

锂离子电池NCM三元正极材料的研究进展

赖春艳, 雷轶轲, 蒋宏雨, 李佳炜

引用本文:

赖春艳, 雷轶轲, 蒋宏雨, 等. 锂离子电池NCM三元正极材料的研究进展[J]. 上海电力大学学报, 2020, 36(1): 11-16.

LAI Chunyan, LEI Yike, JIANG Hongyu, et al. Research Progress of Transition Metal Layered Oxide Cathode for Lithium-ion Batteries[J]. Journal of Shanghai University of Electric Power, 2020, 36(1): 11-16.

相似文章推荐 (请使用火狐或IE浏览器查看文章)

Similar articles recommended (Please use Firefox or IE to view the article)

Al₂O₃包覆对富锂锰基正极材料Li_{1.2}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O₂的电化学性能影响

Effect of Al₂O₃ Surface Modification on the Electrochemical Performance of Li-rich Cathode Materials Li_{1.2}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}O₂

上海电力大学学报. 2016, 32(4): 311-315,326 <https://doi.org/10.3969/j.issn.1006-4729.2016.04.001>

锂离子电池硅电极新型粘合剂的研究进展

Advances of New Binders for Silicon Anode in Lithium-ion Batteries

上海电力大学学报. 2020, 36(1): 17-25 <https://doi.org/10.3969/j.issn.1006-4729.2020.01.004>

一步固相法制备高性能Li₂MnSiO₄/C锂离子电池正极材料

Enhanced Electrochemical Performance Li₂MnSiO₄/C Cathode Material Synthesized by One Step Solid State Method

上海电力大学学报. 2016, 32(4): 319-321,338 <https://doi.org/10.3969/j.issn.1006-4729.2016.04.003>

磷酸铁锂与碳复合材料的电化学制备及性能研究

Electrochemical Synthesis and Properties of Lithium Iron Phosphate and Carbon Composite Materials

上海电力大学学报. 2018, 34(1): 71-75 <https://doi.org/10.3969/j.issn.1006-4729.2018.01.013>

不同介质中三元乙丙橡胶的人工加速老化研究

Study on Ethylene-Propylene-Diene Misch-polymer Rubber Aging in Different Solutions

上海电力大学学报. 2016, 32(4): 362-364,375 <https://doi.org/10.3969/j.issn.1006-4729.2016.04.011>

DOI: 10.3969/j.issn.1006-4729.2020.01.003

锂离子电池 NCM 三元正极材料的研究进展

赖春艳, 雷轶轲, 蒋宏雨, 李佳炜

(上海电力大学 环境与化学工程学院, 上海 200090)

摘要:介绍了锂离子电池 NCM 三元正极材料的发展背景、结构特点以及研究现状,分析和对比了不同体系的 NCM 三元材料的结构和性能。对 NCM 三元材料的制备工艺、改性方法、工业化进程进行了概括和举例说明。最后对 NCM 三元材料的发展方向和前景进行了展望。

关键词:锂离子电池; 正极材料; 三元材料; 制备方法; 改性方法

中图分类号: TM912

文献标志码: A

文章编号: 1006-4729(2020)01-0011-06

Research Progress of Transition Metal Layered Oxide Cathode for Lithium-ion Batteries

LAI Chunyan, LEI Yike, JIANG Hongyu, LI Jiawei

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China)

Abstract: The development background, structural characteristics and research status of layered oxide cathode are described. A comparison and summarization of different layered oxide cathode are made. The preparation methods and modification methods of layered oxide cathode are described and the development prospect and research direction are pointed out.

