

Recent Development on Ni-Co-Mn Ternary Cathode Material for Lithium-Ion Batteries

Guangshun Xiao, Jiping Zhu*

School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei Anhui
Email: 3032469330@qq.com, jpzhu@hfut.edu.cn

Received: Mar. 26th, 2020; accepted: Apr. 10th, 2020; published: Apr. 17th, 2020

Abstract

In order to alleviate the energy crisis, lithium-ion batteries have developed rapidly as a new energy in recent years. The cathode material is the key to determine the performance of lithium-ion batteries, which has attracted extensive research. Ternary materials have attracted much attention due to the properties much better than that of single element cathode materials. The development, structure and reaction mechanism of ternary cathode materials are reviewed in this paper. The main preparation methods and their effects on the structure and properties of ternary materials are summarized and compared. The latest research progress on further improving the properties of ternary cathode materials is concluded. It is of reference value for the preparation of high performance ternary cathode materials.

Keywords

Lithium-Ion Batteries, Ni-Co-Mn Ternary Cathode Material, Preparation Method, Modification Research

锂离子电池镍钴锰三元正极材料研究进展

肖广顺, 朱继平*

合肥工业大学, 材料科学与工程学院, 安徽 合肥
Email: 3032469330@qq.com, jpzhu@hfut.edu.cn

收稿日期: 2020年3月26日; 录用日期: 2020年4月10日; 发布日期: 2020年4月17日

摘要

为缓解能源危机问题, 近年来锂离子电池作为一种新能源得到了长足的发展。正极材料是决定锂离子电

*通讯作者。

池性能的关键,吸引了大量科研人员对其展开研究,三元材料因其性能远优于单一组元的正极材料而备受关注。本文综述了三元正极材料的发展历程及其结构与反应机理,归纳比较了主流的制备方法及其对三元材料结构与性能的影响,概述了进一步提高三元正极材料性能的最新研究进展,对于开发制备高性能三元正极材料具有参考价值。

关键词

锂离子电池, 镍钴锰三元正极材料, 制备方法, 改性研究

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

自 1990 年 SONY 公司成功研发出锂离子电池并将其商业化开始,锂离子电池因高比容量、长循环寿命、安全性好、无污染等优点备受关注。现如今面临的能源危机与环境问题日益严峻,国家十分重视新能源领域的发展。

锂离子电池作为新能源已在多个领域得到广泛应用,主要集中在 3C 市场与动力市场。3C 市场主要包括手机、电脑、相机、无人机等领域。在智能化时代,3C 产品更替速度快,此类产品的需求量日益攀升。此外,锂离子电池在动力市场的发展也十分迅猛,自 2014 年国家发布《关于加快新能源汽车推广应用的指导意见》起,电动汽车的数量便显著增长。据统计,2019 年全国新能源汽车保有量达 381 万辆,较去年增长 46.05%。

虽然近年来锂离子得到了长足的发展,但在实际应用中仍存在问题,如:容量偏低及倍率性能差。如今生活节奏加快,人们追求更高容量以及可实现快速充电的锂离子电池。其次,可使用寿命短,循环性能差导致电池寿命不长,需要研发出使用周期更长的锂离子电池来减少对镍、钴、锂等不可再生资源的消耗。再者,锂离子电池的环保性问题也不容小觑,尤其是在倡导绿色环保理念的今天,要尽量减少锂离子电池在制备及回收过程中产生的污染物。

锂离子电池这些现存的问题不容忽视,依据其作用机理可以了解到,正极材料决定整体性能。因此,开发出高性能的正极材料是继续推动锂离子电池发展的关键。三元正极材料($\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$)作为 21 世纪一种新兴的锂电材料,因其聚集了 Ni、Co、Mn 单一组分电极材料各自的优点,有望成为未来锂电正极材料的主力军。本文综述了三元正极材料近年来的研究现状,对其结构与反应机理进行了分析,归纳比较了最新的制备及改性方法,并对三元正极材料现存的挑战及未来的发展方向进行了讨论。

2. 锂离子电池三元正极材料

早在 1980 年, M Arwand [1]就已经提出了摇椅电池的概念。采用嵌锂化合物做正极,金属锂做负极,依靠 Li^+ 在正负极之间来回的嵌入脱出从而产生电荷移动。其中正极材料作为锂离子电池的主体,存储了大量的 Li^+ ,因此正极材料直接影响着锂离子电池的整体性能。

2.1. 三元正极材料的发展

早在三元材料出现之前,已经有镍酸锂[2]、钴酸锂[3]、锰酸锂[4]这类只含 Ni、Co、Mn 单一组元的正极材料。

LiCoO₂是最早商业化应用的正极材料, 具有 α -NaFeO₂ 型层状结构。根据 Li⁺完全地从晶格中脱出所转移的电量来计算, LiCoO₂具有 274 mAh/g 的理论比容量[5]。而在实际的充放电过程中, 由于晶体结构多次收缩和膨胀导致内阻增大, Li⁺不能完全地从晶格中脱出, 电极材料通常无法达到理论计算的容量。因此, 通常采用电极材料在 0.1 C 低倍率下, 即放电 10 h 所测得的容量作为实际容量, 这也成为衡量正极材料性能的重要指标之一。而 LiCoO₂ 在实际的循环过程中只有约 50% 的 Li⁺能够可逆的脱出, 因此 LiCoO₂ 的实际容量只能达到理论容量的一半左右, 即 140~150 mAh/g [6] [7]。

