

层状富锂锰基镍钴锰正极材料制备工艺改性的研究进展

高玉梅 杨文鑫 黄 岚

(电子科技大学中山学院, 中山 528402)

摘 要 层状富锂锰基镍钴锰(Ni-Co-Mn)(NCM)正极材料成本低,比容量高,安全性好,是极具商业前景的三元正极材料,但存在首次不可逆容量大、高电压、高倍率和高温条件下循环性能差等缺陷。为有效改善富锂锰基 NCM 材料的首次充放电容量、倍率特性和循环性能等电化学性能,研究者们通过表面包覆、元素掺杂和优化制备工艺等手段进行改性。从改进材料制备工艺环节角度,评述了原材料的恰当选择、材料形貌的特殊结构、与导电剂材料复合及与其他正极材料混合 4 方面的研究进展,并展望了今后的研究方向。

关键词 富锂锰基, NCM 正极材料, 改善, 电化学性能

Research progress of preparation improvement on Li-rich Mn-based NCM layered anode material

Gao Yumei Yang Wenxin Huang Lan

(Zhongshan Institute, University of Electronic Science and Technology, Zhongshan 528402)

Abstract Li-rich Mn-based layered Ni-Co-Mn anode material is one of the promising candidates of the commercial anode materials which will well satisfy the market's requirements for the low cost, high specific capacity and the good safety. However, there are some defects such as the large initial irreversible capacity and poor cycle ability under the high voltage, high rates and high temperature. Usually, the electrochemical performances have been greatly improved by means of coating, doping and optimizations of preparations. The preparations about the best choice of raw materials, the special structure, the composite with the conductive agent and the blend with other anode materials, were discussed and analyzed. And then, the developmental direction in the future was proposed.

Key words Li-rich Mn-basing, NCM anode material, improvement, electrochemical performance

锂离子电池具有能量密度高、循环寿命长、环境友好和安全稳定性好等优点,广泛用于便携式电子产品、电动汽车、大规模储能设施、航天航空和武器装备等领域,是最重要的二次电源。商业化正极材料钴酸锂(LiCoO_2)、亚锰酸锂(LiMnO_2)、尖晶石型锰酸锂(LiMn_2O_4)、三元锂镍钴铝氧化物、三元锂镍钴锰氧化物以及橄榄石型磷酸铁锂(LiFePO_4)等其实际比容量都小于 160mAh/g ,远不能满足市场对大容量高倍率锂离子电池的迫切需求。而层状富锂锰基(Ni-Co-Mn)(NCM)正极材料在 $2.0\sim 4.8\text{V}$ 范围内, 0.1C 条件下放电比容量大于 250mAh/g ,是锂离子电池正极材料的热门候选。另一方面,锂离子电池负极的比容量远高于正极,且正极占整个电

池成本的 $40\%^{[1]}$ 。因此,提升锂离子电池正极材料的电化学性能、降低成本是发展锂离子电池的重点之一。

层状 NCM 材料以锰(Mn)为主体,钴(Co)含量低,具有层状盐岩结构^[2], Thackeray 等^[3]认为是岩盐结构 Li_2MnO_3 和层状结构 LiMnO_2 两相组成的纳米复合材料。虽然层状 NCM 正极材料优点突出,但商业化仍存在几个关键问题:(1)首次充放电过程中,脱出的锂离子(Li^+)部分无法嵌入材料的晶格中,导致首次充放电不可逆容量大($40\sim 100\text{mAh/g}$);(2)离子扩散系数较低,材料的倍率性能差(1C 放电比容量在 200mAh/g 以下);(3)循环过程中存在层状向尖晶石的不可逆相变,导致循环

基金项目:国家自然科学基金(113050310);中山市科技计划项目(2018B1127);中山市引进创新创业科研团队计划项目(170615151170710, 170605181170737)

作者简介:高玉梅(1979-),女,博士,主要研究方向为锂离子电池正极材料。

容量衰减严重;(4)循环过程中,过渡金属阳离子的迁移和重排会发生不可逆相变和晶格塌陷,从而电压下降;(5)充放电过程中材料与电解液的副反应导致产气问题,安全性不理想。为提高层状 NCM 材料的综合性能,常见的改性方法有包覆^[4-5]和掺杂^[6-7]。另一方面,通过改进材料制备工艺环节,如制备方法与原材料的优化选择、样品结构和形貌的特殊化、与导电材料复合、与不同正极材料的混合等手段也可明显改善材料的电化学性能。