Key words: Lithium ion batteries; cathode; transition metal layered oxide; preparation method

随着能源危机和环境污染的日趋严重,新型可再生能源的开发和利用变得越来越重要。在新能源开发利用中,储能技术发挥着重要作用。在众多化学储能器件中,锂离子电池由于其高比容量、无记忆效应、自放电低、环境友好等优点得到了广泛的关注和应用^[1]。1991年,索尼公司首次将钴酸锂为正极、焦炭为负极的锂离子电池商品化。目前,锂离子电池已经广泛应用于智能手机、计算机、电动汽车、电子设备、电力储能等领域。但随着人类发展和技术的不断进步,传统的锂离子电池体系难以满足人们对于锂离子电池高比能

量的要求,因此研究开发高比容量的电极材料是锂离子电池持续发展的必经之路。

正极材料作为锂离子电池中最为重要的组分之一,其比容量的高低在很大程度上限制了整个电池体系的能量密度。常见的锂离子电池正极材料有层状钴酸锂、橄榄石结构磷酸铁锂、尖晶石结构锰酸锂以及新兴的镍钴锰三元正极材料等。其中:钴酸锂由于循环性能优异、电压平台高等优点最早被商业化,但钴的价格较高,资源匮乏,使得钴酸锂的发展受到了限制;磷酸铁锂结构稳定、价格低廉、安全性能优异,但存在充放电电压低、能

收稿日期: 2019-05-10

通信作者简介:赖春艳(1978—),女,博士,教授。主要研究方向为高比能锂离子电池电极材料。

E-mail: laichunyan@shiep.edu.cn。

基金项目:国家自然科学基金(51402187);上海市科学技术委员会课题(16020500800)。

量密度低等缺点。镍钴锰三元材料兼备了钴酸锂、锰酸锂和镍酸锂 3 种材料的特点,在一定程度上弱化了各自的不足之处,具有成本较低、环境污染小、毒性低、能量密度高、电压平台高等优点,因此三元材料迅速成为锂离子电池材料发展的重要方向。

1 NCM 三元正极材料结构特点

NCM 三元正极材料是在 20 世纪 90 年代末首次被提出的。这种材料的结构式一般为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$), 它与 LiCoO_2 具有类似的晶体结构, 均为层状六方晶系 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 的 R-3m 空间群, 其中锂、过渡金属和氧分别占据 3a, 3b, 6c 位置, 过渡金属离子与周围的氧形成 MO_6 八面体结构, 锂与其周围的氧形成 LiO_6 八面体结构。从结构上看, 锂离子位于 MO_6 八面体层的中间, 在充放电过程中可以自由地脱出和嵌入^[2]。NCM 三元材料的晶胞参数 a 和 c 通常随着 Ni 的减小而变小, 随着钴的减小而增大; 电导率随着钴含量的增加而增大, 随着镍含量的增加而减小, 但当 NCM 三元材料中钴元素的化学计量数超过 0.5 时, 其电导率维持在恒定的范围。在 NCM 三元材料中, 镍、钴、锰 3 种元素之间有协同作用: 镍的存在可以提升材料的比容量, 降低材料成本, 但过多的镍会导致材料结构不稳定和镍锂混排; 钴的存在提升了材料的电子电导率和倍率性能, 但钴有毒性, 并且匮乏的钴资源无疑会增加材料的成本; 锰的存在起到了稳定材料结构和降低材料成本的作用, 但锰含量过多又会降低材料的放电容量。NCM 三元材料的理论比容量均为 278 mAh/g, 而其实际放电比容量却与材料中元素比例的不同有着密切关系, 镍含量的增加可提升材料的比容量, 实际放电比容量最高可达到 220 mAh/g 左右, 是一种在目前形势下极具商业化优势的材料。

2 NCM 三元材料研究现状

20 世纪 90 年代, 针对镍酸锂结构不稳定和热稳定性差的缺点, 研究者将锰元素和钴元素共同掺入材料中。这种方式显著提升了镍酸锂结构的稳定性, 也是最早形式的镍钴锰三元材料^[3]。文献[4-5]采用共沉淀法合成了镍钴锰

