

三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 制备及改性方法进展

艾 灵 毛丽萍 李世友* 李春雷 侯 倩

(兰州理工大学, 石油化工学院, 兰州 730050)

摘 要 三元正极材料镍钴锰酸锂($\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$)具有比容量高、成本低和安全性好等特点,被认为是较具有应用前景的三元正极材料。对比了几种三元材料的优缺点,综述了三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 主要的制备方法,介绍了制备方法存在的问题及改性方法,展望了三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 未来的应用和发展方向。

关键词 三元材料, 制备, 改性, 正极材料

Progress on the preparation and modification of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ ternary anode material

Ai Ling Mao Liping Li Shiyu Li Chunlei Hou Qian

(College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

Abstract With the advantages of high specific capacity, low cost and good safety, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ ternary anode material is considered to be one of more promising material. The advantages and disadvantages of ternary materials were compared. The main preparation methods were reviewed. The problems and the modification of preparation were introduced. The future application and development direction of were prospected.

Key words ternary material, preparation, modification, anode material

锂离子电池与铅酸电池、镍镉电池和镍氢电池相比,具有比容量高、工作电压高、循环稳定性好和环境友好等特点,成为科研人员关注的热点。锂离子电池的工作电压、能量密度和倍率性能,主要由正极材料的理论容量和热力学性质决定^[1]。所以,正极材料是锂离子电池的研究重点。

镍钴锰三元正极材料兼具锰酸锂、钴酸锂和镍酸锂 3 种正极材料的优点,弥补了 3 种材料的不足,相比于传统的钴酸锂正极材料,具有成本低、循环性能好、比容量高和安全性好的特点^[2],被认为是最有潜力取代钴酸锂的正极材料之一。

在三元材料中,镍(Ni)/钴(Co)/锰(Mn)(Ni/Co/Mn) 3 种元素的多元协同作用,使三元材料具有优异的电化学性能^[3]。不同 Ni/Co/Mn 含量的正极材料优缺点各不相同,常见的三元正极材料具有比容量高、电压范围宽和对环境毒性小等优点^[4]。但存在容量衰减严重、电导率较低、大倍率性能不佳

和振实密度偏低等缺点^[5-6]。镍钴锰酸锂($\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$)具有低成本和高比容量的优点^[7],但是存在充放电反应时,材料稳定性和安全性能差的缺点^[8-12]。而 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 相比于其他三元材料,具有扩散系数最大、温室效应最好、成本低和安全性能好等优点^[13-15],具有较好的市场前景^[16]。

1 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 的制备方法

$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 采取的制备方法主要包括共沉淀法、喷雾干燥法、固相法和溶胶-凝胶法等。

1.1 共沉淀法

共沉淀法是向含有多种金属离子的溶液中加入一定量的沉淀剂和络合剂,经过沉淀反应后得到混合均一的共沉淀产物的合成工艺。在氢氧化钠(NaOH)作为沉淀剂的反应中因生成的氢氧化锰($\text{Mn}(\text{OH})_2$)中的锰离子(Mn^{2+}),很容易被空气中的氧气氧化变为 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} ^[17],所以沉淀反应需

基金项目:国家自然科学基金(21566021)

作者简介:艾灵(1993-),男,硕士,研究方向为电化学储能技术。

联系人:李世友(1980-),男,教授,研究方向为电化学储能技术。

要在惰性气体氛围中进行。

Liang 等^[18]以氨水为络合剂、NaOH 为沉淀剂得到均匀的、球状的前驱体,前驱体与氢氧化锂(LiOH)混合煅烧后得到 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 。 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 在不同电压 2.8~4.3V、2.8~4.4V 和 2.8~4.5V 条件下的首次放电比容量分别为 172.1、177.9 和 182.5mAh/g。在 1C 的倍率下经过 100 个循环后,容量保持率分别为 94.3%、90.7% 和 85.4%。

Huang 等^[19]以六水氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、六水氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和四水氯化锰($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)为金属原料,在氩气氛围中加入沉淀剂 NaOH 和络合剂氨水(NH_4OH),控制反应温度为 55℃ 和溶液 pH=11.5,生成氢氧化物前驱体;再将前驱体和过量 LiOH 混合,先低温煅烧,后高温煅烧制得 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 。 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 在 2.8~4.3V 的电压范围内以 1C 的倍率进行充放电测试, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 的首次放电容量为 162.6mAh/g,100 次循环后,容量保持率为 79.33%。

