

锂离子电池富锂锰基正极材料的研究进展

梁有维 李世友* 李春雷 解 静 雷 丹

(兰州理工大学石油化工学院,兰州 730050)

摘 要 富锂锰基正极材料具有比容量高、成本低、环境友好、安全性好等优点,能够很好满足电动汽车、储能电站和小型电子产品等领域的使用要求,是较具潜力的动力锂离子电池正极材料。介绍了富锂锰基正极材料的结构特征,综述了富锂锰基正极材料的合成方法以及改性手段,阐述了富锂锰基正极材料的研究现状和亟待解决的问题,展望了富锂锰基材料正极材料今后的发展趋势。

关键词 富锂锰基,正极材料,结构,制备,改性

Research progress on Li-excess Mn-based anode material for lithium ion battery

Liang Youwei Li Shiyu Li Chunlei Xie Jing Lei Dan

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

Abstract Lithium-rich anode materials have the advantages of high specific capacity, low cost, environmental friendliness and good safety. It is a potential anode material of driving force lithium-ion battery that can meet the requirement of electric vehicles, energy storage power station and small electronic product. The structural characteristics of lithium-rich manganese-based anode materials were introduced. It was reviewed the synthesis and modification methods of these materials. It was elaborated that the research status of materials and the problems to be solved, at end prospected the future development trend.

Key words lithium-rich manganese base, anode material, structure, preparation, modification

锂离子电池作为一种新型绿色高能电池,因具有工作电压高、储能时间长、放电平稳和无记忆效应等优势被广泛应用于移动手机、笔记本电脑等便携式设备,引起了研究者的极大关注。随着我国“十三五规划”的实施以及对新能源汽车的推广,层状 LiCoO_2 ^[1]、尖晶石型 LiMn_2O_4 ^[2]、层状 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ^[3] 以及橄榄石型 LiFePO_4 ^[4] 等传统正极材料较低的比容量已经不能完全满足现阶段乘用车在续航里程方面的需求。除此之外,人们对电池安全性、循环性能、能量密度和成本等方面提出了更高的要求。研制一种高能量密度、低成本和环境友好的新型锂离子电池正极材料,成为当前锂离子电池研究方向的重点。

Numata 等^[5] 于 1997 年首次报道了层状 $\text{LiCoO}_2\text{-Li}_2\text{MnO}_3$ 固溶体,提出用 $\text{LiAO}_2\text{-Li}_2\text{BO}_3$ ($\text{A}=\text{Co, Ni, Cr}$ 等; $\text{B}=\text{Mn, Ti}$ 等)设计新型电极材

料的理念。随着研究的不断深入,人们合成了层状富锂锰基正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($\text{M}=\text{Co, Ni, Fe, Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$ 等),因其具有高的放电比容量($>250\text{mAh/g}$)^[6]、原材料丰富和环境友好等特性,被认为是最具发展潜力的锂离子电池正极材料。然而,首次不可逆容量衰减严重、倍率性能差和循环寿命短等问题严重制约了富锂材料的推广应用。通过表面包覆、离子掺杂和形貌调控等手段对富锂锰基材料进行改性,已成为提高其电化学性能的主要方法。

1 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 晶体结构

从结构组成上看,富锂锰基正极材料有 Li_2MnO_3 与 LiMO_2 两种组分,这两种组分的结构均类似于 LiCoO_2 , 归属于空间群为 $R\text{-}3\text{m}$ 型的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状结构^[7-10]。 Li_2MnO_3 和 LiMO_2 具

基金项目:国家自然科学基金(21566021)

作者简介:梁有维(1991-),男,硕士研究生,主要研究方为锂离子电池材料。

联系人:李世友(1980-),男,教授,主要研究方向为电化学储能技术。

有相同的氧密堆积结构-六方密堆积方式,有助于形成固溶体锂层和锂/过渡金属层。研究者们对富锂锰基正极材料的具体结构持不同观点,Thackeray等^[7]首次提出了“复合氧化物”的概念。认为富锂锰基正极材料是 Li_2MnO_3 和 LiMO_2 两种组分组成的纳米复合材料, Li^+ 与周围6个 Mn^{4+} 形成六方晶格有序结构,并在三维空间形成 Li_2MnO_3 纳米微区,过渡金属离子同样在三维空间形成 LiMO_2 纳米微区,不同比例的两种组分会影响两个微区的无序度和尺寸,即 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ 等)复合材料。Lu等^[11]计算了材料的晶格参数,结果表明,其值随组分的改变而变化,证实形成了固溶体,即 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ 等)固溶体。