三元前驱体, 通过与锂源的混合烧结, 得到了 111 型镍钴锰三元正极材料。随着对电池性能要求的不同, 一些其他体系的三元材料逐渐发展起来。目前的 NCM 三元正极材料根据其中元素的比例可分为 111, 523, 622, 811 等类型, 其化学式分别对应于 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 。本文对这几种材料的放电比容量、放电中压、能量密度以及安全性能等^[6]进行了汇总, 结果如表 1 所示。

表 1 几种类型的 NCM 三元材料性能参数

类型	0.1 C 放电比容量(~4.3 V)/ (mAh · g ⁻¹)	放电中压/ V	能量密度/ (Wh · kg ⁻¹)	安全性能	成本
111	166	3.8	180	较好	最高
523	172	3.8	200	较好	较低
622	181	3.8	230	一般	较高
811	205	3.8	280	稍差	较高

随着人们对电池能量密度要求的逐步提高, 研究者们尝试采用提升材料中镍含量的方法来提升材料的比容量, 同时降低原材料的成本。文献[7]采用共沉淀法结合高温烧结, 制备了 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x=1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.85$), 并对不同体系的 NCM 三元材料晶体结构、微观形貌、电化学性能、热力学性能以及电导率和锂离子扩散系数等进行了详细研究。结果表明, 材料的电化学性能和安全性能与微观结构和理化性能(如锂离子扩散系数、电子电导率、化学稳定性等)有密切的关系: 镍的含量越高, 放电比容量越高, 但热稳定性和容量保持率呈线性下降。这与锂脱嵌时电极材料的结构不稳定性增加有关。

3 NCM 三元材料的制备方法

不同的制备方法对 NCM 三元正极材料的合成、形貌及电化学性能都有十分明显的影响。目前合成 NCM 三元材料的方法主要包括共沉淀法、固相法、溶胶凝胶法、水热法和喷雾热解法等。

3.1 共沉淀法

工业上制备 NCM 三元材料最常用的就是共沉淀法。该方法通常将过渡金属盐溶液按一定化

学计量比配制成溶液,加入络合剂和沉淀剂使原材料沉淀下来,使得原材料达到原子级别的混合。其中,络合剂的作用是避免过渡金属离子与沉淀剂过快反应,从而使产物更加均匀^[8]。此外,沉淀剂的不同也会对前驱体性能产生较大的影响。通常,改变反应温度、反应时间、溶液 pH 值以及搅拌速度和混锂量等可以控制沉淀物中前驱体的尺寸和形貌等特征,也可以根据需求选择最合适的条件来合成前驱体。文献[9]采用过渡金属硫酸盐制备混合溶液,以氨水为络合剂、NaOH 为沉淀剂,制备了不同化学计量比的高镍三元材料,并比较了各材料在晶体结构、形貌以及电化学性能方面的差异。文献[10]将乙醇和去离子水作为溶剂,采用共沉淀法制备了中空微球状的 $\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{CO}_3$ 前驱体,并以此作为模板,最终合成了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 三元材料。0.2 C 下材料的放电比容量达到 180 mAh/g,100 圈容量保持率为 87.69%,5.0 C 和 10.0 C 下放电比容量能分别达到 148.5 mAh/g 和 127.8 mAh/g。

3.2 固相法

固相法是将锂源和镍钴锰源按一定化学计量比混合均匀,在一定气氛下高温烧结一段时间,然后冷却研磨,最终得到所制备材料的一种方法。固相法的制备过程较为简单,但需要对煅烧温度进行探索。一般随着烧结温度的提高,固相扩散速率加快,但过高的温度也会造成资源浪费,并且材料还会存在再结晶现象。因此,固相法制备 NCM 三元材料时,一般烧结温度较高,时间较长,即使这样,固相之间的扩散过程仍较为缓慢,难以保证元素的均匀分布。文献[11]采用草酸与过渡金属醋酸盐直接固相混合制备三元材料,所制备得到的材料晶体结构完整,结晶性较好,电流密度在 160 mA/g 下循环 100 圈后剩余比容量为 140 mAh/g。