Huang 等^[20]采用共沉淀法制得 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 。电化学测试结果表明:先将前驱体在 450℃ 煅烧 5h,再在 800℃ 下煅烧 15h 得到的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 电化学性能最优。在 2.8~4.3V 电压范围内以 0.1C 的倍率进行充放电测试, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 初始放电容量为 178mAh/g;在 1C 倍率下循环 100 次后,放电容量从 158.2mAh/g 降至 132.4mAh/g,为初始放电容量的 83.72%。

Kim 等^[21]以硫酸盐、硝酸盐、乙酸盐作为金属原料,用共沉淀的方法制备了 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 。通过对不同无机盐合成的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 分析表征,表明硫酸盐制备的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 可以减少阳离子的混排程度和 Li^+ 传输阻力,并且能稳定其层状结构,使其具有更优异的倍率性能和循环性能。

共沉淀法可以通过控制反应条件,得到表面光滑、粒径分布均一和振实密度高的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$,是最适合工业生产的一种方法。

1.2 喷雾干燥法

喷雾热解法是将金属盐配成前驱体溶液,通过喷雾热解法制得前驱物,然后再合成最终产品的工艺。

Li 等^[22]用去离子水将 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot$

$6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 按一定比例配成前驱体溶液。通过喷雾热解法制得材料前驱物粉末,与 LiOH 混合均匀后在 850℃ 氧气氛围条件下,烧结 15h 得到 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 。在电压为 2.8~4.3V 范围内以 1C 倍率进行充放电测试, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 首次放电容量达到 160.8mAh/g,100 次循环后放电容量保持率为 90.8%。

岳鹏^[23]通过对不同煅烧温度的比较,得到合成 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 煅烧的最优条件是:400℃ 煅烧 5h 后升温至 850℃ 烧结 15h。最优条件下合成的样品在 0.1C、0.5C、1.0C、2.0C 和 5.0C 的放电容量分别为 173.1、155.7、143.7、137.6 和 114.8mAh/g。

喷雾干燥法制备过程简单,所得材料形貌性能优良,但使用大量有机物络合剂,使其生产的能耗和成本升高,是这种方法的一大缺陷。

1.3 高温固相法

高温固相法是将 Ni、Co、Mn 和 Li 按照一定化学计量配合比进行配料混合,研磨均匀后在一定的氛围中进行高温烧结得到最终产品的工艺。

Yue 等^[24]将乙酸锂($\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、乙酸镍 $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、乙酸钴 $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 和乙酸锰 $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 按照化学计量配合比混合均匀后,首先在 500℃ 烧结 5h 后升温至 850℃ 烧结 15h 得到 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 。 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 在 2.8~4.3V 的范围内,其首次充电容量为 213.7mAh/g,放电容量为 166.8mAh/g。在室温下,电压范围 2.8~4.3V,经过 50 个循环后其放电容量由 138.4mAh/g 降至 114.4mAh/g。在 50℃ 的温度下,其首次放电容量为 156.1mAh/g,经过 50 次循环后容量的保持率为 69.8%。

高温固相法制备工艺简单,易于研究元素掺杂,但是制备时难以控制材料颗粒粒径和表面形貌,因此较少应用。

1.4 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是将原料在液相中进行水解、缩合形成稳定的溶胶体系,然后陈化得到三维空间网络结构的凝胶,最后干燥高温烧结成产物的工艺。

Lee 等^[25]以 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 为金属原料,然后加柠檬酸作为辅助剂采用溶胶-凝胶法制备了 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 样品。对样品表征发现,在氧气氛围下,温度为 850℃ 煅烧得到的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 首次充放电容量为

174mAh/g, 100次循环后容量的保持率为89%, 在10C的倍率下, 容量保持率为41%。

孙淑婷^[26]以金属乙酸盐为原料, 甘氨酸为螯合剂, 通过溶胶-凝胶法制备了纯相 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 样品。通过对样品表征得到, 当金属离子总和与甘氨酸的计量比为1:2, 前驱体在450℃煅烧6h, 然后在900℃煅烧18h, 所得样品在2.6~4.8V电压区间内以0.1C的倍率进行充放电测试, 首次放电比容量达到180mAh/g, 经过30次循环后, 容量的保持率仍能维持原来的85.5%。

溶胶-凝胶法在实验过程中烧结温度低, 耗量少, 并且可以精确地控制化学计量比。但其缺点是使用原料略昂贵, 制备周期长, 不适合产业化生产。

1.5 水热法

水热法是一种在密闭容器内完成的湿化学方法。水热法的优点是能够很好控制物相的形成、粒径的大小和形态, 制得电化学性能较好的产物。

Wang等^[27]首先将一定比例的 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在乙二醇水溶液中, 然后在持续的搅拌下加入一定量的十六烷基三甲基溴化铵和草酸溶液, 在高压反应釜中生成了前驱体, 最后和一定量的 LiNO_3 混合后煅烧得到 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, 在2.8~4.3V的电压范围内以0.2C的倍率进行充放电测试, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 的首次放电容量为183.7mAh/g; 在10C的倍率下, 材料的首次放电容量为153.6mAh/g。