之后出现的层状 LiNiO₂ 虽然理论容量与 LiCoO₂ 相近, 但 LiNiO₂ 中 Li⁺具有更强的可逆脱出能力, 0.1 C 倍率下的实际容量可达 150~200 mAh/g [8] [9]。并且 LiNiO₂ 具有更好的倍率性能, 1999 年, Yang 等[8]制备的 LiNiO₂ 在 0.4 C 倍率下(放电 2.5 h), 首次放电比容量可以超过 130 mAh/g。通俗来讲, 倍率性能即锂离子电池能以多快的速率存储或释放能量。1 C 倍率下的放电容量是指, 1 h 内锂离子电池所能释放的容量; 10 C 倍率下的放电容量则代表 0.1 h 内锂离子电池所放出的容量。即高倍率下放出的电量越多则倍率性能越优异, 这也成为衡量锂离子电池性能的又一重要指标。尤其是在快节奏的今天, 锂离子电池的高倍率性能无疑是人们极力追求的。

随着锂离子电池的进一步发展, LiCoO₂、LiNiO₂ 造价昂贵、合成困难、安全性差等现实因素阻碍了它们的发展, 科研人员又开发出层状的 LiMnO₂ 作为正极材料。LiMnO₂ 拥有 286 mAh/g 的理论容量, 实际容量在 150~170 mAh/g 之间, 且其制备成本低廉、安全性更好[10]。但 LiMnO₂ 在充放电过程中由于结构会不可逆的向尖晶石相转变, 严重影响其循环稳定性[11]; 此外, 随着循环圈数的增加, 电极材料会不可避免地出现锂沉积、材料分解、形成 SEI 膜等现象, 导致 Li⁺的脱出嵌入量减少, 从而影响锂离子电池的寿命。实验表明, LiMnO₂ 正极材料的循环圈数只能达到 500 次左右[12]。但现如今随着人们对锂离子电池性能要求的提高, 500 次的循环寿命是远远不够的。

这类只含 Ni、Co、Mn 单一元素的正极材料在使用过程中逐渐暴露出各自的弊端, 日渐不能满足人们对高性能锂离子电池的要求。于是, 科研人员便尝试将这三种元素结合起来, 三元正极材料 LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO₂ 便应运而生。LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO₂ 可以看作是 LiCoO₂、LiNiO₂、LiMnO₂ 的固溶体, 也可以看作是将 Ni、Mn 元素掺杂到 LiCoO₂ 当中[13]。最早的三元材料是由 Ohzuku 等[14]在 2001 年研制出来的, 采用喷雾热解法生成了 Ni:Co:Mn 元素比为 1:1:1 的 Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂。获得了类似于 LiCoO₂ 的 α -NaFeO₂ 层状结构, 但其性能却明显优于 LiCoO₂。实际可逆容量可达 184 mAh/g, 且在 3 C 倍率下, 经过 100 次循环, 容量保持率为 78%。理论计算及实验研究表明, LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO₂ 三元正极材料理论容量为 278 mAh/g, 实际可逆容量在 150~220 mAh/g 之间, 且循环圈数可以达到 800~2000 次[5] [15]。

表 1 对这几种电极材料进行了性能对比。可以看出, 三元正极材料的整体性能明显地优于只含单一组元的正极材料, 这一材料的出现和发展必将会对解决锂离子电池容量低、倍率性能差、寿命短等问题起到积极的推动作用。

Table 1. The performance comparison of Ni, Co, Mn single metal element electrode material and ternary material
表 1. Ni、Co、Mn 单一金属元素电极材料与三元材料的性能对比

电极材料	LiCoO ₂	LiNiO ₂	LiMnO ₂	LiNi _{1-x-y} Co _x Mn _y O ₂
理论比容量/(mAh/g)	274	274	286	278
实际比容量/(mAh/g)	140~150	150~200	150~170	150~220
循环性/(次)	500~1000	-	>500	800~2000
合成难度	低	高	高	较高
制备成本	高	较高	低廉	较高
安全性	差	差	高	较高

2.2. 三元正极材料结构

$\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 有着类似于 LiCoO_2 的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构。Kosova 等[15]制备了三种不同元素比例的 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($x = y = 0.1, 0.2, 0.3$)。这三种材料($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)的 X 射线衍射(XRD)图(图 1(a))表明, 合成的物质结构均匀, 由层状的固溶体组成, 不同的 Ni、Co、Mn 比例均表现出同样的特征峰。测得的红外光谱(IR)图(图 1(b))符合 LiMO_2 (M-过渡金属)的振动模式, 说明物质具有与 LiCoO_2 相似的 R-3m 空间群。在 $200\sim 400$ 及 $400\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 的范围内存在振动峰, 表明其中存在 LiO_6 和 MO_6 。图 1(c)展示了 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 的晶体结构, Li 原子处在 3a 位置上; 处在 3b 位置上的 Co 可以被部分的 Ni、Mn 取代; O 位于 6c 位置上[16]。每个 Ni、Co、Mn 原子被 6 个 O 原子包围形成 MO_6 八面体结构, Li^+ 嵌入到 MO_6 层间, 这为充放电过程中 Li^+ 的嵌入脱出提供了结构基础[17]。