3.3 溶胶凝胶法

溶胶凝胶法是将无机盐金属醇盐经过溶胶、凝胶化过程,再将凝胶低温热处理而得到所制备材料的一种方法。主要分为无机法和有机法两种方式。溶胶凝胶法通过改变 pH 值和加热除去溶胶中水

分形成湿凝胶,再进行干燥,除去其中的水、羟基和烷基等物质。这种方法得到的材料纯度较高、尺寸均匀且较小并结晶性较好。但溶胶凝胶法选用的螯合剂多为有机试剂,会对环境造成污染且成本较高,因此还需要进一步筛选环保、廉价的原料,来提升其实用性。文献[12]以间苯二酚作为络合剂,采用溶胶凝胶法制备了微孔状的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$,研究了材料在不同烧结温度下各种性能的异同。研究发现,在 800 °C 烧结时材料具有最小的粒子混排,层状结构最完整,并且此时样品在 50 mA/g 电流密度下放电比容量为 167.9 mAh/g;1 000 mA/g 电流密度下放电比容量达到 138.2 mAh/g。

3.4 水热法

水热法是将金属盐溶液和沉淀剂或络合剂混合均匀,于高温高压下在反应釜中反应一段时间得到前驱体或混合物,再经过烧结得到所制备材料的一种方法。水热法制备过程简单,合成的材料均匀性好、结晶度高,但需要对反应釜内的原料、沉淀剂和溶液体积等变量进行严格控制。水热法对反应釜的耐高压性能有较高的要求,在一定程度上增加了反应成本,并且其大规模产业化也有一定难度。文献[13]采用过渡金属醋酸盐和尿素混合溶液,经过水热反应制备出 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{CO}_3$ 前驱体,再经过高温烧结得到蚕蛹状的高镍三元材料,在 2.7 ~ 4.3 V 电压范围、0.1 C 倍率时材料的首次放电比容量可以达到 201.2 mAh/g,循环 115 圈后放电比容量为初始的 77.5%,并且在 5.0 C 时放电比容量仍有 142.9 mAh/g。文献[14]采用尿素水热法成功制备出了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$,并进一步比较了不同水热时间对材料的结构形貌以及电化学性能的影响。研究发现,随着前驱体水热时间的延长,材料的循环稳定性和倍率性能均有提升。这是受水热过程时间对阳离子混排、元素分布以及扩散速率的影响所致。

3.5 喷雾热解法

喷雾热解法是将化学计量比的过渡金属盐溶液在高压下雾化,经加热得到所需要材料的一种方

法。该方法制备的材料组成均匀,粒径小,结晶性好。文献[15]采用过渡金属氯化物溶液经喷雾热解制备得到规则的球形氧化物前驱体,经混锂高温烧结得到 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 。其镍锂混排较小,并且一次颗粒尺寸较为均匀;电化学性能测试结果表明,在 2.8 ~ 4.3 V 电压范围内,材料在 1.0 C 下循环 100 圈的容量保持率可以达到 95.6%,具有优异的电化学性能。

4 NCM 三元材料的改性方法

NCM 三元材料虽然比容量较高,但同时存在循环性能差、倍率性能不佳等缺陷。造成这些缺陷的原因主要有:一是锂离子扩散系数较小,极化较大,电导率差;二是镍锂混排, Ni^{2+} 与 Li^+ 离子半径相似,容易在烧结过程中占据彼此的位置,造成充电过程中锂层中的 Ni^{2+} 被氧化为 Ni^{3+} 和 Ni^{4+} ,但放电过程中镍离子无法脱嵌造成较大的不可逆容量;三是镍的含量越高,材料的碱性越大,材料表面的碳酸锂会造成材料在高温下胀气,过多的氢氧化锂造成材料碱性过高,使材料在匀浆过程中形成果冻状,无法涂布。这些缺陷严重影响了材料的电化学性能。针对这些缺陷,研究者们进行了体相掺杂、表面包覆、浓度梯度材料和单晶化等方面的改性,经测试证明这些改性使材料的性能有了明显的提升^[16-18]。