水热法能够避免高温煅烧过程中, 颗粒随烧结温度提高而增大团聚的现象, 得到分散较好的产物, 但是由于其反应必须在密封和有一定强度的水热釜中进行, 限制了其广泛的应用。

1.6 燃烧合成法

燃烧合成法是以可溶性金属盐和有机燃料为反应物, 一定温度下点燃引发剧烈的氧化还原反应生成超细的粉体, 然后对粉体进行高温煅烧得到产品的工艺。

Ahn等^[28]以0.1mol $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、0.02mol $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、0.04mol 硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、0.02mol $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、0.02mol $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为金属原料, 加入到以尿素和硝酸盐作为燃料的混合溶液中, 将混合溶液经过干燥、加热得到前驱体粉末, 然后将粉末煅烧得到 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 。电化学测试表明, 当烧结温度为800℃时, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 的

首次放电容量为170mAh/g, 经过30次循环后容量的保持率为98.2%。

燃烧合成法能使物料在分子状态下均匀混合, 产物组分均匀, 而且合成工艺具有高效、节能和快速的优点, 但其所得 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 的电化学性能不如其他方法。

1.7 其他合成方法

采用低成本和绿色环保的工艺制备 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 产品是三元材料研究者追求的主要目标。除了传统的制备方法外, 氨诱导合成法、超声联合共沉淀法等各种新型的制备方法也不断出现, 为 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 制备工艺的发展注入了新的动力。

Zheng等^[29]以 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料, NaOH 为沉淀剂和 NH_4OH 为络合剂, 将反应器放在在超声波清洗器中超声12h, 最终得到 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 。电化学测试表明, 相比传统的共沉淀法, 超声辅助共沉淀法制备的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 在1C的倍率下经过100次循环, 容量的保持率可以从72.1%提升至84.3%。并且在5C的倍率下, 其放电容量达到119.5mAh/g。

不同 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 的制备方法都有自己的优缺点, 共沉淀法可通过调节反应过程中溶液的pH、反应温度、搅拌速度以及原料浓度等控制产物的粒径以及形貌, 得到电化学性能优异的产物。因此, 共沉淀法是产业化生产 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 最实用和最为普遍的一种合成方法。

2 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 改性进展

$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 具有容量高、成本低和能量密度高等优点, 也存在循环性能差、倍率性能差、结构稳定性差和热稳定性差等缺点。主要改善方法是通过表面包覆和体相掺杂等方法对 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 进行改性, 使其具有更优良的电化学性能。

2.1 材料的表面包覆

表面包覆的目的是维持材料表面结构的稳定, 避免材料与电解液直接接触以及抑制高电位下过渡金属离子的溶解。同时要求包覆的材料具有比较稳定的化学结构及比较合适的电子、离子电导率。

Chen等^[30]用超声波沉积法在 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 表面包覆了一层纳米的 Al_2O_3 。当 Al_2O_3 的包覆量为1.0%(wt, 质量分数)时, 在2.8~4.5V的电压范围内以0.2C的倍率进行充放电测试, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 放电容量为197.1mAh/g, 库

伦效率为 91.2%;在 1C 的倍率下,经过 30 次循环后容量保持率为 91.0%;在 10C 的倍率下,经过 5 次循环后,放电容量仍能保持 153.5mAh/g。相比未包覆的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$,包覆后的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 的循环性能和倍率性能都得到了明显的提高。

Cho 等^[31]采用溶胶-凝胶法将磷酸锰 $[\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2]$ 包覆在了 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 表面,通过对包覆后的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 进行表征,证明 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ 的包覆增强了样品在大电流下的倍率性能和高温下的循环性能,显著提高了样品的热稳定性。

Tao 等^[32]以聚吡咯烷酮为辅助剂,将四氧化三钴(Co_3O_4)均匀地包覆在 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 的表面。电化学测试表明,当 Co_3O_4 的包覆量为 1% 时,在 2.8~4.6V 的电压范围内以 0.1C 的倍率进行充放电测试, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 的首次放电容量为 209.5mAh/g。在 1C 的倍率下,经过 100 次循环,其容量的保持率为 60.3%,结果表明经过 Co_3O_4 包覆后, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 循环稳定性和储能性能都得到了提高。