1 制备方法与原材料的优化选择

合成层状 NCM 材料的方法有共沉淀法、溶胶-凝胶法、固相法、燃烧法和喷雾干燥法。若将制备工艺加以优化组合,如选择适当的制备方法、合适的原材料或合适的锂源(配合比)等,可提高所得材料的电化学性能。

室温下制得富锂锰基三元正极材料($\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$)样品的相关原材料、制备方法 & 循环测试结果见表 1。从表 1 可知,对同一正极材料,优化原材料、制备方法后,材料的循环性和倍率性有明显改善。从表 1 编号(1)可知,Yuan 等^[8]制得材料的比容量、倍率性和循环性比较好,在 2C 高倍率条件下的放电比容量高达 212.1mAh/g,循环 100 周后容量保持率为 97.7%;材料性能优异是由于颗粒尺寸小,约 300nm,过渡金属镍离子(Ni^{2+})、钴离子(Co^{2+})、锰离子(Mn^{2+})在有机沉淀剂 8-羟基喹啉作用下更易共沉淀,反应更彻底。从表 1 编号(2)可知,Kou 等^[9]省去传统草酸铵共沉淀法的前驱体燃烧,降低了制备成本,制得的材料有更大的层间距,

更利于 Li^+ 在材料晶格内部快速脱嵌,综合性能不错。从表 1 编号(3)可知,Jin 等^[10]制得的材料循环过程中材料层状结构稳定,颗粒分布均匀,循环 50 周后容量保持率高。

选择合适配合比的锂源可制备电化学性能更优的材料。林赞锐等^[11]以碳酸锂(Li_2CO_3)和氢氧化锂(LiOH)为锂源采用共沉淀法制得 $\text{Li}_{1.133}\text{Mn}_{0.466}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 。以 LiOH 为锂源合成的材料结晶度相对较好,颗粒分布均匀,少有团聚现象,在 0.1C 条件下首次充电比容量为 330.1mAh/g,首次库仑效率为 66.23%。Luo 等^[12]用溶剂热制备的前驱体与不同比例的 Li_2CO_3 (熔融盐)混合烧结,当 Li_2CO_3 与前驱体中过渡金属离子摩尔配合比为 1:4 条件下, $\text{Li}_{1.23}\text{Mn}_{0.46}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.16}\text{O}_2$ 有更小的阻抗和更大的扩散系数,具有最佳电化学性能。在 0.08C 条件下,首次放电比容量高达 307.8mAh/g,循环 50 周后,容量保持率为 97%;在 1.2C 条件下,首次放电比容量为 232.2mAh/g,循环 200 周后容量保持率为 85.3%。因此,恰当的锂源可改善材料的结晶度,使粒径形貌大小均匀,结构规则,不发生团聚现象,改善 Li^+ 扩散通道从而提升循环倍率性能。

2 材料形貌结构特殊化

材料的体相结构对电化学性能有很大影响。He 等^[13]在传统共沉淀法中添加聚苯乙烯制得动力学性能较好的多孔 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$,在 0.5C 条件下,循环 100 周后容量损失很小;在 2.0C 条件下,循环 500 周后容量保持率为 94.9%,且在循环过程中电压衰减明显被抑制。Yu 等^[14]用沉淀法通过层层自组装方式制备内核为富锂锰基材料,由内往外逐渐增加 Co 含量,得到多壳层球形结构的 $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{2+\delta}$,在 0.1C 条件下放电比容量为 257.8mAh/g,0.5C 条件下循环 100 周后容量保持率为 96.1%,甚至在 10.0C 高倍率条件下容量仍高达 102.7mAh/g(远高于传统共沉淀法的 64.9mAh/g)。优异的倍率性和循环性归因于材料多层结构之间的空间为材料体积变化提供缓冲,电解液能够进入到材料内部与电极材料接触。

材料颗粒降至适当的纳米尺寸,能有效缩短 Li^+ 扩散路径,使锂脱嵌速率更快^[15],电荷转移电阻更小,增加的比表面积有助于电极材料与电解液的接触,有效改善材料倍率特性。Hou 等^[16]采用共沉淀法制得富锂锰基三元正极材料($0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot$

表 1 $\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ 样品的相关原材料、制备方法 & 循环测试结果^①

