 Rietveld 精修数据

Table 1 Rietveld refinement results of XRD data for NCM-800-1, NCM-800-2, NCM-800-3 and NCM-800-4 samples

样品	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$R_{wp}/\%$	$R_p/\%$	阳离子混排程度/%
NCM-800-1	2.87	14.21	1.61	1.18	5.42
NCM-800-2	2.87	14.20	1.74	1.25	2.21
NCM-800-3	2.87	14.21	1.46	1.11	2.95
NCM-800-4	2.87	14.22	1.40	1.09	3.97

进一步地,利用 ICP-OES 测量了 NCM-800-2 材料中 Li、Ni、Co 和 Mn 的摩尔比(表 2)。从表中数据可以看出,材料中 Li : Ni : Co : Mn 的摩尔比为 0.9740 : 0.8010 : 0.0985 : 0.1000,接近 NCM811 材料的化学计量值 1 : 0.8 : 0.1 : 0.1。这些试验现象表明本文工作所合成的三元材料为 NCM811。

NCM-800-2 材料的透射电镜照片在图 2(a)~(d) 中给出。在图 2(a) 中随机选择了较薄的 3 个边缘区域 A、B 和 C,分别利用高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)和选区电子衍射(SAED)进行观察和分析。从图 2(b) 中给出的 A 区的 HRTEM 图像,可以看到晶格条纹连续且有序,间距为 0.481 nm,与(003)平面的晶格间距相对应(PDF 卡片: 98-003-4490)。在

表 2 利用 ICP-OES 测量的 NCM-800-2 样品的 Li : Ni : Co : Mn 摩尔比

Table 2 Li : Ni : Co : Mn molar ratio of NCM-800-2 sample detected by ICP-OES

样品	摩尔比 (ref. O = 2.0000)				
	Li	Ni	Co	Mn	O
理想值	1.0000	0.8000	0.1000	0.1000	2.0000
NCM-800-2	0.9740	0.8010	0.0985	0.1000	2.0000

区域 B [图 2(c)] 和区域 C [图 2(d)] 获取的 SAED 图像中,可以发现一组与(104)、(006)和(113)晶面对应的衍射斑点。这些结果证明了所制备的材料 NCM-800-2 具有典型的单晶结构。

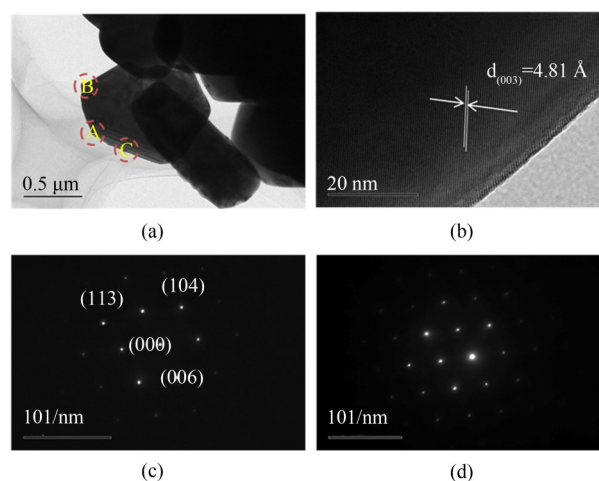


图 2 (a) NCM-800-2 颗粒的 TEM 图像; (b) 从 A 区域获得的 HRTEM 图像; (c) 从 B 区域获得的 SAED 模式; (d) 从 C 区域获取的 SAED 模式

Fig.2 (a) TEM images of NCM-800-2 particles; (b) HRTEM images in A circled region; (c) SAED patterns acquired from B circled region; (d) SAED patterns acquired from C circled region

烧结温度是影响晶体生长的关键因素之一<sup>[25]</sup>。图 3(a) 和 (c) 分别给出了在 700 °C 和 900 °C 煅烧制备的样品 NCM-700-2 和 NCM-900-2 的 SEM 图像。可以看出,在 700 °C 和 900 °C 煅烧制备的样品也是均匀分散的一次颗粒。当烧结温度从 700 °C 增加到 900 °C 时,晶体颗粒的粒径增大,从 700 °C 的约 0.5 μm 增加到 900 °C 的约 4 μm,NCM-800-2 晶体的粒径为 1.5 μm [图 3(b)]。这是由于晶体的生长速率由反应物离子的扩散速率决定,温度升高,有利于提高反应物离子的扩散速率,晶体长大,因此所制备的晶体的粒径增大<sup>[26-28]</sup>。同时,还可以观察

到在 NCM-900-2 样品的表面生成了杂质小颗粒。类似的现象在文献[29]中也有报道。NCM-700-2 和 NCM-900-2 材料的 XRD 谱图如图 3(d) 所示。可以看到, 所制备样品的 XRD 谱图与  $\text{LiNiO}_2$  PDF 卡

(98-003-4490) 相对应, 均具有明显的 (003)、(101) 和 (104) 衍射峰, 且 (018) 和 (110) 晶面对应的衍射峰出现了明显的劈裂, 证明所制备的材料均具有典型的层状结构。