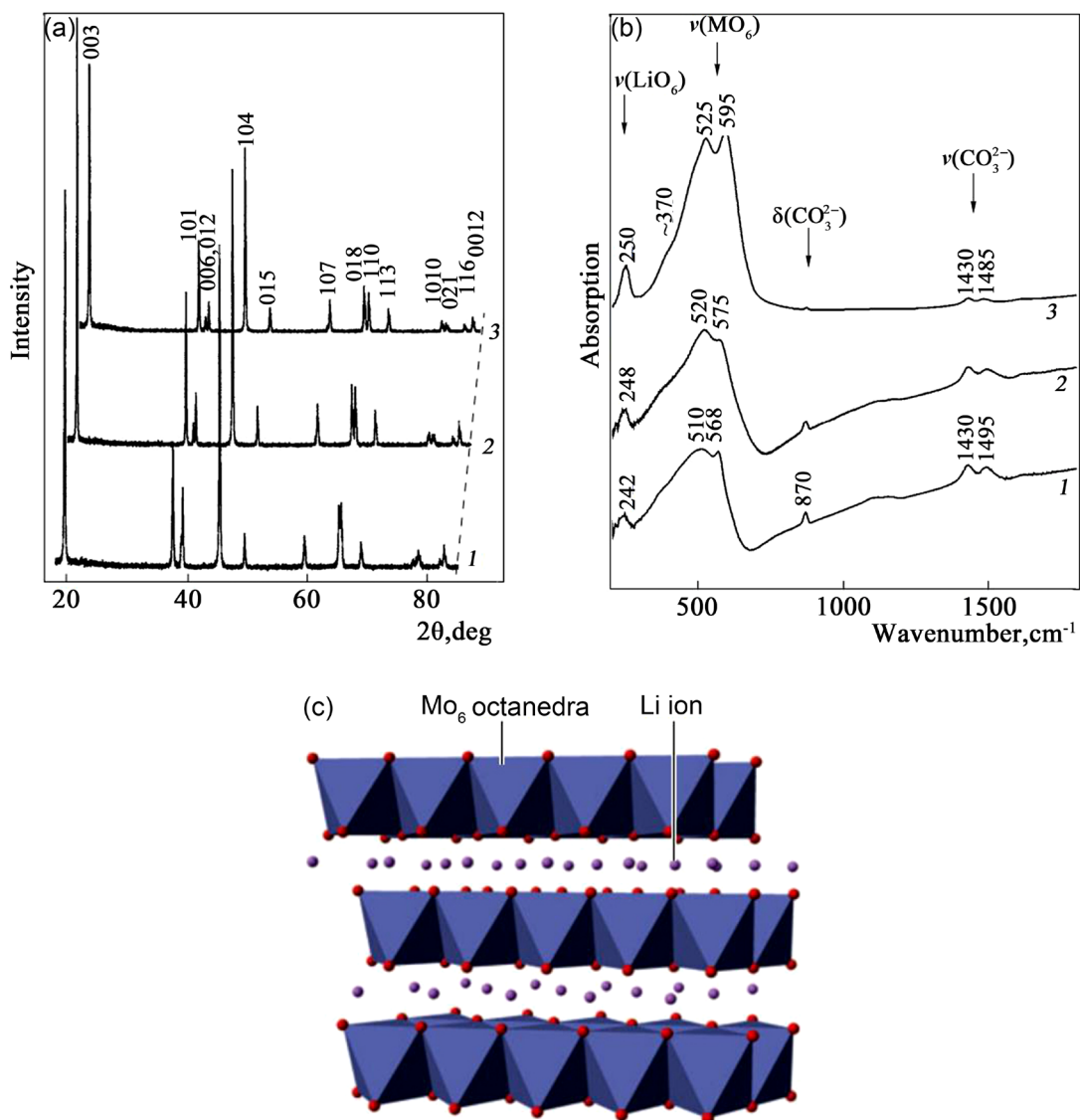


Figure 1. (a) XRD and (b) IR spectrum of (1) $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$, (2) $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ and (3) $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (cited from the literature [15]); (c) The crystal structure of ternary material (cited from the literature [17])

图 1. (1) $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$, (2) $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, (3) $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的(a) XRD 图及(b) IR 图(引自文献[15]); (c) 三元正极材料层状晶体结构(引自文献[17])

2.3. 三元正极材料反应机理

三元材料的反应机理还需继续探索。但学者们普遍认为,三元材料在充放电过程中,通过 Ni^{2+} 、 Ni^{4+} 与 Co^{3+} 、 Co^{4+} 价态间的相互转化来维持电荷平衡,其中主要是由于 Ni-O 键具有较强的电化学活性[18]。因此, Ni 含量的升高可以提高三元材料的比容量,也正因为这个原因,如今的三元材料逐渐地向高镍方向发展,由原来 Ni、Co、Mn 元素比为 1:1:1 的 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ (简称 NCM111) 发展为 NCM523, NCM622, NCM811。但过高的 Ni 含量会导致 Ni、Li 混排,这是由于 Ni 的半径(0.069 nm)与 Li 的半径(0.076 nm)相近,当 Ni 含量过高时,会导致部分的 Ni 占据 Li 的 3a 位置,出现离子混排现象[19],从而导致在充放电过程中 Li^+ 不能重新嵌入,造成严重的容量衰减[20]。Co 的半径为 0.55 nm,远大于 Ni、Li 半径,因此 Co 的加入增大了层间距,可以有效的抑制 Ni 进入 Li 的 3a 位置,从而降低离子混排。稳定了材料的层状结构,使得 Li^+ 可以有效的嵌入脱出,进而改善材料的比容量。Mn 的引入,主要是为了提高三元材料的安全性、稳定性以及降低制备成本。这是由于 Mn^{4+} 具有良好的惰性,在充放电过程中不参与氧化还原反应,从而提高了材料的晶格稳定性以及循环稳定性[21]。但 Mn 含量不能过高,否则会导致 Mn^{3+} 的出现,增加材料由层状结构向尖晶石结构转变的风险。通过元素的协同作用,三元材料聚集了 Ni、Co、Mn 三种元素各自的优点,显著提高电极材料比容量、稳定性的同时又降低了制备成本。

3. 三元正极材料的合成方法

为确保制备的 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 拥有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状结构以及优良的电化学性能,科研人员在探索三元正极材料的合成方法方面做了大量研究。

3.1. 固相反应法

考虑到三元材料是在镍酸锂、钴酸锂、锰酸锂的基础上发展而来,起初科研人员想直接通过混合 Ni、Co、Mn、Li 的金属盐或者氧化物,在高温下通过固相反应直接生成 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 。