编号	制备方法 & 主要原料	首次放电 比容量/ (mAh·g ⁻¹)	多周循环 后的容量 保持率/%	参考文献
1	共沉淀法:原料为乙酸锂、乙酸钴、乙酸镍和乙酸锰,沉淀剂为 8-羟基喹啉	299.8	93.8(100 周)	[8]
2	共沉淀法:原料为硝酸镍、硝酸锰、硝酸钴、硝酸锂和乙醇,沉淀剂为草酸	286.1	84.0(50 周)	[9]
3	溶胶-凝胶法:原料为乙酸锂、乙酸钴、乙酸镍和乙酸锰,整合剂为草酸	277.3	98.4(50 周)	[10]

注:①在 0.1C,2.0~4.8V 条件下制备。

0.7LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂) 常规球形(半径 10~14 μm)后,在硫酸盐溶液中加入与总金属离子质量配合比为 1:4 的十六烷基三甲基溴化铵,可制得花状结构富锂锰基三元正极材料(Li_{1.13}[Mn_{0.534}Ni_{0.233}Co_{0.233}]_{0.87}O₂),在 0.1C 条件下,首次放电比容量为 298.9mAh/g,循环 100 周后容量仍高达 247.5mAh/g。花状结构的材料小颗粒尺寸为 200~400nm,比表面积较大,电化学反应区域增加,有利于电解液的渗透,电荷转移电阻较小,循环性和倍率性比常规球状的更好。魏欣等^[17]在 900℃ 条件下煅烧 12h 后获得 Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O₂,样品颗粒尺寸为 300~500nm,综合性能比在 800℃ 条件下制得的样品(颗粒尺寸为 100~300nm)好,在 0.1C 条件下首次放电比容量为 273.9mAh/g,库仑效率为 79.4%,循环 30 周后容量保持率 74%;1.0C 条件下放电比容量仍有 188.1mAh/g。这说明样品纳米尺寸适当,既缩短了 Li⁺ 扩散路径,电荷转移电阻小,增加了比表面积,促进了电极材料与电解液的接触,又不至于比表面积过大增多副反应的影响,有助于提高电化学性能。Wang 等^[18]制得的材料首次充电后保留一定的氧空位,不同程度降低了材料首次不可逆容量损失,故库仑效率较好(76.9%),循环 40 周后容量保持率为 93%。材料由亚微米一次粒子团聚成粒径分布为 1~3 μm 的较大颗粒,脱嵌过程中扩散路径较长,电流越大,对结构的冲击破坏越强,导致倍率性能变差,1.0C 条件下的放电容量仅为 118.9mAh/g。因此,材料颗粒尺寸为恰当的纳米量级,能提升 Li⁺ 扩散系数,进而改善材料的综合化学性能。

为克服纳米颗粒比表面积过大,热稳定性差,材料结构不稳定,电极和电解液之间副反应增多等缺点,需将材料纳米尺寸的形貌优势与特定结构的稳定性相结合。Wu 等^[19]采用水热辅助共沉淀法合成兼具空心球形和三维多孔结构的 Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O₂,有效结合纳米材料倍率性较好和微米材料循环稳定性较好的优点,在 0.1C 条件下首次放电比容量为 285.5mAh/g,循环 50 周后容量保持率高达 84.4%;在 1.0C 高倍率条件下,放电比容量仍有 170.5mAh/g,循环 112 周后容量保持率为 86.2%。Zhang 等^[20]采用沉淀法+离子混合法制备出便于 Li⁺ 脱嵌的球形微米级分级结构 Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O₂,在 0.1C 条件下首次放电容量为 257.7mAh/g,循环 50 周后容量保持率为 97%;在 2.0C 和 5.0C 高倍率条件下最高放电比容量分

别为 202.9mAh/g 和 180.6mAh/g,经过 100 周循环后,容量保持率均在 90% 以上。优异性能归因于材料的二次球形颗粒是由许多一次纳米片构成,在循环过程中结构基本上未遭到破坏,且一次纳米颗粒能够保证超快的 Li⁺ 脱嵌和扩散速率,微孔结构为电解液和电极材料之间提供良好的接触,对材料的可逆性有贡献。可见,将微米结构的稳定性与纳米尺寸的快速迁移结合,能有效改善材料的循环稳定性、倍率性及比容量。

3 与导电材料复合

层状富锂正极材料离子电导性差(Li⁺ 扩散系数低至 10⁻¹⁴ cm²/s)和电子导电率很低(Li₂MnO₃ 绝缘性较强),故其倍率性较差。离子电导性源于材料自身结构特性,改变稍显不易。而添加导电剂,改善材料的电子电导性相对容易。碳纳米管和石墨烯都是理想的导电剂,若将正极材料实施碳包覆^[21]改性或与之复合,能明显改善材料的电化学性能。