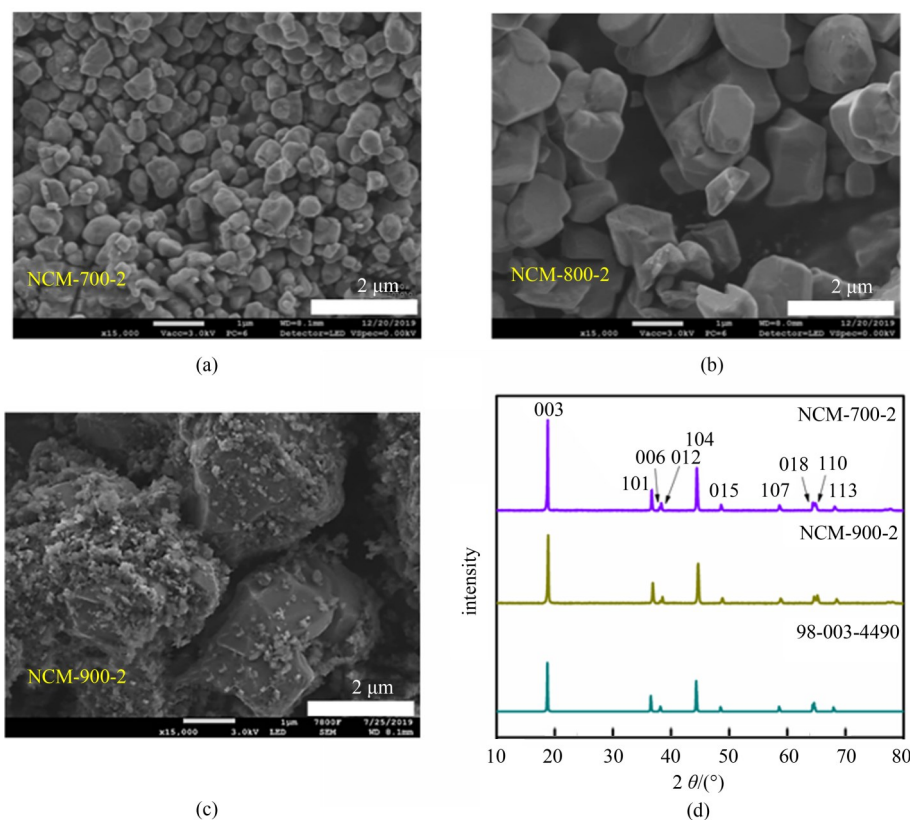


图3 (a) NCM-700-2 和 (b) NCM-900-2 的 SEM 图像和 (c) XRD 图谱  
Fig.3 SEM images of (a) NCM-700-2 and (b) NCM-900-2; (c) XRD patterns of prepared materials

图 4(a) 中给出了采用 3 种烧结温度所制备的三元材料 NCM811 的首次充放电曲线, 充放电倍率为 0.1 C。可以看出, NCM-700-2、NCM-800-2 和 NCM-900-2 三种材料的首次放电比容量分别为  $175.6 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 、 $197.7 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$  和  $136.6 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ , 平均电压分别为 3.82 V、3.83 V 和 3.66 V。NCM-800-2 表现出明显高于其他两种 NCM 材料的初始放电比容量和放电平均电压, 具有最高的材料比能量  $756.6 \text{ W}\cdot\text{h/kg}$ 。图 4(b) 为 3 种材料以 1 C 倍率充放电的循环性能曲线。从图中可以看到, 在 1 C 倍率下, NCM-700-2、NCM-800-2 和 NCM-900-2 材料的首次放电比容量分别为  $146.7 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 、 $173.6 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$  和  $91.8 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ , 循环 100 圈后的容量保持率分别为 71.4%、89.1% 和 69.8%。其中, NCM-800-2 表现出最大的放电比容量和最优的循环稳定性。以上研究

结果表明, 采用相同的前体和助熔剂, 煅烧温度为  $800^\circ\text{C}$  时制得的 NCM811 材料的电化学性能和循环稳定性最优。

图 5(a) 是采用三元材料 NCM-800-1、NCM-800-2、NCM-800-3 和 NCM-800-4 为正极材料制备的扣式电池, 在 2.60~4.30 V 电压范围, 以 0.1 C 的倍率进行充放电的首次充放电曲线。如图 5(a) 所示, NCM-800-1、NCM-800-2、NCM-800-3 和 NCM-800-4 材料的放电比容量分别为  $183.3 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 、 $197.7 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 、 $179.3 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$  和  $167.5 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。即当助熔剂的摩尔分数为 90% 时, 所合成的材料 NCM-800-2 具有最大的放电比容量  $197.7 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。此外, 这 4 种单晶高镍 NCM811 材料的平均电压均约为 3.83 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ )。