固相反应是通过在高温下打破旧键形成新键从而结晶形成稳定的新物质,因此,煅烧温度决定了固相反应能否成功合成新物质。Liu 等[22]直接将摩尔比为 1:1:1 的乙酸镍、乙酸钴、乙酸锰与适量的氢氧化锂混合,球磨 6 h 后,在 $600^\circ\text{C}\sim 800^\circ\text{C}$ 的空气气氛下煅烧,通过固相反应合成 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 。XRD 图(图 2(a))表明,当煅烧温度为 700°C 时,制备出的 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 具有最优的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状晶体结构特征峰;同时在 0.5 C 倍率下表现出最高的 167 mAh/g 初始放电容量。另外,原材料键强的大小也影响着固相反应破坏旧键形成新键的过程。考虑到不同的金属源种类具有不同的化学键强度, Tan 等[23]探究了 Ni、Co、Mn、Li 的氧化物作为金属源对固相反应合成三元材料的影响。通过将一种新型的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 与 NiO、 Co_2O_3 、 Li_2CO_3 充分研磨混合后,在 500°C 下预煅烧 5 h,然后在 $800^\circ\text{C}\sim 950^\circ\text{C}$ 的温度下煅烧 12 h 来合成 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 。结果表明,金属氧化物原材料在 $850^\circ\text{C}\sim 900^\circ\text{C}$ 温度范围内,合成出的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 具有较好的层状结构和较低的阳离子混合度。扫描电子显微镜(SEM)图(图 2(b))观察到,该温度范围内的样品拥有 150~200 nm 的粒径,且随着温度的升高颗粒尺寸也随之增大,这是由于在不同的煅烧温度下物质的结晶程度不同。

选择合适的煅烧温度以及金属源种类对固相反应法合成三元材料至关重要。相对 Ni、Co、Mn 的金属盐来说,以氧化物作为金属源合成 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 需要更高的煅烧温度及时间,这是由于金属氧化物键能较强,需要较高的能量破坏旧键形成新键。因此,通过固相反应法来合成三元材料虽然过程简单方便,但能耗高且费时。需要对反应物进行充分的研磨混合,控制合理的煅烧温度及时间,否则很可能影响 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状晶体结构的形成。随着制备工艺及技术的发展,这种直接通过混合金属源经过高温固相反应制备三元材料的方法逐渐被淘汰。

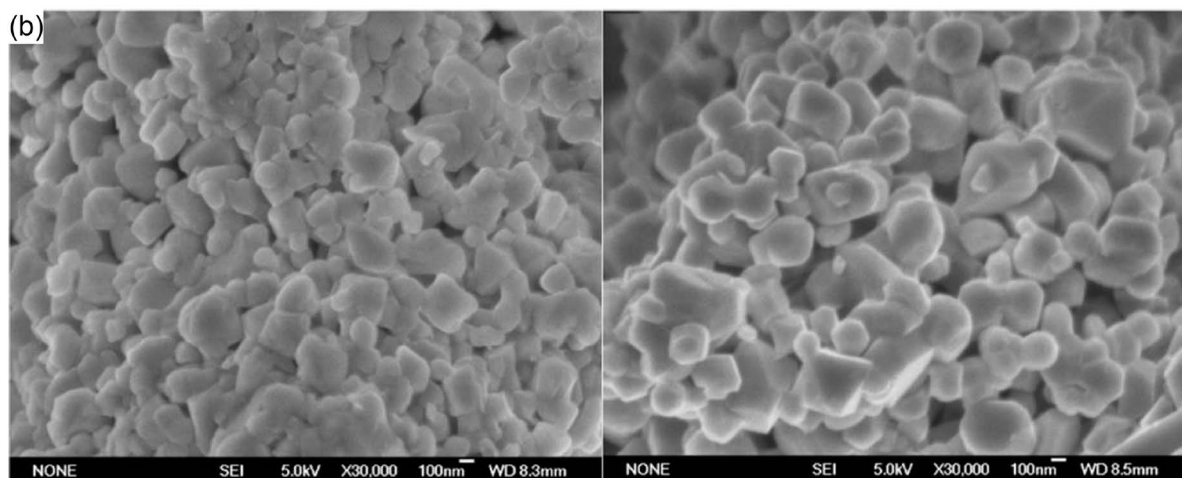
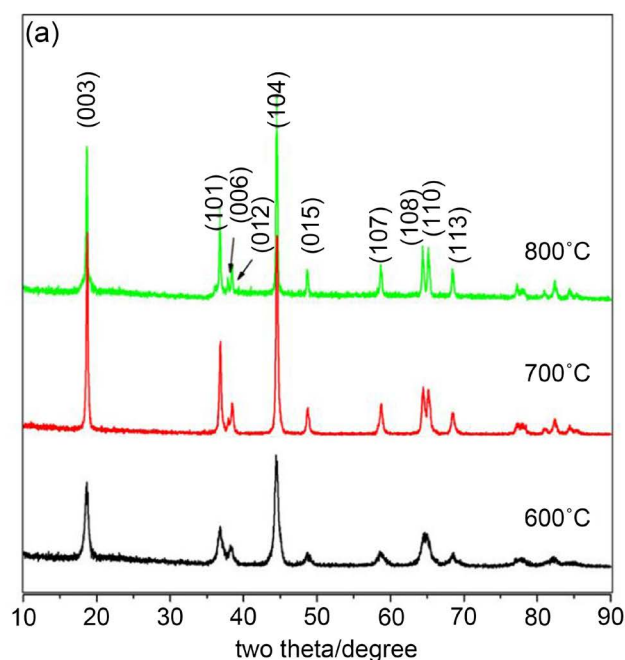


Figure 2. (a) XRD of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ prepared by solid-state reaction at 600°C, 700°C, 800°C (cited from the literature [22]); (b) SEM of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ prepared by solid-state reaction at 850°C, 900°C (cited from the literature [23])

图 2. (a) 在 600°C、700°C、800°C 煅烧温度下, 通过固相反应法制备 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 的 XRD 图(引自文献[22]); (b) 在 850°C、900°C 下, 通过固相反应合成 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 的 SEM 图(引自文献[23])