目前,对富锂锰基正极材料的结构还未形成统一结论,还需对材料结构进行深入研究。

2 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 的制备方法

2.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是基于金属离子溶解和凝胶作用形成胶体颗粒,再经干燥、焙烧去除有机成分最终得到材料的一种制备方法。该方法制备的材料具有化学均一性好、纯度高等特点,但其制备工艺复杂,需要蒸发大量的溶剂,生产工艺周期长且能耗较大,工业化生产成本较高。

Tang等^[12]通过溶胶-凝胶法合成 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}\text{Co}_{0.1-x}\text{Al}_x]\text{O}_2$ ($x=0, 0.025, 0.05, 0.075$)。当 $x=0.05$ 时,55℃高温下0.1C的充放电比容量分别达到310.1和275.8mAh/g,30个循环后的放电比容量仍能达到248.2mAh/g,表现出良好的循环性能。Pan等^[13]通过溶胶-凝胶法获得微米级的富锂锰基正极材料 $\text{Li}_{1.172}\text{Ni}_{0.135}\text{Co}_{0.135}\text{Mn}_{0.539}\text{O}_2$,与纳米级富锂锰基正极材料相比,所获得的微米材料具有较低的比表面积,可获得更好的循环性能,0.1C经过100个循环后的放电比容量可达192mAh/g,容量保持率为74%,高于纳米级样品的167mAh/g和67%。

2.2 共沉淀法

共沉淀法是将过渡金属离子均匀溶于去离子水中,加入沉淀剂,通过调控pH获得前驱体,经过混锂、煅烧得到目标产物的方法。该法可以使金属离子间充分接触,基本上能达到原子级别反应水平,样品形貌容易控制,粒径分布均匀,电化学性能稳定。因此,共沉淀法是目前生产制备富锂锰基正极材料

最常用的一种方法。

Ren等^[14]将 $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 Na_2CO_3 以及适量 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合,在 $\text{pH}=8$ 的条件下得到碳酸盐沉淀,过滤干燥后将其与计量比的 Li_2CO_3 混合,分别在500℃下煅烧6h,900℃下煅烧15h得到 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 粉末。材料在0.1C的放电比容量为270mAh/g,50个循环后的容量保持率为98%,优于其他报道中的富锂锰基正极材料。

Yuan等^[15]通过共沉淀方法合成出具有高容量和稳定循环性能的富锂锰基正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ 。经测试,0.2C初始放电比容量可达287.2mAh/g,在2C下放电比容量仍有212.1mAh/g,100次循环后容量保持率为97.7%。

2.3 水热法

水热法是将物料置于密闭容器中,高温高压下在某些介质中进行水热反应从而获得材料的制备方法,是目前制备超微颗粒的一种新方法。该方法流程简单、材料颗粒较小、物相均一。

Shi等^[16]通过水热法合成球形 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$ 。X射线衍射(XRD)和比表面积测试显示其具有良好的层状结构和分层形态,层状结构有助于增加活性材料与电解质之间的接触面积,即增加反应位点。电化学测试表明, $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$ 在1C下的放电比容量为235.6mAh/g,在10C下仍有132.2mAh/g的放电比容量。电化学阻抗谱(EIS)测试表明,良好的分层形态降低了电荷转移电阻,提升了电池的倍率性能。

Wang等^[17]在140~180℃范围内通过水热法合成了 $\text{Li}_{1.24}\text{Mn}_{0.66}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$,XRD、扫描电镜(SEM)和透射电镜测试显示材料具有良好的结晶性,平均粒径为70nm,元素分布均匀。电化学测试表明,在电流密度为20mA/g时首次放电比容量为207mAh/g,40个循环后容量保持率为81.5%,材料具有良好的电化学性能。

2.4 静电纺丝法

静电纺丝法是聚合物溶液或熔体在静电作用下进行喷射拉伸从而获得纳米级纤维纺丝的制备方法。该方法简单、易于操作、材料离子和电子电导率高、电化学性能优异。

李肖等^[18]采用静电纺丝-固体烧结法制备富锂材料 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{0.5}\text{O}_2$ 。通过热重(TG)、XRD、SEM和粒度分析等方法对所制材料进行表征。结果表明,制备的材料结晶度高且具有稳