在 2.60~4.30 V 的电压范围内, 将上述 4 种扣



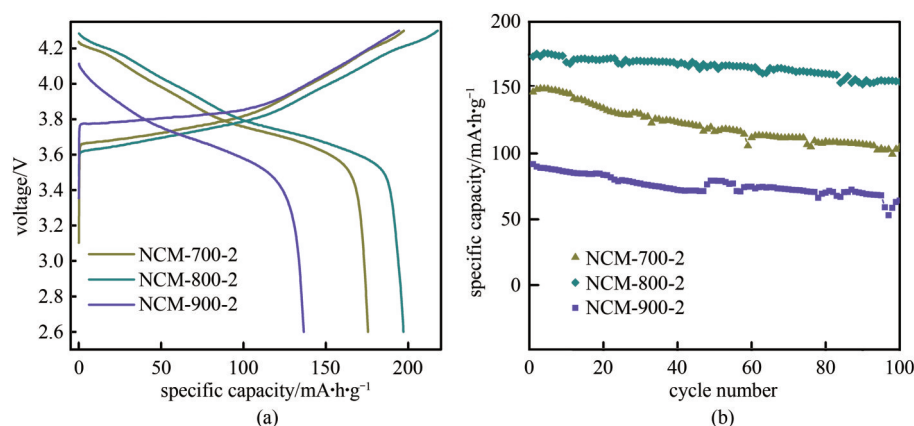


图4 (a) NCM-700-2、NCM-800-2和NCM-900-2材料的首次充放电曲线(充放电倍率0.1 C)和(b)循环性能曲线(充放电倍率1 C)

Fig.4 First charge/discharge curves (a) and cycling performances (b) of NCM-700-2, NCM-800-2 and NCM-900-2 cathodes. The charge-discharge rate of (a) was 0.1 C and (b) was 1 C

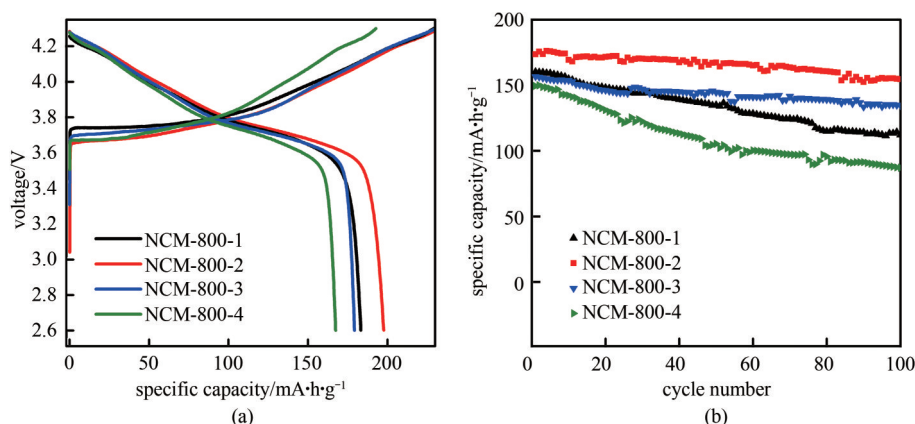


图5 NCM-800-1、NCM-800-2、NCM-800-3和NCM-800-4材料的(a)首次充放电曲线(充放电倍率0.1 C)和(b)循环性能曲线(充放电倍率1 C)

Fig.5 First charge/discharge curves (a) and cycling performances (b) of NCM-800-1, NCM-800-2, NCM-800-3 and NCM-800-4 cathodes. The charge-discharge rate of (a) was 0.1 C and (b) was 1 C

式电池以1 C倍率进行充放电循环性能测试,结果如图5(b)所示。从图中可以看出,NCM-800-1、NCM-800-2、NCM-800-3和NCM-800-4四种材料的初始放电比容量分别为160.2  $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 、173.6  $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 、156.6  $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 和149.4  $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ ,100次循环后的容量保持率分别为70.0%、89.1%、85.9%和58.3%。其中,NCM-800-2显示了最高的1 C放电比容量和最优的循环稳定性。

综合SEM、XRD以及电化学测试的结果,可助熔剂在“助熔剂-前体”混合物中的摩尔分数为90%、烧结温度为800  $^{\circ}\text{C}$ 时,所制备的单晶NCM-800-2材料具有最优的电化学性能和循环稳定性。

利用商品二次球形 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 前体,采

用文献报道的烧结方法<sup>[30]</sup>合成了二次球形颗粒的多晶NCM811材料(记为NCM-S0),并比较研究了NCM-S0材料和单晶NCM-800-2的结构特点和电化学性能。

NCM-S0材料的XRD谱图如图6所示。从图中可以看到,NCM-S0材料的XRD谱图与 $\text{LiNiO}_2$  PDF卡(98-003-4490)相对应,具有明显的(003)、(101)和(104)衍射峰,且(018)和(110)晶面对应的衍射峰出现了明显的劈裂,表明NCM-S0材料具有典型的层状结构。NCM-S0材料的 $I(003)/I(104)$ 为1.59,明显低于NCM-800-2的1.89。表明单晶材料具有更好的晶体结构和结构稳定性。