3.2. 共沉淀法

由于固相反应是在固相界面进行的, 因此, 可能会因反应物混合不充分、煅烧温度不足等原因而无法合成出预期的层状结构。为确保成功合成出 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 晶型的三元材料, 于是便发展出在液相界面进行反应的共沉淀法, 这也是工业化生产使用较为普遍的方法。在液相中通过沉淀剂的作用将 Ni、Co、Mn 金属阳离子沉淀下来, 干燥沉淀获得三元材料前驱体, 再将前驱体与适量的锂源混合, 通过高温固相反应获得三元材料, 这一过程类似于图 3(a)所示。由于金属阳离子是均匀分布在液相当中的, 因此通过沉淀剂的作用可以得到成分均一的沉淀, 再经过高温固相反应所获得的三元材料粒径小、元素分布均匀、结晶度与电化学性能良好。

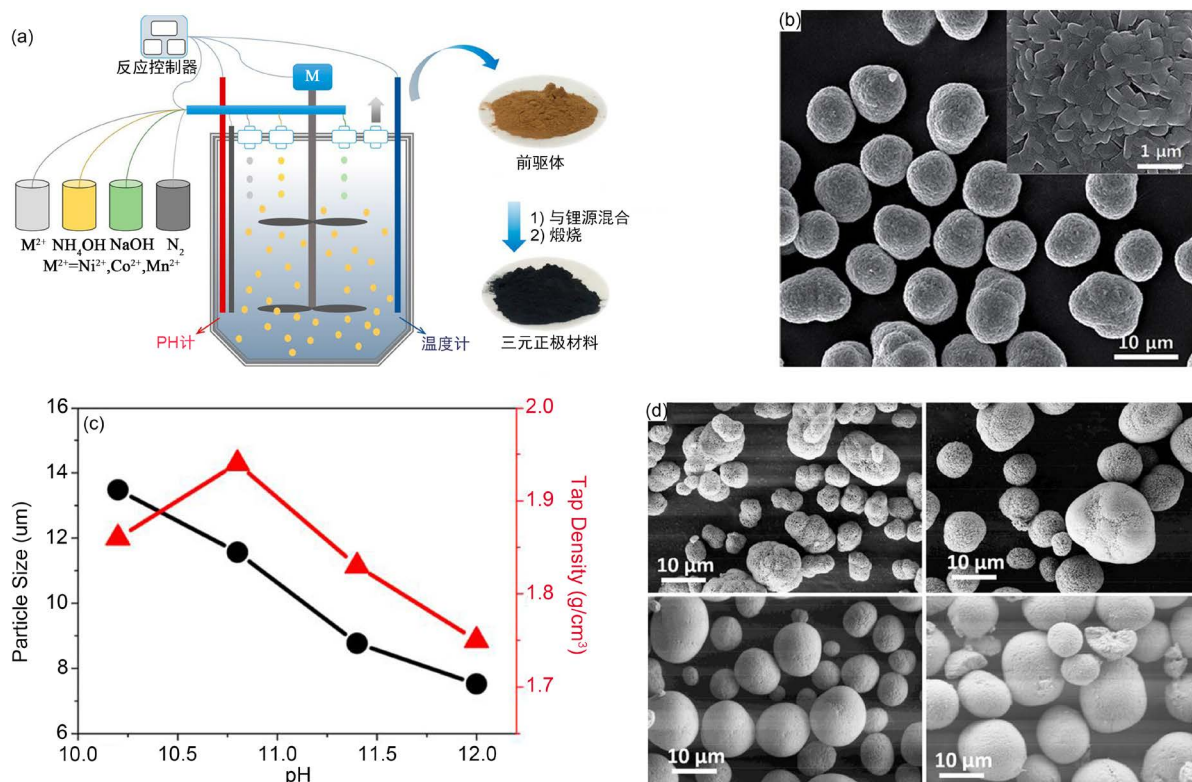


Figure 3. (a) Synthesis procedure of ternary material by co-precipitation method (cited from the literature [26]); (b) SEM of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.025}\text{Mn}_{0.025})\text{O}_2$ prepared by co-precipitation method (cited from the literature [24]); (c) The particle size and tap density of $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ precursor at various PH values (cited from the literature [26]); (d) SEM of $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ precursor at different stirring rates (cited from the literature [26])

图 3. (a) 共沉淀法合成三元材料过程(引自文献[26]); (b) 共沉淀法制备 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.025}\text{Mn}_{0.025})\text{O}_2$ 的 SEM 图(引自文献[24]); (c) $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 前驱体在不同 PH 值下的粉末粒度及振实密度(引自文献[26]); (d) $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 前驱体在不同搅拌速率下的 SEM 图(引自文献[26])

Yoon 等[24]将固定摩尔比的 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 配成溶液加入连续搅拌反应器中,在氮气气氛保护下,使用蠕动泵缓慢加入络合剂 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和沉淀剂 NaOH 。过滤、洗涤、干燥沉淀获得三元前驱体。之后在 700°C 氧气气氛下煅烧 10 h 获得 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.025}\text{Mn}_{0.025})\text{O}_2$,并以相同的方法制备了 LiNiO_2 。合成的粒子形貌均匀(图 3(b))且具有预期的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型 Li 插层结构,同时表现出优良的放电比容量及循环性能。在 0.1 C 倍率下,初始放电容量为 238 mAh/g,略低于 LiNiO_2 的初始放电容量(247.5 mAh/g);但在 100 个循环后, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.025}\text{Mn}_{0.025})\text{O}_2$ 仍具有 85% 的容量保持率,而 LiNiO_2 容量保持率衰减至 74%,可见 Co 与 Mn 的加入,可有效的改善材料的循环稳定性。Qiu 等[25]采用改性的共沉淀法制备了 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$,且样品表现出良好的电化学性能。在 0.2 C 倍率下具有 196 mAh/g 的初始放电容量,同时拥有 86% 的初始库伦效率;1 C 倍率下经过 50 个循环,以 95% 的容量保持率,将容量维持在 162.1 mAh/g。