定的层状结构,阳离子混排较低,结构稳定且粒径较小,表现出良好的电化学性能。

Cui 等^[19]通过静电纺丝和烧结处理合成新型材料 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, 研究发现不同的煅烧时间对于材料形貌和电化学性能至关重要,在 800°C 下煅烧 8h 的样品显示出良好的结晶度和较小的纳米颗粒,电化学性能最好,电流密度为 20mA/g 时首次放电比容量为 267.7mAh/g 。

2.5 喷雾干燥法

喷雾干燥法是将物料混合并分散,利用喷雾装置将反应液雾化并导入反应器,将混合物微粒蒸干,热处理获得材料的方法。该方法所得产物的结晶度好、颗粒尺寸均匀、形貌规整及电化学性能优异,但在制浆过程中需要大量的有机络合剂,设备投资大,工业化成本高。

Gao 等^[20]使用甲酰胺作为添加剂,通过喷雾干燥法制备富锂材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 。测试结果表明,该材料具有良好的结晶度以及较好的电化学性能,0.1C 首次放电比容量为 257mAh/g 。

Hou 等^[21]通过喷雾干燥法和热处理技术制备了微球状富锂材料 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 。SEM 结果显示该材料由结晶度良好的颗粒组成,高清透射电镜(HR-TEM)和能谱(EDS)测试表明,材料具有较小的电压降归因于过渡金属的均匀分布。电化学测试表明,0.1C 首次放电比容量超过 270mAh/g ,初始库伦效率达到 80%。

以上综述了几种富锂锰基正极材料的合成方法,除此之外,常规的合成方法还有熔盐燃烧法^[22]、高温固相法^[23]等,并且随着人们对电池领域的探究,各种新型方法还在探索当中。

3 富锂锰基正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 的改性研究

富锂锰基正极材料被认为是未来最具有应用前景的正极材料之一,但材料本身的缺陷阻碍了其商业化发展,主要体现在以下几个方面:(1)首次充放电效率低。材料只有充电至高电位($>4.5\text{V}$)时才能释放高的容量,但是高电压下电解液容易分解,导致其首次库伦效率低。(2)循环过程中的容量衰减严重。电解液分解生成的 HF 对电极材料表面有腐蚀作用,导致材料在长期充放电循环过程中容量的衰减^[24]。(3)倍率性能差。由于 Li_2MnO_3 的活性不高,离子导电率低,富锂锰基材料不适合大电流充放电^[25-26]。(4)循环过程中结构不稳定。针对以上问

题,研究人员对其进行了离子掺杂、表面包覆、形貌和结构特殊化改性等方面的研究。

3.1 离子掺杂

离子掺杂主要是掺杂的阳离子在循环过程中迁移到锂层,抑制 Mn 向锂层的迁移从而提高材料的结构稳定性,进而提升材料的循环性能。目前掺杂的阳离子主要有 Co^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Mo^{6+} 、 Cr^{3+} 、 Ti^{4+} 等。

Xiang 等^[27]利用碳酸盐共沉淀法制备了富锂锰基正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$, 研究 Mg 对材料结构和电化学性能的影响,实验结果表明 Mg 掺杂量为 3%(摩尔分数)时可获得最好的电化学性能,0.1C 时放电比容量达到 205.4mAh/g ,EIS 结果表明,Mg 掺杂降低了电荷转移阻抗,使得材料具有更高的倍率性能。

Yu 等^[28]通过溶剂热法和高温煅烧技术合成了镧(La^{3+})掺杂的富锂锰基正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54-x}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{La}_x\text{O}_2$ ($x=0.01, 0.02, 0.03$)。测试结果表明当 $x=0.02$ 时,1C 下 100 次循环后的容量保持率为 93.2%,镧(La^{3+})掺杂可有效抑制循环时平均放电电压的降低,材料具有更好的循环性能。此外,通过镧掺杂可以增大 Li^+ 的嵌入/脱出通道,使 Li^+ 具有较高的扩散速率,材料的倍率性能得到改善。

3.2 表面包覆

材料与电解液直接接触时,会发生一系列的副反应,这是造成材料循环性能下降的主要原因,包覆研究是通过湿化学法、化学沉积法对材料表面进行包覆以避免材料与电解液直接接触,提升材料的电化学性能。目前,主要的包覆材料有氧化物、氟化物、磷酸盐以及含锂的复合氧化物等。