4.1 体相掺杂

体相掺杂是将少量其他一种或多种元素离子引入目标材料的晶体结构中,同时不改变材料晶体结构的一种改性方法。体相掺杂的元素离子一般与材料中特定位置的离子半径较为接近,掺入后能达到稳定材料结构或提升材料电导率的目的。NCM 三元材料的掺杂元素根据掺杂位置一般可分为锂位掺杂、过渡金属位掺杂以及氧位掺杂。文献[19]将 Na^+ 引入 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 中取代锂离子的位置,制备出不同 Na 掺杂量的三元材料,并对材料的晶体结构、形貌和电化学性能进行了详细研究。结果表明,少量的 Na 掺杂并未改变材料的晶体结构和微观形貌。在 2.8 ~ 4.8 V 电压范围内,材料在 0.1 C 下的放电比容量最高可达 210 mAh/g,循环 30 圈后容量保持率为 87.2%。

文献[20]将钛元素引入 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 中,其中钛占据过渡金属元素位置,减轻了循环过程中由于结构不稳定造成的微裂纹和体积变化,同时显著提升了材料的倍率性能。文献[21]制备了用氟取代氧元素的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$,结果表明,氟掺杂使材料的晶胞参数变大,促进了一次颗粒的生长。电化学性能测试表明,虽然材料的初始放电比容量有所降低,但容量保持率有明显提升,在 1.0 C 下循环 100 圈的容量保持率由纯相的 70.1% 提升至 81.1%,并且氟掺杂降低了极化现象,延缓了循环过程中阻抗的增长。

4.2 表面包覆

表面包覆一般是在材料表面涂覆一层其他的材料,起到抑制或弱化材料与电解液产生严重副反应的作用,以提升材料的循环稳定性。包覆物应为结构稳定的化合物,且不影响材料的离子传输和扩散。目前,针对 NCM 三元材料的包覆物包括碳材料、氧化物、磷酸盐、氟化物等。文献[22]采用化学沉积法,在 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 表面包覆了一层均匀的 CeF_3 。经测试分析可知,当包覆物的质量分数为 1% 时,材料的电化学性能最好;在 2.8 ~ 4.3 V 电压范围内,包覆后的材料循环 100 圈后容量保持率为 85.8%,在 5.0 C 的高倍率下,放电比容量仍有 130.7 mAh/g。文献[23]制备了钛酸锂包覆的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$,钛酸锂包覆层为 2 ~ 3 nm 且并未改变材料的结构和形貌。其电化学测试结果表明,包覆层的存在显著提升了材料的循环稳定性,25 °C 下,材料在 1.0 C 下循环 170 圈后容量保持率仍可达到 75.86%。

4.3 单晶化

单晶化是提升材料压实密度和循环性能的一种有效方式。目前商业化的单晶材料有钴酸锂和锰酸锂等。与常见的微球状 NCM 三元材料相比,单晶材料的粒径较小、表面光滑,增加了材料与电解液和粘合剂的完全接触,显著提升了材料中锂离子的扩散速率。另外,单晶材料内部完整的三维扩散通道降低了锂离子的脱嵌难度。文献[24]制备了单晶形貌的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$,结果表明:当烧结温度达到 850 °C 时,单晶颗粒的尺

寸为 800 nm 左右,0.2 C 下循环 100 圈的比容量保持率为 89.93%;在 10.0 C 时,放电比容量可达到 153.6 mAh/g,显示出优异的电化学性能。