可以看出,共沉淀法合成出的三元材料电化学性能明显地优于固相反应法,但共沉淀法需严格控制反应条件,尤其是溶液 PH 值、搅拌速率等。Ren 等[26]采用氨水作为络合剂、 NaOH 作为沉淀剂,通过共沉淀法获得了高性能的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粉末。在制备前驱体的过程中,通过控制络合剂及沉淀剂的用量来调节溶液的 PH 值。图 3(c)展现了 $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 前驱体在不同 PH 值下的粉末粒度以及振实密度,当 $\text{PH} = 10.8$ 时,前驱体展现出最佳的粒径以及最高的振实密度。此外,为使溶液中的离子均匀分散以保证反应充分进行,同时也需要对搅拌速率进行准确调控。图 3(d)为不同搅拌速率下的

$\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 前驱体 SEM 图,可以看出当搅拌速率为 1000 转每分钟(rpm)时,前驱体具有最紧实、最光滑的表面,同时也具有最高的振实密度。经过煅烧,得到的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 在 0.1 C 倍率下获得了 205 mAh/g 的初始放电容量;0.5 C 倍率下经过 500 个循环仍具有 96% 的容量保持率;以及在 10 C、20 C 高倍率下具有 157 mAh/g、137 mAh/g 可观的比容量。

虽然共沉淀法的制备体系已经比较成熟,但在倡导绿色环保理念的今天,尤其是这种应用于工业化生产的方法,应尽量减少制备过程中产生的污染物。传统的共沉淀法中使用氨水作为络合剂,而氨水有毒,对人体存在潜在危害,现如今应积极探索绿色环保的络合剂取代氨水。Nam [27]采用绿色环保的柠檬酸作为络合剂,制备了一种元素分布均匀的超细球形 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 粉末。根据测定残余反应液成分以及表征分析,发现当柠檬酸浓度为 0.01 mol/L 时,络合作用最强,可有效的将金属离子沉淀为氢氧化物。合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 为 300~500 nm 二次颗粒结晶形成的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状金属氧化物,同时表现出优良的放电比容量及循环稳定性。0.1 C 倍率下的初始放电容量为 189 mAh/g;经过 50 圈循环后,仍能保持 94% 的容量保持率。另外,也有关于使用乳酸、乳酸钠作为绿色环保络合剂的报道[28] [29]。Xu 等[29]采用乳酸钠作为络合剂,通过共沉淀法成功制备了 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 晶型结构的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$ 粉末。电化学测试表明, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$ 在 0.1 C 倍率下初始放电容量可达 183.4 mAh/g;经 100 次循环后,仍具有 90.1% 的容量保持率;在 5 C 较高倍率下初始放电容量可达 115.6 mAh/g。

可以看出,在液相界面进行反应的共沉淀法合成出的三元材料粒度、形貌、结晶度良好,且具有优异电化学性能。但需要精确控制反应物用量、PH 值、搅拌速率、煅烧温度等,并且需要科研人员在探索绿色环保络合剂方面做出努力。

3.3. 溶胶凝胶法

溶胶凝胶法与共沉淀法相似,同样是在液相中进行反应的一种方法,但溶胶凝胶法相对来说更加简单高效,其制备过程类似于图 4(a)。将 Ni、Co、Mn 金属盐均匀溶解在特定的溶剂当中,通过控制反应条件以及络合剂的作用,使水解、缩合反应充分进行,可以实现原料纳米级别的混合,从而形成稳定的凝胶。再经过干燥、热处理即可获得所需材料[30]。

因此,络合剂的选择与反应条件的控制决定了能否形成稳定的凝胶以及凝胶煅烧后能否保持稳定的结构。Wu 等[31]采用了三种不同的络合剂(柠檬酸、乙醇酸、聚乙烯吡咯烷酮)用来络合 Ni、Co、Mn 的乙酸盐,通过氨水调节 PH 值,在 90°C 下连续搅拌蒸干。干燥、研磨凝胶后,在 450°C 下加热 5 h,以分解有机成分和乙酸盐,再经过 900°C 煅烧 12 h 制备出 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.13}\text{O}_2$ 。实验表明,三种络合剂均可形成凝胶,且煅烧后的样品都符合 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 晶型结构。聚乙烯吡咯烷酮制备的样品粒径最小(200~350 nm);柠檬酸制备的样品表现出最高的初始放电容量,在 0.1 C 倍率下,初始放电容量可达 231 mAh/g;而使用乙醇酸作为络合剂时,所制备的样品表现出最优的循环稳定性,1 C 倍率下经过 100 个循环后仍具有 91.7% 的容量保持率。Lee 等[32]探究了煅烧温度与煅烧气氛对溶胶凝胶法制备三元材料性能的影响。采用柠檬酸作为络合剂,在不同的煅烧温度(800°C~900°C)以及不同的煅烧气氛(氧气、空气)下制备 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 。所制备的样品结晶度良好,都具有 R-3m 空间群,没有任何杂质相;同时可观测到无序大孔结构(如图 4(b)所示),这是由于柠檬酸在加热后转化为挥发性产物所致,这种结构有利于电解质的进入。电化学测试表明,当煅烧温度为 850°C,且在氧气气氛中时, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 具有最佳的倍率性能及循环稳定性。如图 4(c)所示,1 C 倍率下,首次放电容量可达 143 mAh/g,100 个循环后容量保持率为 87%。

不可否认的是通过选取合适的络合剂以及精确控制实验条件,溶胶凝胶法可以制备出结构均匀、尺寸小、纯度高、电化学性能优良的三元材料。但由于溶胶凝胶法制备过程中需要大量的络合剂,对环境污染较大,限制了其商业化应用,因此科研人员一直在探索新型的绿色环保络合剂来减少制备过程中产生的污染物。