Kobayashi 等^[29]通过固相反应与湿化学结合的方法在 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.18}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.58}]\text{O}_2$ 表面包覆 2%(wt,质量分数,下同)的 Al_2O_3 ,测试表明,包覆材料的表面由 Li-Al 氧化物和 Al 氧化物组成,改性材料之间形成了 $\text{LiM}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ 层和 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.18}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.58}]\text{O}_2$ 颗粒。 Al_2O_3 表面包覆后的样品表现出优异的电化学性能,首次放电比容量高于 310mAh/g 。

Chong 等^[30]通过湿化学法在 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 表面包覆一层纳米材料 CoF_2 ,实验结果表明当包覆量为 0.5% 时,材料的初始放电比容量高达 264.4mAh/g ,首次库伦效率为 86.2%,材料表现出良好的电化学性能归因于 CoF_2 可以与两个 Li^+ 反应生成 LiF ,循环过程中会在正极材料表面提供

CoF₂/LiF 保护层, CoF₂ 纳米包覆层不仅可以抑制活性材料表面发生反应, 改善电动力学, 而且延迟了材料从层状结构向尖晶石结构的转变。

3.3 形貌和结构特殊化改性

Wang 等^[31]通过共沉淀法制备出多孔梭形微纳米结构的新型正极材料 0.5Li₂MnO₃•0.5LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O₂。电化学测试表明, 0.5C 下首次放电比容量为 294.8mAh/g, 200 个循环后仍具有 87.1% 的容量保持率, 优异的电化学性能归因于材料独特的梭形多孔微纳米结构, 其促进了 Li⁺ 的扩散并增强了富锂层状正极材料的结构稳定性。

Jiang 等^[32]通过水热法合成 γ-MnO₂ 和 β-MnO₂, 利用 γ-MnO₂ 和 β-MnO₂ 为模板合成 3D 纳米球和 1D 纳米棒的富锂材料 Li_{1.13}Ni_{0.30}Mn_{0.57}O₂。电化学测试表明, 3D 纳米球和 1D 纳米棒富锂材料具有优异的倍率性能和稳定的循环性能。电流密度为 15mA/g 时, 3D 纳米球和 1D 纳米棒富锂材料的首次放电比容量分别为 287 和 275mAh/g, 100 个循环后容量保持率分别为 93.2% 和 91.4%, 电流密度为 500mA/g 时 3D 和 1D 材料的放电比容量分别达到 158 和 131mAh/g, 与 1D 材料相比, 3D 材料表现出更好的倍率性能和更高的容量。

4 结语与展望

富锂锰基正极材料因具有高容量、低成本等优势而成为具有广阔前景的正极材料, 若实现富锂锰基正极材料的市场化需解决低温性能差、振实密度低等问题。还需要开发出与富锂锰基材料相匹配的高容量负极、高电压电解液、粘结剂以及耐高压隔膜等材料。富锂锰基材料相对于其他传统层状锂离子正极材料, 在储锂机制上还存在一定区别, 目前难以用传统的电化学机理进行分析, 特别是在微观反应机理及结构演化认识上还不够全面, 需要进行进一步探究。