5 结 语

近年来,随着新能源汽车的快速发展和国家政策的陆续出台,众多锂电池企业如比亚迪、国轩高科、荣百新能源、宁德时代、中航锂电、湖南杉杉、厦门钨业等开始积极投入高能量密度三元电池的研发中。目前正是 NCM 三元材料快速增长的时期,从产值角度看,2018 年中国的正极材料总出货量达到 2.75×10^5 t,总产值约 535 亿元。据统计,三元材料的出货量约为 1.368×10^5 t,同比有超过 50% 的大幅增长,而磷酸铁锂总出货量 5.84×10^4 t,存在小幅降低,这得益于国内动力汽车、电动自行车的快速发展。在市场规模方面,我国三元正极材料的市场增速在 2017 年达到 100% 后,以每年 30% ~ 40% 的增速稳步增长。这种稳步增长得益于企业对三元材料从前驱体研发到材料制造过程的高投入。因此,利用产品性能提升公司销售实力已经成了该行业一条默认的竞争规则。目前商业化的 NCM 三元材料最多的是 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 。随着镍比例的增加,材料的比容量随之增加,但其制备工艺的困难程度也大幅增加,并且随之而来的是一些相比于低镍更加严重的问题,如阳离子混排、热稳定性差,表面过高的残余碱等。目前高镍三元材料大部分还处于研发和小试阶段,并且性能不够理想。这些问题如果不能得到妥善解决,三元材料的发展也将受到极大的限制。因此,针对 NCM 三元材料,尤其是高镍体系的三元材料的制备和改性将是未来锂离子电池领域最为重要的研究方向之一。

参考文献:

- [1] SCROSATI B, GARCHE J. Lithium batteries: status, prospects and future [J]. *Journal of Power Sources*, 2010 (9): 2419-2430.
- [2] BELHAROUAK I, SUN Y K, LIU J, et al. $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ as a suitable cathode for high power applications [J]. *Journal of Power Sources*, 2003 (2): 247-252.
- [3] YOSHIO M, NOGUCHI H, ITOH J, et al. Preparation and properties of $\text{LiCo}_y\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ as a cathode for lithium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2000 (2): 176-181.
- [4] YABUUCHI N, OHZUKU T. Electrochemical behaviors of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ in lithium batteries at elevated temperatures [J]. *Journal of Power Sources*, 2005 (1): 636-639.
- [5] BOMMEL A V, DAHN J R. Synthesis of spherical and dense particles of the pure hydroxide phase $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}(\text{OH})_2$ [J]. *Journal of the Electrochemistry Society*, 2009 (5): A362-A365.
- [6] 姜华伟,刘亚飞,陈彦彬,等. 锂离子电池三元正极材料研究及应用进展 [J]. *人工晶体学报*, 2018, 47 (10): 2205-2211.
- [7] NOH H J, YOUN S, YOON C S, et al. Comparison of the structural and electrochemical properties of layered $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ ($x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2013 (1): 121-130.
- [8] LU Z H, BEAULIEU L Y, DONABERGER R A, et al. synthesis, structure, and electrochemical behavior of $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$ [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002 (6): A778-A791.
- [9] SUN H H, CHOI W C, LEE J K, et al. Control of electrochemical properties of nickel-rich layered cathode materials for lithium ion batteries by variation of the manganese to cobalt ratio [J]. *Journal of Power Sources*, 2015 (2): 877-883.
- [10] ZHAO X, AN L, SUN J, et al. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ hollow microspheres-synthesis, characterization and application as cathode materials for power lithium ion batteries [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018 (1): 1-10.
- [11] HE Y S, MA Z F, LIAO X Z, et al. Synthesis and characterization of submicron-sized $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ by a simple self-propagating solid state metathesis method [J]. *Journal of Power Sources*, 2007 (2): 1053-1058.
- [12] KONG J Z, ZHAI H F, REN C, et al. Synthesis and electrochemical performance of microporous $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ by a modified sol-gel method [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 577: 507-510.
- [13] ZHANG C, QI J, ZHAO H, et al. Facile synthesis silkworm-like Ni-rich layered $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode material for lithium-ion batteries [J]. *Materials Letters*, 2017 (4): 1-4.
- [14] SHI Y, ZHANG M H, FANG C C, et al. Urea-based hydrothermal synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode material for Li-ion battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2018 (5): 114-121.
- [15] LI T, LI X H, WANG Z X, et al. A short process for the efficient utilization of transition-metal chlorides in lithium-ion batteries: a case of $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{1.1}$ and $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ [J]. *Journal of Power Sources*, 2017 (2): 495-503.