将所合成的NCM-S0和NCM-800-2材料分别制成正极,制备了扣式电池,并进行循环伏安(CV)扫

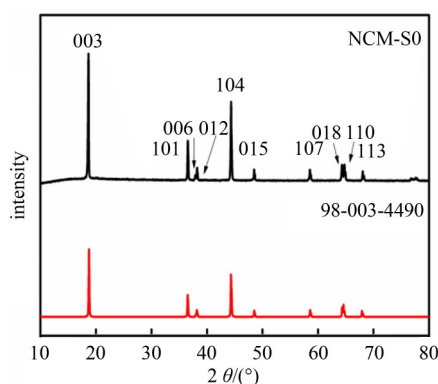


图6 NCM-S0材料的XRD图谱  
Fig.6 XRD pattern of NCM-S0 material

描测试。如图7(a)和(b)所示, 两个扣式电池的CV曲线上均出现3对氧化还原电流峰。电化学氧化过程中, NCM811中的 $\text{Ni}^{2+}$ 和 $\text{Ni}^{3+}$ 生成 $\text{Ni}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ 生成

$\text{Co}^{4+}$ , NCM811依次发生从六边形H1到单斜M、单斜M到六边形H2以及六边形H2到六边形H3的相变过程<sup>[31-32]</sup>。电化学还原过程中, 材料中的 $\text{Ni}^{4+}$ 被还原为 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{4+}$ 被还原为 $\text{Co}^{3+}$ , 所发生的相变过程与氧化过程相反。其中, 在3.50~4.00 V的电势范围内出现的氧化还原电流峰对应于 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 的氧化还原反应。氧化电流峰和还原电流峰的峰间电势差( $\Delta E$ )可反映 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 的电化学可逆性<sup>[33]</sup>。 $\Delta E$ 值越大, 电极反应的可逆性越低、反应的动力学越慢。如图7(a)和(b)所示, NCM-800-2电极的 $\Delta E$ 值为108 mV, 而NCM-S0电极的为128 mV。NCM-800-2电极的电化学活性更高。表明单晶NCM-800-2材料较小的粒径、较低的镍锂混排以及较高的晶体层状结构有序性, 均有利于锂离子在NCM晶格中的固相扩散。

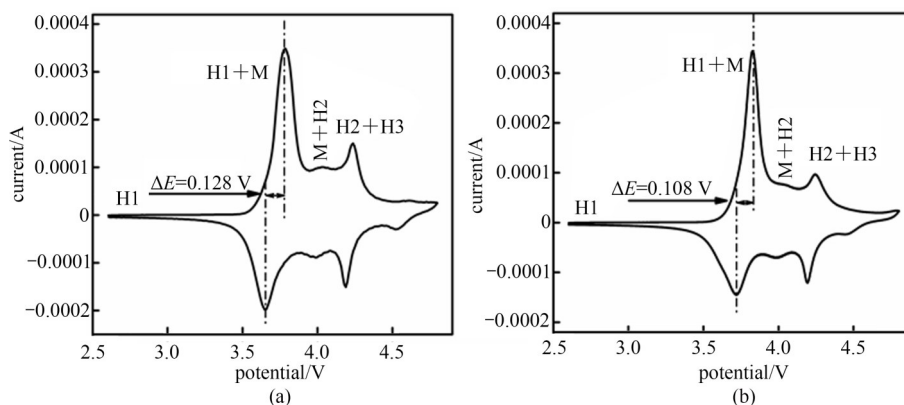


图7 采用(a) NCM-S0和(b) NCM-800-2材料制备的扣式电池的CV曲线, 扫描速率为0.10 mV/s  
Fig.7 Cyclic voltammetric curves obtained with cells fabricated with (a) NCM-S0 and (b) NCM-800-2 cathodes, respectively. Potential scan rate 0.1 mV/s

NCM-800-2和NCM-S0材料的倍率放电性能如图8所示。从图中可以看出, 在放电倍率为0.1 C、0.5 C、1 C、2 C和5 C时, NCM-800-2材料的放电比容量分别为199.5 mA·h/g、178.8 mA·h/g、171.7 mA·h/g、160.9 mA·h/g和138.5 mA·h/g; NCM-S0的放电比容量分别为200.0 mA·h/g、174.5 mA·h/g、158.3 mA·h/g、142.7 mA·h/g和114.7 mA·h/g。几乎在所有的放电倍率下, NCM-800-2的放电比容量均大于NCM-S0材料的。特别是当放电倍率为5C时, NCM-S0的放电比容量仅为NCM-800-2的82.8%。单晶结构的高镍三元材料NCM-800-2的倍率性能明显优于多晶态的高镍三元材料NCM-S0。这主要是因为, 多晶NCM-S0材料的粒径约为10  $\mu\text{m}$ , 明显大于单晶NCM-800-2材料的1~2  $\mu\text{m}$ , 多晶材料中锂离子的