2.2 材料的掺杂

掺杂是将其他材料掺入材料结构中形成固溶体,同时不能引起材料结构显著变化的一种改性技术。一般是掺入与材料中离子半径比较接近的离子,目的是通过提高材料的晶格能的方式来稳定材料的晶体结构,从而使得材料的循环性能和热稳定性得到改善。

Huang 等^[33]采用共沉淀法制备了不同掺杂量的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2-x}\text{Mn}_{0.2}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03, 0.05$),通过对掺杂后的样品表征得到, Mg^{2+} 的掺杂代替了样品晶格中的部分 Co 元素,降低了材料的阳离子混排效应,使样品的倍率性能和循环性能得到提高。

Schipper 等^[34]采用燃烧法以蔗糖为燃料,成功合成了掺杂 Zr 元素的 $\text{LiNi}_{0.56}\text{Zr}_{0.04}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 。对掺杂后 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 表征表明,掺杂 Zr 元素后,材料的结构没改变,仍保持层状的晶体结构,但材料的电化学性能得到了显著的提高。

3 展望

通过包覆、掺杂等方法制得具有高倍率性能、高循环性能和良好稳定性性能的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 材料,仍然是 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料的研究

重点,而采用绿色环保的制备方法生产 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 材料,是发展的主要趋势。

参考文献

- [1] 夏立.三元锂离子电池正极材料及其电化学性能研究[D].成都:成都理工大学,2015.
- [2] 王丰,刘成士,曹利娜,等.三元正极材料 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_2\text{Mn}_{2-x-y-z}\text{O}_2$ 的研究现状[J].电池,2016,46(2):109-112.
- [3] 刘嘉铭,张英杰,董鹏,等.锂离子电池正极材料高镍 $\text{LiNi}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 研究进展[J].硅酸盐学报,2016,44(7):931-941.
- [4] Gong C, Lv W, Qu L, et al. Syntheses and electrochemical properties of layered $\text{Li}_{0.95}\text{Na}_{0.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ and $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ [J]. Journal of Power Sources, 2014, 247(3):151-155.
- [5] 赵阳.锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的制备与改性研究[D].郑州:河南工业大学,2016.
- [6] Jiang Q, Ning C, Liu D, et al. Efficient plasma-enhanced method for layered $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathodes with sulfur atom-scale modification for superior-performance Li-ion batteries[J]. Nanoscale, 2016, 8(21):11234-11240.
- [7] Rong H, Xu M, Xie B, et al. Performance improvement of graphite/ $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ battery at high voltage with added Tris (trimethylsilyl) phosphate[J]. Journal of Power Sources, 2015, 274:1155-1161.
- [8] 吕艳卓,王霄鹤,刘建武,等. $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 与 LiMn_2O_4 共混正极材料电化学性能[J].哈尔滨工业大学学报,2016,48(8):161-165.
- [9] Shi Y, Zhang M, Qian D, et al. Ultrathin Al_2O_3 coatings for improved cycling performance and thermal stability of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode material [J]. Electrochimica Acta, 2016, 203:154-161.
- [10] 聂敏.锂离子电池正极三元材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 性能的研究[D].哈尔滨:哈尔滨师范大学,2016.
- [11] Hu G, Zhang M, Wu L, et al. Effects of Li_2SiO_3 coating on the performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode material for lithium ion batteries[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2017, 690:589-597.
- [12] Zheng X, Li X, Zhang B, et al. Enhanced electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode materials obtained by atomization co-precipitation method[J]. Ceramics International, 2015, 42(1):644-649.
- [13] Meng K, Wang Z, Guo H, et al. Improving the cycling performance of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ by surface coating with Li_2TiO_3 [J]. Electrochimica Acta, 2016, 211:822-831.
- [14] 陈道明,李媛媛,吴益鑫,等. Al_2O_3 包覆锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的改性研究[J].材料导报,2016,30(8):6-12.
- [15] Lee S W, Kim H, Kim M S, et al. Improved electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material syn-