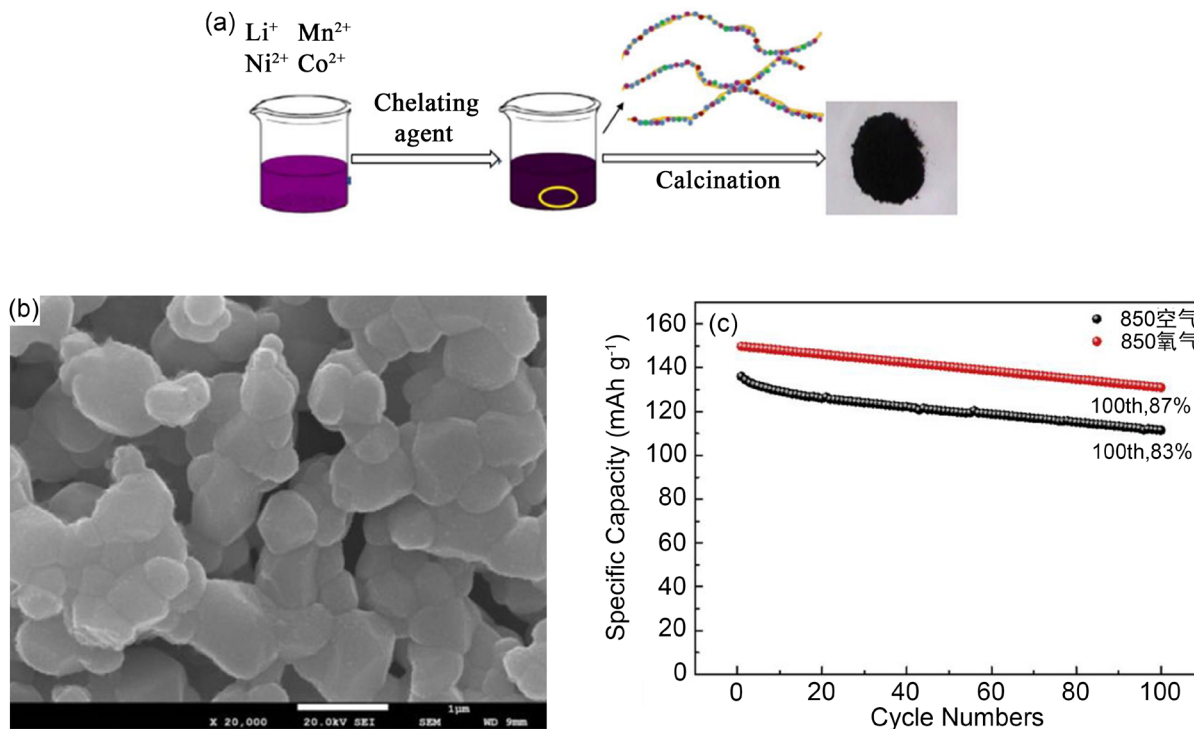


Figure 4. (a) Synthesis procedure of ternary material by sol-gel method (cited from the literature [31]); (b) SEM of pore structure of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ prepared by sol-gel method (cited from the literature [32]); (c) Cycle performance of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ in the atmosphere of air and oxygen calcination at 850°C (cited from the literature [32])

图 4. (a) 溶胶凝胶法制备三元材料的过程(引自文献[31]); (b) 溶胶凝胶法制备的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 的孔状结构 SEM 图(引自文献[32]); (c) 在 850°C 下, 空气与氧气煅烧气氛下 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 的循环稳定性(引自文献[32])

3.4. 喷雾热解法

喷雾热解法制备三元材料通常是先使用超声波雾化器将金属离子溶液进行雾化, 再经由氧气作为载流体将雾滴输送至高温发生器中, 在高温的作用下使得金属溶液蒸发分解、均匀混合并与氧气充分反应, 随后因过饱和而析出三元前驱体固相粉末, 再经过高温煅烧获得三元材料。

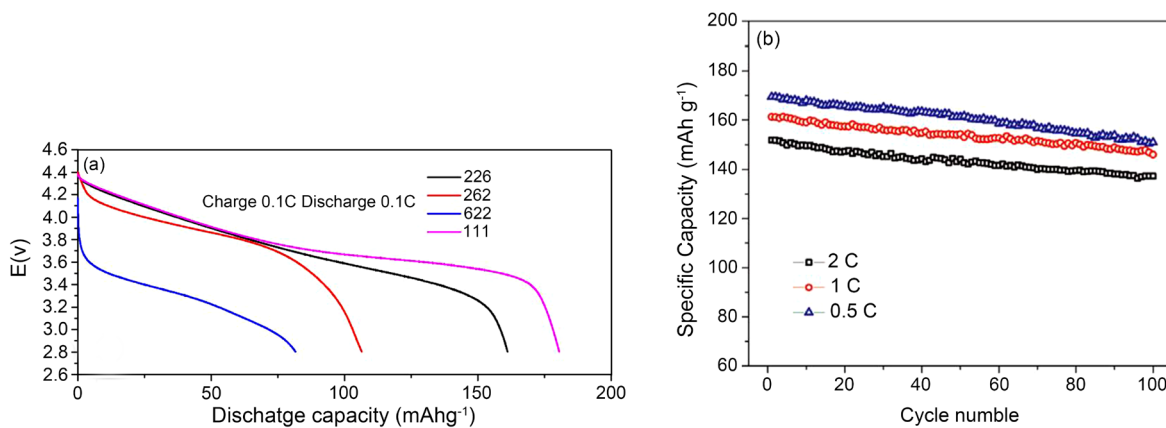


Figure 5. (a) Initial discharge capacity of NMC226, NMC262, NMC622 and NMC111 at 0.1 C (cited from the literature [33]); (b) Cycle performance of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ at different rate (cited from the literature [34])

图 5. (a) NMC226、NMC262、NMC622、NMC111 在 0.1 倍率下的初始放电容量(引自文献[33]); (b) $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 在不同倍率下的循环性能(引自文献[34])