扩散距离较长。同时, 由于多晶材料的晶间应力产生微裂纹, 使得锂离子在晶粒间的传输受阻, 进一步阻碍了锂离子的扩散传质。单晶颗粒具有更小的粒径, 有利于材料内锂离子的传质, 使得单晶NCM-800-2具有更优的倍率性能<sup>[3,9]</sup>。

图9(a)和(c)是分别采用NCM-S0和NCM-800-2正极组装的扣式电池, 在首次充电前和充放电循环100次之后充电至4.30 V的材料电化学阻抗谱图。一般认为, 在阻抗谱的高频区出现的半圆代表电极材料表面膜中锂离子的迁移阻抗, 在中低频区域出现的半圆形代表电极反应涉及的电荷转移阻抗, 而出现在低频区的直线则与锂离子的固相扩散传质有关<sup>[34]</sup>。采用图9(a)和(c)中的等效电路对所测得的电化学阻抗谱图进行拟合, 其中,  $R_s$ 代表电池的内



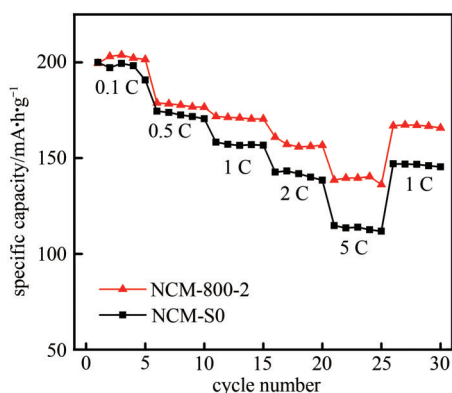


图8 NCM-800-2与NCM-S0材料的倍率性能  
Fig.8 Rate capabilities of cells prepared with NCM-S0 and NCM-800-2, respectively

阻,  $R_{ct}$ 代表电荷转移电阻,  $R_{SEI}$ 代表材料表面膜的电阻, CPE代表锂离子脱嵌引起的电容,  $W$ 是Warburg阻抗<sup>[22, 35]</sup>。可以发现, 图中拟合曲线与实际

测量谱线较好地吻合。利用软件ZView2拟合出电池的各项参数(表3)。循环前后, NCM-800-2和NCM-S0电池的内阻基本相当。NCM-800-2材料的表面膜电阻 $R_{SEI}$ 循环前为 $4.06\ \Omega$ , 100次循环后增大为 $34.00\ \Omega$ 。而NCM-S0的表面膜电阻则从循环前的 $15.39\ \Omega$ 增加到100次循环后的 $36.48\ \Omega$ 。高镍三元材料的表面膜是由电解液的溶剂分子、锂盐等在活性材料表面的反应所形成。此外, 显而易见的是, NCM-800-2的电荷转移电阻, 循环前为 $101.90\ \Omega$ , 远小于NCM-S0的 $222.70\ \Omega$ ; 循环100次后, NCM-800-2的 $R_{ct}$ 为 $99.91\ \Omega$ , 几乎保持不变; 但NCM-S0的 $R_{ct}$ 则明显增大到 $318.80\ \Omega$ 。这些试验现象表明, 单晶NCM-800-2材料具有明显优于多晶态NCM-S0材料的电化学性能, 与前文的电化学测试结果一致。