王玉慧^[22]采用 3%(wt, 质量分数,下同)的多壁碳纳米管与富锂锰基三元正极材料(Li_{1.18}Mn_{0.52}Ni_{0.15}Co_{0.15}O₂)进行复合,获得综合性能相对优异的材料。王昭^[23]将 Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O₂ 与 4% 的碳纳米管(CNTs)复合,所得材料综合性能最佳,在 0.1C 条件下首次放电容量为 277.8mAh/g,循环 50 周后容量保持率为 91.25%;在 1.0C 条件下,放电比容量高达 225.1mAh/g。这说明 CNTs 形成良好的 3 维导电网络包裹在 Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O₂ 颗粒周围,增强了电极的导电性,更大范围保证了电子迁移通道,减小了电化学阻抗,提升了 Li⁺ 扩散系数,缓解了充放电过程中体积变化带来的应力。因此,添加合适的导电剂材料,能大幅度提升放电比容量、材料的倍率性和循环稳定性。

4 不同正极材料的混合

根据正极材料的优、缺点,把不同正极材料物理混合成新的正极材料。因材料间的协同效应,混合材料的电化学性能比单一正极材料更均衡,材料的电化学性能得到明显改善^[24],且制备工艺简单,成本低。

Gao 等^[25]将 Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O₂ 与五氧化二钒(V₂O₅)正极材料进行混合,在 0.05C 条件下,在混合材料中 V₂O₅ 占 11% 条件下,其首次不可逆容量从 68mAh/g 大幅度降低到 0。从富锂材料脱出但不能回嵌到材料内部的那部分 Li⁺ 可嵌入

到未嵌锂氧化物 V_2O_5 层中,大幅度降低了材料不可逆容量的损失。

$LiFePO_4$ 的热安全性、倍率性和循环性优越,与高比容量的富锂锰基正极材料混合可互补优势,同时降低了成本。Gallagher 等^[26]将 $LiFePO_4$ 和富锂锰基三元正极材料 ($0.5Li_2MnO_3 \cdot 0.5LiMn_{0.31}Ni_{0.44}Co_{0.25}O_2$) 以 1:4 (质量配合比) 混合后,在 0.16C 条件下循环 50 周后,比容量保持率达到 99.6%;在 6.0C 高倍率条件下放电,比容量提高了 40%。混合材料的高库仑效率主要源于 $LiFePO_4$ 接近 100% 库仑效率的贡献,铁离子 (Fe^{2+} 、 Fe^{3+}) 活性离子降低了内阻,从而提升了混合材料的倍率性能。

Wang 等^[27]以 $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ 与尖晶石状钛酸锰锂 ($LiMn_{1.5}Ti_{0.5}O_4$) 混合,在 $LiMn_{1.5}Ti_{0.5}O_4$ 用量为 35.7% 条件下,混合材料的综合性能最好,在 0.08C 条件下,首次放电比容量为 220mAh/g,首次不可逆比容量降低至 17mAh/g,循环 40 周后容量保持率提升至 90%。 $LiMn_{1.5}Ti_{0.5}O_4$ 中的 16c 空位可存储因 Li_2MnO_3 活化而损失的 Li^+ ,大大降低首次不可逆比容量,而 $LiMn_2O_4$ 中存在的自由 Ti 为 Li^+ 提供三维扩散通道,降低内部阻抗,在充放电过程中便于 Li^+ 脱嵌,提高了循环和倍率性能。

将材料进行恰当混合,需充分考虑组分材料的物理、化学性质优劣互补。混合型正极材料的 Li^+ 在主材料中的脱嵌、 Li^+ 扩散等会受到辅助正极材料的影响,组分材料的微观形貌、颗粒尺寸及材料复合界面也会影响混合材料的性能。

5 结语

由于层状 NCM 正极材料高比容量等一些先天应用优势,众多研究者对该材料进行大量的理论、实验分析研究,在改善首次充放电不可逆容量大、倍率性能差及循环容量衰减严重等方面已经取得突破性进展,而且这些有益的工作对包覆与掺杂改性及其他富锂三元正极材料的改性有很大借鉴意义。但仍有一些争论的地方,如 NCM 正极材料的嵌脱锂机制及其在循环过程中的相变过程与机理;在循环过程中压降现象的相关机理与改性工作;高温和常温时的反应机理等关键问题有待进一步研究解决。由于影响锂离子电池正极材料性能的因素是多方面的,商业化应用的锂离子电池性能除与正极材料电化学性能有关,还与电解液、负极及组装条件等有关