参考文献

- [1] Qiu X Y, Zhuang Q C, Zhang Q Q, et al. Electrochemical and electronic properties of LiCoO₂ cathode investigated by galvanostatic cycling and EIS[J]. Physical Chemistry Chemical Physics Pccp, 2012, 14(8): 2617-2630.
- [2] Xiang X, Fu Z, Li W. Morphology-controllable synthesis of LiMn₂O₄ particles as cathode materials of lithium batteries [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2013, 17(4): 1201-1206.
- [3] Feng W, Meng W, Su Y, et al. A novel layered material of LiNi_{0.32}Mn_{0.33}Co_{0.33}Al_{0.01}O₂, for advanced lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(9): 2900-2904.
- [4] Shu H, Wang X, Wu Q, et al. Improved electrochemical performance of LiFePO₄/C cathode via Ni and Mn co-doping for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2013, 237(3): 149-155.
- [5] Numata K, Sakaki C, Yamanaka S. Synthesis of solid solutions in a system of LiCoO₂-Li₂MnO₃ for cathode materials of secondary lithium batteries[J]. Chemistry Letters, 1997, 26(8): 725-726.
- [6] Jiang X, Wang Z, Rooney D, et al. A design strategy of large grain lithium-rich layered oxides for lithium-ion batteries cathode[J]. Electrochimica Acta, 2015, 160: 131-138.
- [7] Thackeray M M, Kang S H, Johnson C S, et al. Li₂MnO₃-stabilized LiMO₂ (M = Mn, Ni, Co) electrodes for lithium-ion batteries[J]. J Mater Chem, 2007, 17(30): 3112-3125.
- [8] Koyama Y, Tanaka I, Nagao M, et al. First-principles study on lithium removal from Li₂MnO₃[J]. Journal of Power Sources, 2009, 189(1): 798-801.
- [9] Zhang J, Wang J L, Yang J. Progress of lithium rich cathode materials for Li-ion batteries[J]. Journal of Electrochemistry, 2013, 19(3): 215-224.
- [10] Johnson C S, Li N, Thackeray M M, et al. Anomalous capacity and cycling stability of (M = Mn, Ni, Co) in lithium batteries at 50°C[J]. Electrochemistry Communication, 2007, 9(4): 787-795.
- [11] Lu Z, Zhaohui Chen A, Dahn J R. Lack of cation clustering in Li [Ni_xLi_{1/3-2x/3}Mn_{2/3-x/3}]O₂ (0 < x ≤ 1/2) and Li [Cr_xLi_{(1-x)/3}Mn_{(2-2x)/3}]O₂ (0 < x < 1)[J]. Chemistry of Materials, 2003, 15: 3214-3220.
- [12] Tang T, Zhang H L. Synthesis and electrochemical performance of lithium-rich cathode material Li [Li_{0.2}Ni_{0.15}Mn_{0.55}Co_{0.1-x}Al_x]O₂[J]. Electrochimica Acta, 2016, 191: 263-269.
- [13] Pan L, Xia Y, Bao Q, et al. Synthesis and electrochemical performance of micro-sized Li-rich layered cathode material for lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2016, 211: 507-514.
- [14] Ren W, Zhao Y, Hu X, et al. Preparation-microstructure-performance relationship of Li-rich transition metal oxides microspheres as cathode materials for lithium ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2016, 191: 491-499.
- [15] Yuan X, Xu Q J, Wang C, et al. A facile and novel organic coprecipitation strategy to prepare layered cathode material Li [Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O₂, with high capacity and excellent cycling stability[J]. Journal of Power Sources, 2015, 279: 157-164.
- [16] Shi S, Wang T, Min C, et al. Rapid self-assembly spherical Li_{1.2}Mn_{0.56}Ni_{0.16}Co_{0.08}O₂ with improved performances by microwave hydrothermal method as cathode for lithium-ion batteries[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(18): 11476.
- [17] Wang J, Wang L, He X, et al. One-step hydrothermal synthe-

- sis of $\text{Li}_{1.24}\text{Mn}_{0.66}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ cathode for lithium-ion batteries [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2016, 11 (1): 333-342.
- [18] 李肖, 杨凯, 高飞, 等. 静电纺丝-固相烧结法制备富锂锰基材料 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ [J]. 科技展望, 2016 (5): 37-39.
- [19] Cui Leilei, Miao Xiaowei, Song Yufeng, et al. Electrospinning synthesis of novel lithium-rich $0.4\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.6\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ nanotube and its electrochemical performance as cathode of lithium-ion battery [J]. Advances in Manufacturing, 2016, 4 (1): 79-88.
- [20] Gao J, Huang Z, Li J, et al. Preparation and characterization of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ cathode materials for lithium-ion battery [J]. Ionics, 2014, 20 (3): 301-307.
- [21] Hou M, Guo S, Liu J, et al. Preparation of lithium-rich layered oxide micro-spheres using a slurry spray-drying process [J]. Journal of Power Sources, 2015, 287: 370-376.
- [22] 廖达前, 习小明, 高雄, 等. 熔盐燃烧法制备富锂锰基正极材料 [J]. 电池, 2016, 46 (4): 200-203.
- [23] 吴汉杰, 梁兴华, 毛杰. 锰基锂正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 的制备与电化学特性研究 [J]. 化工新型材料, 2016, 44 (9): 139-141.
- [24] Lu C, Yang S, Wu H, et al. Enhanced electrochemical performance of Li-rich $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.52}\text{Co}_{0.08}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ cathode materials for Li-ion batteries by vanadium doping [J]. Electrochimica Acta, 2016, 209: 448-455.
- [25] 张志强, 征圣全, 王起亮, 等. Cr 掺杂对富锂锰基正极材料 LiNiMnO 的结构和电化学性能影响 [J]. 化工学报, 2016, 68 (1): 398-407.
- [26] Jin X, Xu Q, Liu X, et al. Improvement in rate capability of lithium-rich cathode material $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$ by Mo substitution [J]. Ionics, 2016, 22 (8): 1369-1376.
- [27] Xiang Y, Li J, Wu X, et al. Synthesis and electrochemical characterization of Mg-doped Li-rich Mn-based cathode material [J]. Ceramics International, 2016, 42 (7): 8833-8838.
- [28] Yu R, Wang G, Liu M, et al. Mitigating voltage and capacity fading of lithium-rich layered cathodes by lanthanum doping [J]. Journal of Power Sources, 2016, 335: 65-75.
- [29] Kobayashi G, Irii Y, Matsumoto F, et al. Improving cycling performance of Li-rich layered cathode materials through combination of Al_2O_3 -based surface modification and step-wise precycling [J]. Journal of Power Sources, 2016, 303: 250-256.
- [30] Chong S, Chen Y, Yan W, et al. Suppressing capacity fading and voltage decay of Li-rich layered cathode material by a surface nano-protective layer of CoF_2 for lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2016, 332: 230-239.
- [31] Wang Gang, Wang Xianyou, Yi Liling, et al. Preparation and performance of $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ with a fusiform porous micro-nano structure [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4 (41): 15929-15939.
- [32] Jiang Y, Yang Z, Mei F, et al. Self-template synthesis of $\text{Li}_{1.13}\text{Ni}_{0.30}\text{Mn}_{0.57}\text{O}_2$ anorthorhombic spheres and nanorods as high-performance cathode materials for lithium-ion batteries [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2015, 658: 867-874.