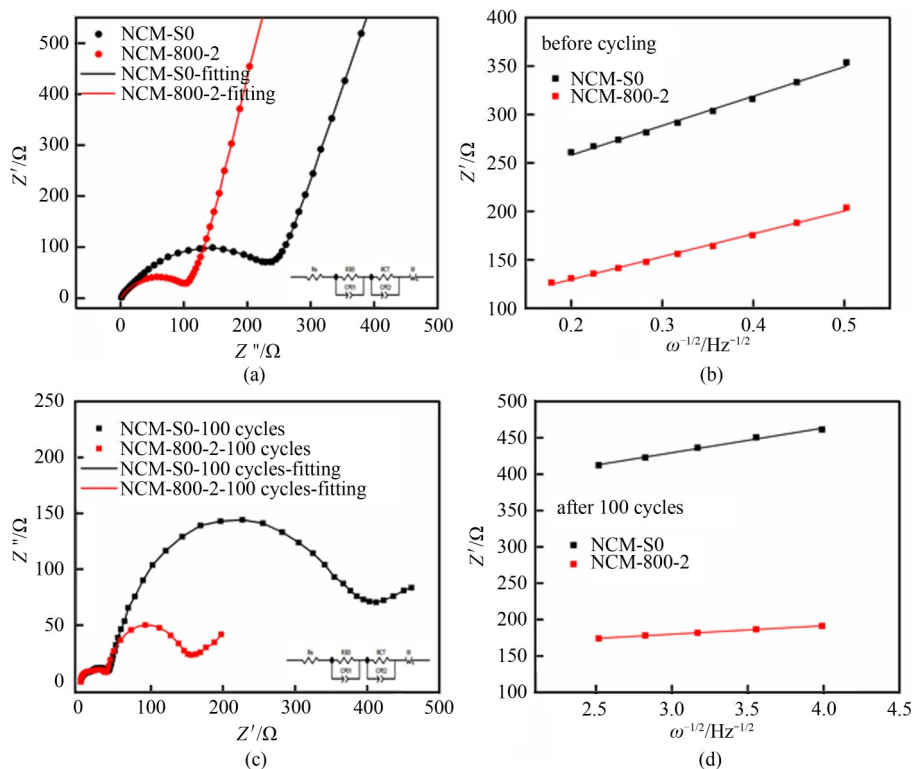


图9 分别采用NCM-S0和NCM-800-2为正极的扣式电池(a)循环前和(c) 100次循环后的阻抗谱; (b)循环前和(d) 100次循环后 $Z'$ 和 $\omega^{-1/2}$ 的关系曲线(点为实际数据, 线为拟合数据)

Fig.9 EIS curves obtained with cells prepared with NCM-S0 and NCM-800-2 cathodes (a) before cycling and (c) after 100 cycles; curves of relationship between  $Z'$  and  $\omega^{-1/2}$  of NCM-S0 and NCM-800-2 (b) before cycling and (d) after 100 cycles

利用式(1)可以计算得到锂离子在材料内部的固相扩散系数

$$D = R^2 T^2 / 2 A^2 Z_i^4 F^4 C_i \zeta^2 \quad (1)$$

式中,  $D$ 为锂离子的固相扩散系数,  $\text{cm}^2/\text{s}$ ;  $R$

为理想气体常数,  $R=8.314\ \text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ;  $T$ 为绝对温度,  $\text{K}$ ;  $A$ 为极片表面积,  $\text{cm}^2$ ;  $Z_i$ 为锂离子所带电荷数;  $F$ 为法拉第常数,  $F=96485\ \text{C}/\text{mol}$ ;  $C_i$ 为锂离子的物质的量浓度,  $\text{mol}/\text{cm}^3$ ;  $\zeta$ 为Warburg系数。

其中，Warburg 系数  $\zeta$  与交流阻抗谱的低频区斜线部分实部阻抗  $Z'$  和频率  $\omega$  存在如下关系

$$Z' = R_{ct} + R_s + \zeta \omega^{-1/2} \tag{2}$$

因此，对低频区斜线部分的实部阻抗  $Z'$  和  $\omega^{-1/2}$  作图，拟合后得到一条直线 [图 9(b)和(d)]。直线的斜率  $\zeta$  即为 Warburg 系数。将测得的  $\zeta$  代入式(1)中，得到锂离子在正极材料中的固相扩散系数  $D$ (表 3)。根据拟合结果可以看出，循环前，NCM-800-2 的锂离子固相扩散系数为  $1.04 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，高于对照组 NCM-S0 的  $6.22 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。100 次循环后，NCM-800-2 的锂离子固相扩散系数为  $4.23 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，较对照组 NCM-S0 的  $4.96 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$  约大一个数量级。在不同 SOC(state-of-charge)下，单晶材料中锂离子的扩散系数均大于多晶材料，表明单晶结构的 NCM-800-2 材料明显提高了锂离子在材料中的固相扩散速率，降低了电荷转移阻力，从而加快了材料的反应动力学。但在不同 SOC 下，锂离子的扩散路径有所不同<sup>[36]</sup>；高 SOC 下材料的锂离子扩散系数较低 SOC 下的材料更大<sup>[37]</sup>。

表 3 分别以 NCM-S0 和 NCM-800-2 为正极的扣式电池循环前后的交流阻抗拟合结果

Table 3 EIS Fitting results obtained with cells prepared with NCM-S0 and NCM-800-2, respectively before and after charge-discharge cycles

参数	循环前		循环 100 圈后	
	NCM-S0	NCM-800-2	NCM-S0	NCM-800-2
$R_s/\Omega$	1.65	1.67	2.35	2.04
$R_{SEI}/\Omega$	15.39	4.06	36.48	34.00
$R_{ct}/\Omega$	222.70	101.90	318.80	99.91
$D_{Li^+}(\times 10^{-12})/\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	0.622	1.04	49.6	423

进一步地，为提高材料的结构稳定性，合成了 Mg 元素掺杂的 NCM-800-2 材料(Mg-NCM-800-2)。图 10 为分别利用 NCM-800-2、NCM-S0 以及 Mg-NCM-800-2 材料为正极制备的扣式电池，以 1C 倍率进行充放电的循环性能曲线。如图所示，NCM-800-2、NCM-S0 和 Mg-NCM-800-2 材料的初始放电比容量分别为 173.6 mA·h/g、177.1 mA·h/g 和 169.3 mA·h/g。经过 100 次充放电后，NCM-800-2 的放电容量保持率为 89.1%，NCM-S0 的容量保持率仅为 75.0%，而 Mg-NCM-800-2 的放电容量保持率则为 97.7%。可以看出，单晶 NCM-800-2 材料表现出明显优于多晶 NCM-S0 材料的循环稳定性；而 Mg 掺杂的高镍