- [16] SALLARD S, SHEPTYAKOV D, VILLEVIEILLE C. Improved electrochemical performances of Li-rich nickel cobalt manganese oxide by partial substitution of Li^+ by Mg^{2+} [J]. *Journal of Power Sources*, 2017(5):27-36.
- [17] 陈南雄,李华成,王正国. AlF_3 包覆 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料及其电化学性能[J]. *中国锰业*, 2015,33(2):30-32.
- [18] DUAN Y Z, GUO J M, XIANG M W, et al. Single crystalline polyhedral $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ as high-performance cathodes for ultralong cycling lithium-ion batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2018(9):100-109.
- [19] LI Y H, LIU J Y, LEI Y K, et al. Enhanced electrochemical performances of Na-doped cathode material $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Science*, 2017,52(9):13596-13605.
- [20] DU R, BI Y, YANG W, et al. Improved cyclic stability of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ via Ti substitution with a cut-off potential of 4.5 V[J]. *Ceramics International*, 2015,41(5):7133-7139.
- [21] WANG D, WANG Z X, LI X H, et al. Effect of surface fluorine substitution on high voltage electrochemical performances of layered $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode materials [J]. *Applied Surface Science*, 2016(2):172-179.
- [22] XIE Y, GAO D, ZHANG L L, et al. CeF_3 -modified $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material for high-voltage Li-ion batteries [J]. *Ceramics International*, 2016,42(13):14587-14594.
- [23] XU Y D, XIANG W, WU Z G, et al. Improving cycling performance and rate capability of Ni-rich $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode materials by $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ coating [J]. *Electrochimica Acta*, 2018(2):358-365.
- [24] WANG L, WU B R, MU D B, 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(3):360-367.

(责任编辑 胡小萍)

(上接第5页)

- [30] SHEN J, LI Y, WANG C, et al. Hollow ZIFs-derived nanoporous carbon for efficient capacitive deionization [J]. *Electrochimica Acta*, 2018(4):34-42.
- [31] CHEN K, SUN Z H, FANG R P, et al. Metal-Organic Frameworks (MOFs)-derived nitrogen-doped porous carbon anchored on graphene with multifunctional effects for lithium-sulfur batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(38):1707592.
- [32] GAO T, ZHOU F, MA W, et al. Metal-organic-framework derived carbon polyhedron and carbon nanotube hybrids as electrode for electrochemical supercapacitor and capacitive deionization [J]. *Electrochimica Acta*, 2018(1):85-93.
- [33] LIU Y, MA J Q, LU T, et al. Electrospun carbon nanofibers reinforced 3D porous carbon polyhedra network derived from metal-organic frameworks for capacitive deionization [J]. *Scientific Reports*, 2016,6:32784.
- [34] COHEN I, AVRAHAM E, BOUHADANA Y, et al. Long term stability of capacitive de-ionization processes for water desalination; the challenge of positive electrodes corrosion [J]. *Electrochimica Acta*, 2013(5):91-100.
- [35] SHEBERLA D, BACHMAN J C, ELIAS J S, et al. Conductive MOF electrodes for stable supercapacitors with high areal capacitance [J]. *Nature Materials*, 2017,16(2):220.
- [36] WANG Z M, XU X T, KIM J, et al. Nanoarchitected metal-organic framework/polypyrrole hybrids for brackish water desalination using capacitive deionization [J]. *Materials Horizons*, 2019(6):1433-1437.

(责任编辑 胡小萍)