- thesized by citric acid assisted sol-gel method for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 315: 261-268.
- [16] Cairns E J, Albertus P. Batteries for electric and hybrid-electric vehicles[J]. *Annual Review of Chemical & Biomolecular Engineering*, 2010, 1(1): 186-193.
- [17] Luo X, Wang X, Liao L, et al. Synthesis and characterization of high tap-density layered $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode material via hydroxide co-precipitation [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 158(1): 654-658.
- [18] Liang L, Ke D, Peng Z, et al. Co-precipitation synthesis of $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ precursor and characterization of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material for secondary lithium batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 130(130): 82-89.
- [19] Huang Z, Wang Z, Zheng X, et al. Effect of Mg doping on the structural and electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode materials [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 182: 795-802.
- [20] Huang Z, Wang Z, Jing Q, et al. Investigation on the effect of Na doping on structure and Li-ion kinetics of layered $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 192: 120-126.
- [21] Kim K J, Yong N J, Lee W J, et al. Effects of inorganic salts on the morphological structural and electrochemical properties of prepared nickel-rich $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 268(3): 349-355.
- [22] Li T, Li X, Wang Z, et al. Electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ as cathode material for Li-ion batteries prepared by ultrasonic spray pyrolysis[J]. *Materials Letters*, 2015, 159: 39-42.
- [23] 岳鹏. 锂离子电池镍基 $\text{LiNi}_{(1-2x)}\text{Co}_x\text{Mn}_x\text{O}_2$ 正极材料的合成及改性研究[D]. 广州: 中南大学, 2013.
- [24] Yue P, Wang Z, Guo H, et al. Effect of synthesis routes on the electrochemical performance of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ for lithium ion batteries[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2012, 16(12): 3849-3854.
- [25] Lee S W, Kim H, Kim M S, et al. Improved electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material synthesized by citric acid assisted sol-gel method for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 315: 261-268.
- [26] 孙淑婷. 锂离子电池三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 的制备与改性[D]. 天津: 天津大学, 2015.
- [27] Wang L, Wu B, Mu D, 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 & Compounds*, 2016, 674: 360-367.
- [28] Ahn W, Lim S N, Jung K N, et al. Combustion-synthesized $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ as cathode material for lithium ion batteries[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2014, 609(9): 143-149.
- [29] Zheng X, Li X, Huang Z, et al. Enhanced electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode materials by ultrasonic-assisted co-precipitation method[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2015, 644: 607-614.
- [30] Chen Y, Zhang Y, Wang F, et al. Improve the structure and electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material by nano- Al_2O_3 ultrasonic coating[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2014, 611: 135-141.
- [31] Cho W, Kim S M, Lee K W, et al. Investigation of new manganese orthophosphate $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ coating for nickel-rich $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode and improvement of its thermal properties[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 198: 77-83.
- [32] Tao F, Yan X X, Liu J J, et al. Effects of PVP-assisted Co_3O_4 coating on the electrochemical and storage properties of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ at high cut-off voltage[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 210: 548-556.
- [33] Huang Z, Wang Z, Guo H, et al. Influence of Mg^{2+} doping on the structure and electrochemical performances of layered $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2-x}\text{Mn}_{0.2}\text{Mg}_x\text{O}_2$ cathode materials[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2016, 671: 479-485.
- [34] Schipper F, Dixit M, Kovacheva D, et al. Stabilizing nickel-rich layered cathode materials by a high-charge cation doping strategy: zirconium-doped $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016(41): 16073-16084.

收稿日期: 2017-01-24

修稿日期: 2018-03-08

(上接第 10 页)

- [27] Xie G, Chen D, Li X, et al. Polarity tunable host materials and their applications in thermally activated delayed fluorescence organic light-emitting diodes[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 41(8): 27920-27930.
- [28] Bo S K, Lee J Y. Engineering of mixed host for high external quantum efficiency above 25% in green thermally activated delayed fluorescence device[J]. *Adv Funct Mater*, 2014, 24(25): 3970-3977.
- [29] Gaj M P, Fuentes-Hernandez C, Zhang Y, et al. Highly efficient organic light-emitting diodes from thermally activated delayed fluorescence using a sulfone-carbazole host material [J]. *Org Electron*, 2015, 16: 109-112.
- [30] Li J, Ding D, Tao Y, et al. A significantly twisted spirocyclic phosphine oxide as a universal host for high-efficiency full-color thermally activated delayed fluorescence diodes[J]. *Adv Mater*, 2016, 28(16): 3122-3130.
- [31] Wu Z, Ma D. Recent advances in white organic light-emitting diodes[J]. *Mater Sci Eng R*, 2016, 107: 1-42.
- [32] Nishide J, Nakanotani H, Hiraga Y, et al. High-efficiency white organic light-emitting diodes using thermally activated delayed fluorescence [J]. *Appl Phys Lett*, 2014, 104(23): 233304-233309.
- [33] Zhao B, Zhang T, Li W, et al. Highly efficient and color stable single-emitting-layer fluorescent WOLEDs with delayed fluorescent host[J]. *Org Electron*, 2015, 23: 208-212.

收稿日期: 2017-01-11

修稿日期: 2018-03-01