单晶 Mg-NCM-800-2 进一步提高了材料的循环稳定性。这主要是由于掺杂的  $\text{Mg}^{2+}$  进入锂层，减少了充电过程中的 Li 空位的生成，有效抑制材料从层状结构向岩盐结构的相转变，提高了材料的结构稳定性，进而提高了材料的循环稳定性<sup>[32, 38]</sup>。

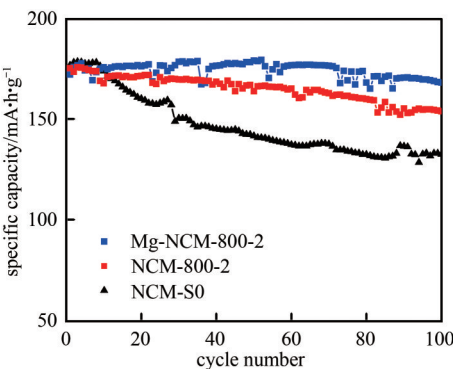


图 10 NCM-800-2、NCM-S0 和 Mg-NCM-800-2 的循环性能曲线(充放电倍率 1 C)

Fig.10 Cycling performances of NCM-800-2, NCM-S0 and Mg-NCM-800-2 at rate of 1 C

### 3 结 论

利用 60.1LiNO<sub>3</sub>-39.1LiOH 混合助熔剂成功制备了性能优异的单晶 NCM811 材料。研究发现，助熔剂在“助熔剂-前体”混合物中的摩尔分数为 90%、烧结温度为 800 °C 时，制备的单晶 NCM811 材料粒径为 1~2 μm，结晶性良好、镍锂混排小、具有优异的循环稳定性和倍率性能。进一步掺杂质量分数 1% Mg 元素后，材料的循环稳定性进一步提升，以 1C 倍率进行充放电，循环 100 圈后的放电比容量为 165.4 mA·h/g，容量保持率为 97.7%。并且，研究结果还显示，单晶 NCM811 材料的电化学性能和循环稳定性均优于多晶 NCM811 材料。

### 参 考 文 献

[1] CHIANG Y M. Building a better battery[J]. Science, 2010, 330(6010): 1485-1486.

[2] FERGUS J W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(4): 939-954.

[3] KIM Junhyeok, LEE Hyomyung, CHA Hyungyeon, et al. Prospect and reality of Ni-rich cathode for commercialization[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(6): doi: 10.1002/aenm.201702028.

[4] KIM Yongseon, KIM Doyu. Synthesis of high-density nickel cobalt aluminum hydroxide by continuous coprecipitation method[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(2): 586-589.