系。因此,这些理论和实践问题将是今后研究层状 NCM 正极材料需要考虑的重点。

参考文献

- [1] Kim J G, Son B, Mukherjee S, et al. A review of lithium and non-lithium based solid state batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 282: 299-322.
- [2] Thackeray M M, Johnson C S, Vaughey J T, et al. Advances in manganese-oxide 'composite' electrodes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2005, 15(23): 2257-2267.
- [3] Thackeray M M, Kang S H, Johnson C S, et al. Li_2MnO_3 -stabilized $LiMO_2$ ($M = Mn, Ni, Co$) electrodes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17(30): 3112-3125.
- [4] Chen C, Geng T, Du C, et al. Oxygen vacancies in SnO_2 surface coating to enhance the activation of layered Li-rich $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ cathode material for Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 331: 91-99.
- [5] Bian X, Fu Q, Pang Q, et al. Multi-functional surface engineering for Li-excess layered cathode material targeting excellent electrochemical and thermal safety properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(5): 3308-3318.
- [6] Zhao Y, Liu J, Wang S, et al. Surface structural transition induced by gradient polyanion-doping in Li-rich layered oxides: implications for enhanced electrochemical performance[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(26): 4760-4767.
- [7] 黄威, 邹春阳, 曾跃武, 等. 富锂正极材料 $Li_{1.2}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}Na_xO_2$ 表面结构的电子显微分析[J]. *物理化学学报*, 2016, 32(9): 2287-2292.
- [8] Yuan X, Xu Q, Wang C, et al. A facile and novel organic coprecipitation strategy to prepare layered cathode material $Li[Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O_2$ with high capacity and excellent cycling stability[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 279: 157-164.
- [9] Kou J W, Wang Z, Bao L Y, et al. Layered lithium-rich cathode materials synthesized by an ethanol-based one-step oxalate coprecipitation method[J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2016, 32(3): 717-722.
- [10] Jin X, Xu Q, Yuan X, et al. Synthesis, characterization and electrochemical performance of $Li[Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O_2$ cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 114: 605-610.
- [11] 林赞锐, 沈家东, 沈楷翔, 等. 不同锂源对富锂锰基 $Li_{1.133}Mn_{0.466}Ni_{0.2}Co_{0.2}O_2$ 正极材料性能的影响[J]. *华南师范大学学报(自然科学版)*, 2015, 47(6): 37-41.
- [12] Luo D, Fang S, Yang L, et al. Improving the electrochemical performance of layered Li-rich transition-metal oxides by alleviating the blockade effect of surface lithium[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 14(4): 5184-5190.
- [13] He X, Wang J, Wang R, et al. A 3D porous Li-rich cathode material with an in situ modified surface for high performance lithium ion batteries with reduced voltage decay[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 19(4): 7230-7237.

- [14] Yu R, Wang X, Wang D, et al. Self-assembly synthesis and electrochemical performance of $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.10}\text{O}_{2+\delta}$ microspheres with multilayer shells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(6): 3120-3129.
- [15] Kim M G, Jo M, Hong Y S, et al. Template-free synthesis of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.25}\text{Li}_{0.15}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ nanowires for high performance lithium battery cathode[J]. *Chemical Communications*, 2009(2): 218-220.
- [16] Hou X H, Zou X L, Huang Y L, et al. Surfactant CTAB-assisted synthesis of $\text{Li}_{1.13}[\text{Ni}_{0.233}\text{Mn}_{0.534}\text{Co}_{0.233}]\text{O}_{2.87}$ with feebal-like hierarchical architectures as cathode materials for Li-ion batteries with outstanding performance[J]. *RSC Advances*, 2014, 56(4): 29534-29541.
- [17] 魏欣, 张世超, 刘冠尧, 等. 富锂正极材料的制备及电化学性能研究[J]. *北京航空航天大学学报*, 2016, 42(8): 1627-1631.
- [18] Wang Z, Wu F, Su Y F, et al. Preparation and characterization of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2012, 28(4): 823-830.
- [19] Wu F, Wang Z, Su Y, et al. Synthesis and characterization of hollow spherical cathode $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ assembled with nanostructured particles via homogeneous precipitation-hydrothermal synthesis[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 267: 337-346.
- [20] Zhang L, Li N, Wu B, et al. Sphere-shaped hierarchical cathode with enhanced growth of nanocrystal planes for high-rate and cycling-stable Li-ion batteries[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(1): 656-661.
- [21] Guaman R C D, Yang J, Cheng M C, et al. Effects of graphene and carbon coating modifications on electrochemical performance of Silicon nanoparticle/graphene composite anode[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 246: 335-345.
- [22] 王玉慧. 高比容量富锂层状正极材料的制备与性质研究[D]. 长春: 吉林大学, 2014.
- [23] 王昭. 锂离子电池富锂锰基三元正极材料的研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2015.
- [24] Gao J, Manthiram A. Eliminating the irreversible capacity loss of high capacity layered $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ cathode by blending with other lithium insertion hosts[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 191(2): 644-647.
- [25] Gao J, Kim J, Manthiram A. High capacity $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ composite cathodes with low irreversible capacity loss for lithium ion batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(1): 84-86.
- [26] Gallagher K G, Kang S H, Park S U, et al. $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ blended with LiFePO_4 to achieve high energy density and pulse power capability[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(22): 9702-9707.
- [27] Wang S, Wu Y, Li Y, et al. $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2\text{-LiMn}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$ composite cathodes with improved electrochemical performance for lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 133: 100-106.