收稿日期: 2017-03-24

(上接第 41 页)

- [42] 张伟. TiO_2 光敏化研究进展 [J]. 广东化工, 2009, 36 (11): 94-97.
- [43] 蔡金华, 黄锦汪, 叶元坚, 等. 卟啉敏化二氧化钛复合微球的制备及其光催化性能 [J]. 催化学报, 2009, 30 (5): 440-446.
- [44] 朱红乔. 染料光敏化 TiO_2 及赤铁矿光电催化氧化 $\text{As}(\text{III})$ [D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- [45] Chio W, Termin A, Hoffman M R, et al. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO_2 : correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics [J]. J Phys Chem, 1994, 98 (51): 13669-13679.
- [46] Liang C H, Li F B, Liu C S, et al. The enhancement of adsorption and photocatalytic activity of rare earth ions doped TiO_2 for the degradation of orange I [J]. Dyes And Pigments, 76 (2), 477-484.
- [47] 潘仲巍, 郭燕红, 张秋君, 等. 掺杂镧钨对纳米二氧化钛薄膜光催化性能的影响 [J]. 商丘师范学院学报, 2008, 24 (9): 65-69.
- [48] 高岳君, 许宜铭. 氟离子掺杂和吸附对二氧化钛光催化活性的影响 [J]. 物理化学学报, 2012, 28 (3): 641-646.

收稿日期: 2017-04-12

修稿日期: 2018-05-11

(上接第 45 页)

- [31] 杨鑫, 汤慧萍, 贺卫卫, 等. 电子束烧结快速成形技术 [J]. 钛工业进展, 2007, 24 (3): 10-14.
- [32] Cormier D, Harrysson O, West H. Characterization of H13 steel produced via electron beam melting [J]. Rapid Prototyping Journal, 2004, 10 (1): 35-41.
- [33] Taminger K M B, Hafley R A. Characterization of 2219 aluminum produced by electron beam freeform fabrication [J]. University of Texas at Austin, 2002: 482-489.
- [34] 颜永年, 齐海波. 快速制造的内涵与应用 [J]. 航空制造技术, 2004 (5): 26-29.
- [35] 刘其南, 逢启寿. 电子束应用于快速成型 (RP) 之初探 [J]. 机械研究与应用, 2005, 18 (6): 27-28.
- [36] Taminger K M B, Hafley R A. Electron beam freeform fabrication: a rapid metal deposition process [A]. Proceedings of the 3th Annual Automotive Composites Conference [C]. Troy, MI, 2003.
- [37] 林峰, 颜永年, 闫占功, 等. 一种电子束选区同步烧结工艺及三维分层制造设备: 中国, 1648802 [P]. 2005-08-03.

收稿日期: 2017-04-13