[5] MA Fei, WU Yinghong, WEI Guangye, et al. Comparative study of

- simple and concentration gradient shell coatings with  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$  on  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$  cathodes for lithium-ion batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2019, 341: doi: 10.1016/j.ssi.2019.115034.
- [6] SHIM Jae Hyun, KIM Chang Yeon, CHO Sang Woo, et al. Effects of heat-treatment atmosphere on electrochemical performances of Ni-rich mixed-metal oxide ( $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ ) as a cathode material for lithium ion battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 138: 15-21.
- [7] WATANABE S, KINOSHITA M, HOSOKAWA T, et al. Capacity fade of  $\text{LiAl}_x\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_y\text{O}_2$  cathode for lithium-ion batteries during accelerated calendar and cycle life tests[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 258: 210-217.
- [8] DOKKO K, NISHIZAWA M, HORIKOSHI S, et al. *In situ* observation of  $\text{LiNiO}_2$  single-particle fracture during Li-ion extraction and insertion [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2000, 3(3): 125-127.
- [9] AURBACH D. Review of selected electrode-solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2000, 89(2): 206-218.
- [10] LI Hongyang, LI Jing, MA Xiaowei, et al. Synthesis of single crystal  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  with enhanced electrochemical performance for lithium ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(5): A1038-A1045.
- [11] LI Jing, CAMERON A R, LI Hongyang, et al. Comparison of single crystal and polycrystalline  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  positive electrode materials for high voltage Li-ion cells[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2017, 164(7): A1534-A1544.
- [12] KIM Yongseon. Lithium nickel cobalt manganese oxide synthesized using alkali chloride flux: morphology and performance as a cathode material for lithium ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(5): 2329-2333.
- [13] WU Kang, LI Qi, DANG Rongbin, et al. A novel synthesis strategy to improve cycle stability of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$  at high cut-off voltages through core-shell structuring[J]. *Nano Research*, 2019, 12(10): 2460-2467.
- [14] LI Xiangqun, XIONG Xunhui, WANG Zhixing, et al. Effect of sintering temperature on cycling performance and rate performance of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(12): 4023-4029.
- [15] LI Yan, XU Rui, REN Yang, et al. Synthesis of full concentration gradient cathode studied by high energy X-ray diffraction[J]. *Nano Energy*, 2016, 19: 522-531.
- [16] JIANG Xuyin, CHU Shiyong, CHEN Yubo, et al.  $\text{LiNi}_{0.29}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.38}\text{O}_2$  polyhedrons with reduced cation mixing as a high-performance cathode material for Li-ion batteries synthesized *via* a combined co-precipitation and molten salt heating technique[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 691: 206-214.
- [17] SATYANARAYANA M, JAMES J, VARADARAJU U. Electrochemical performance of  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  prepared by different molten salt flux:  $\text{LiNO}_3\text{-LiCl}$  and  $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$ [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 418: 72-78.
- [18] ZHAO Xuan, REDDY M, LIU Hanxing, et al. Layered Li ( $\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.6}$ ) $\text{O}_2$  synthesized by a molten salt method for lithium-ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(47): 24538-24543.
- [19] LACMANN R, HERDEN A, MAYER C. Kinetics of nucleation and crystal growth[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 1999, 22(4): 279-289.
- [20] OHZUKU T, BRODD R J. An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 174(2): 449-456.
- [21] DING Yin, WANG Rui, WANG Lei, et al. A short review on layered  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  positive electrode material for lithium-ion batteries [J]. *Energy Procedia*, 2017, 105: 2941-2952.
- [22] DUAN Jianguo, WU Ceng, CAO Yanbing, et al. Enhanced compacting density and cycling performance of Ni-riched electrode via building mono dispersed micron scaled morphology[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 695: 91-99.
- [23] FU Chaochao, LI Guangshe, LUO Dong, et al. Nickel-rich layered microspheres cathodes: lithium/nickel disordering and electrochemical performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(18): 15822-15831.
- [24] LI Xing, ZHANG Kangjia, WANG Siyuan, et al. Optimal synthetic conditions for a novel and high performance Ni-rich cathode material of  $\text{LiNi}_{0.68}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.22}\text{O}_2$ [J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2018, 2(8): 1772-1780.
- [25] HWANG Bing Joe, SANTHANAM R, CHEN Chinh Hsiang. Effect of synthesis conditions on electrochemical properties of  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$  cathode for lithium rechargeable batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 114(2): 244-252.
- [26] ZHU Xinhua, ZHOU Jun, JIANG Mengchao, et al. Molten salt synthesis of bismuth ferrite nano and microcrystals and their structural characterization[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, 97 (7): 2223-2232.
- [27] YANG Chaofan, HUANG Junjie, HUANG Liangai, et al. Electrochemical performance of  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$  hollow spheres as cathode material for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 226: 219-222.
- [28] KWON Soon Gu, HYEON Taeghwan. Formation mechanisms of uniform nanocrystals *via* hot-injection and heat-up methods[J]. *Small*, 2011, 7 (19): 2685-2702.
- [29] WANG Lei, WU Borong, MU Daobin, et al. Single-crystal  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  as high performance cathode materials for Li-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 674: 360-367.
- [30] VU Duc Luong, LEE Jae Won. Properties of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  as a high energy cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2016, 33(2): 514-526.
- [31] KANG Jian, TAKAI S, YABUTSUKA T, et al. Structural relaxation of  $\text{Li}_x(\text{Ni}_{0.874}\text{Co}_{0.090}\text{Al}_{0.036})\text{O}_2$  after lithium extraction down to  $x=0.12$ [J]. *Materials*, 2018, 11(8): doi: 10.1149/2.0211903jes.
- [32] HUANG Bin, LI Xinhai, WANG Zhixing, et al. Synthesis of Mg-doped  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  oxide and its electrochemical behavior in high-voltage lithium-ion batteries[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(8): 13223-13230.
- [33] LIANG Longwei, JIANG Feng, CAO Yanbing, et al. One strategy to enhance electrochemical properties of Ni-based cathode materials under



- high cut-off voltage for Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2016, 328: 422-432.
- [34] YANG Xinxhe, SHEN Lanyao, WU Bin, et al. Improvement of the cycling performance of  $\text{LiCoO}_2$  with assistance of cross-linked PAN for lithium ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 639: 458-464.
- [35] DU Ke, GUO Hongwei, HU Guorong, et al.  $\text{Na}_3\text{V}(\text{PO}_4)_3$  as cathode material for hybrid lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2013, 223: 284-288.
- [36] XIAO Biwei, WANG Kuan, XU Guiliang, et al. Revealing the atomic origin of heterogeneous Li-ion diffusion by probing Na[J]. Advanced Materials, 2019, 31(29): doi: 10.1002/adma.201805889.
- [37] MIAO Xiaowei, NI Huan, ZHANG Han, et al.  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ -coated  $0.4\text{Li}_2\text{MnO}_3\cdot0.6\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  for high performance cathode material in lithium-ion battery[J]. Journal of Power Sources, 2014, 264: 147-154.
- [38] LV Yeting, CHENG Xu, QIANG Wenjiang, et al. Improved electrochemical performances of Ni-rich  $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  by Mg-doping[J]. Journal of Power Sources, 2020, 450: doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.227718.