收稿日期: 2017-08-23

修稿日期: 2018-09-20

(上接第 30 页)

- [37] Liu Y F, Xie B, Yin Z G, et al. Synthesis of highly stable CdTe/CdS quantum dots with biocompatibility[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2010(10): 1501-1506.
- [38] Liu Y F, Yu J S. In situ synthesis of highly luminescent glutathione-capped CdTe/ZnS quantum dots with biocompatibility[J]. *J Colloid Interf Sci*, 2010, 351(1): 1-9.
- [39] Liu Y F, Wang G Q, Zhao J B, et al. Synthesis of chiral silver nanoclusters capped with small molecules[J]. *Colloid Surface A*, 2013, 426(21): 12-17.
- [40] Liu Y F, Wang L, Bu C B, et al. Synthesis of luminescent Ag nanoclusters with antibacterial activity[J]. *J Nanomater*, 2015, 2015: 1-8.
- [41] 刘应凡, 张艳辉, 王国庆. 半导体发光 Ag_2S 量子点合成及应用[J]. *河南师范大学学报*, 2016, 44(1): 92-99.
- [42] Liu Y F, Wang L, Zhang Y H, et al. Synthesis and characterization of chiral Ag_2S and $\text{Ag}_2\text{S-Zn}$ nanocrystals[J]. *RSC Adv*, 2014, 4(95): 53142-53148.
- [43] Jin H, Gui R J, Wang Z H, et al. Facile fabrication of water-dispersible AgInS_2 quantum dots and mesoporous AgInS_2 nanospheres with visible photoluminescence[J]. *RSC Adv*, 2015, 5(84): 68287-68292.
- [44] Ma Q, Su X G. Near-infrared quantum dots: synthesis, functionalization and analytical applications[J]. *Analyst*, 2010, 135(8): 1867-1877.
- [45] Kang X J, Yang Y C, Wang L, et al. Warm white light emitting diodes with gelatin-coated $\text{AgInS}_2/\text{ZnS}$ core/shell quantum dots[J]. *ACS Appl Mater Interface*, 2015, 7(50): 27713-27719.
- [46] Lü W, Lü W Z, Zhao Q, et al. A novel efficient Mn^{4+} activated $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ phosphor: application in red-emitting and white LEDs[J]. *Inorg Chem*, 2014, 53(22): 11985-11990.
- [47] Zhang Q, Wang C F, Ling L T, et al. Fluorescent nanomaterial-derived white lightemitting diodes; what's going on[J]. *J Mater Chem C*, 2014, 2(22): 4358-4373.
- [48] Wang A Q, Shen H B, Zang S P, et al. Bright, efficient, and color-stable violet ZnSe-based quantum dot light-emitting diodes[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(7): 2951-2959.
- [49] Bhaumic S, Pal A J. Light-emitting diodes based on solution-processed nontoxic quantum dots; oxides as carrier-transport layers and introducing molybdenum oxide nanoparticles as a hole-inject layer[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(14): 11348-11356.
- [50] Chen G Y, Seo J W, Yang C H, et al. Nanochemistry and nanomaterials for photovoltaics[J]. *Chem Soc Rev*, 2013, 42(21): 8304-8338.
- [51] Han J H, Liu Z F, Guo K Y, et al. High-efficiency AgInS_2 -modified ZnO nanotube array photoelectrodes for All-Solid-State hybrid solar cells[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(19): 17119-17125.

收稿日期: 2018-04-28

修稿日期: 2018-06-13