Pişkin 等[33]采用喷雾热解法制备了不同比例的 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y})\text{O}_2$ (NMC111、NMC226、NMC622、NMC262), 样品的平均晶粒尺寸维持在 0.2~0.6 μm 之间, 并且发现通过改变喷雾热解法工艺参数可以很容易实现对颗粒大小和形状的控制。如图 5(a)所示, NMC111 样品展现了最高的 180.5 mAh/g 初始放电容量以及最佳的循环性能(31 圈循环后 85.8%的容量保持率)。Li 等[34]同样采用喷雾热解法制备了 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 。前驱体粉末的粒径在 0.5~2.0 μm 范围内, 经过煅烧的前驱体显示出低程度的阳离子混排。同时表现出优良的倍率循环性能, 如图 5(b)所示, 0.5 C、1 C、2 C 倍率下, 经过 100 次循环, 保持着 151、146.1、137.3 mAh/g 的比容量, 分别对应着 89%、90.8%、90.5%的容量保持率。

这种喷雾热解法制备的三元材料粒径小、分散性好, 且制备过程快速高效、自动化程度高, 在三元材料的工业化生产方面显示出很大潜力。但喷雾热解法对设备和操作要求较高, 需严格控制各个步骤的工艺参数, 例如: 金属溶液浓度、喷嘴液滴大小、气氛、温度等。

3.5. 模板法

模板法一般是选取具有纳米结构、形状易于控制、价廉易得的无机前驱体或者有机物(碳、蛋白质等)作为模板, 通过对模板的调控可以间接地实现对三元材料尺寸、形貌与比表面积的掌控, 从而提高其电化学性能[35]。

Yang 等[36]以葡萄糖为原料制备出碳模板球, 在液相中与 Ni、Co、Mn 金属离子混合, 使其均匀吸附在碳球表面。在 800 $^{\circ}\text{C}$ 的空气气氛下煅烧 5 h 后除去碳模板球, 获得空心形貌的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 粉末。 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 空心球尺寸规整, 平均外径 300 nm、壁厚 50 nm; 同时发现, 由于碳球的分解, 在空心球表面形成了细小的气孔。在 0.2 C 倍率下, 首次循环提供了 175.4 mAh/g 的初始放电容量。模板法对于模板的选择多种多样, 一些 Mn 的氧化物也可作为三元材料原位生长的模板, 例如: MnO_2 、 $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ 等[37] [38]。Li 等[39]采用低成本、生态友好的冰作为模板合成出了 $\text{Li}(\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6})\text{O}_2$ 微球, 通过共沉淀与冷冻干燥处理, 制备出形态均匀、孔道丰富、电化学性能良好的纳米微球。

4. 三元正极材料的改性研究

尽管三元材料的电化学性能明显地优于只含 Ni、Co、Mn 单一组分的正极材料, 但其自身仍存在一些不足, 比如: 阳离子混排度高、表面锂化物含量过高、高压下循环稳定性差等, 目前主要通过离子掺杂与表面包覆的改性手段来改善这些问题。

4.1. 离子掺杂

离子掺杂的种类繁多, 如: Fe、Mg、Al、Cr、Mo、V、Zr、F 等[40] [41] [42]。通过向三元材料中掺入一些离子半径较大的元素可有效的抑制 Ni、Li 混排, 进而改善三元材料比容量及循环性能。

Mi 等[43]采用铁作为掺杂元素, 通过共沉淀法合成出了 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.35}\text{Co}_{0.3-x}\text{Mn}_{0.35}\text{Fe}_x)\text{O}_2$ 。实验表明, Fe 的掺入不会破坏层状结构, 同时可以降低 Ni、Li 混排。电化学测试表明, 当 Fe 的掺入量 $x = 0.03$ 时, 可显著地提高材料的比容量。在 0.1 C 倍率下, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.35}\text{Co}_{0.27}\text{Mn}_{0.35}\text{Fe}_{0.03})\text{O}_2$ 的平均放电比容量可达 199.6 mAh/g。此外, 钒被认为是一种很合适的掺杂元素, Lu 等[44]采用 VOC_2O_4 作为掺杂剂, 通过固相反应法制备出了 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.52-x/3}\text{Co}_{0.08-x/3}\text{Ni}_{0.2-x/3}\text{V}_x\text{O}_2$ 。当 V 的掺杂量 $x = 0.015$ 时, 在 0.1 C 倍率下, 首次放电容量可达 253 mAh/g。除了 V 离子半径较大可以抑制了 Ni、Li 混排之外, V 还具有+4、+5 的化学价态, 两种价态间的快速转换提高了电导率。

4.2. 表面包覆

由于正极材料是直接暴露在电解液当中的, 随着 Li^+ 持续地嵌入脱出, 电极材料会不断受到电解液的

腐蚀作用, 逐渐在三元材料表面生成一层锂化物, 严重影响其电化学性能。为解决锂化物含量过高的问题, 尝试对三元材料进行表面包覆。

三元材料的表面包覆, 可以通过直接将包覆物覆盖在其表面的方式实现。Li 等[42]采用简便的湿化学方法直接将锆包覆在 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 表面。X 射线能谱分析(EDS)图(图 6(a))及透射电镜(TEM)图(图 6(b))表明, 一部分 Zr 元素均匀的分布在晶格之中, 另一部分 Zr 留在材料表面, 形成一层均匀涂膜。Zr 在晶格内部与表面的双重作用, 不仅降低了 Ni、Li 混排, 稳定了晶格; 同时减少了 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 与电解液的接触, 抑制了界面反应。使其在 1 C 倍率下, 经过 100 次循环, 仍具有 92% 的容量保持率, 高于未包覆材料 75% 的容量保持率; 即使在 10 C 高倍率下, 也可以提供 107 mAh/g 的放电容量, 远高于未包覆材料 28 mAh/g 的放电容量。此外, SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZnO 、 ZrO_2 等[45]-[51]也被报道可以作为三元材料表面包覆物, 表 2 总结了不同包覆物的三元材料电化学性能。

另外, 还可以通过去除剂来除去三元材料表面的锂化物, 从而生成稳定的包覆物。Liu 等[52]以硅酸(H_2SiO_3)作为去除剂来除去 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 表面的锂化物, 并在其表面生成了一层连续坚固的 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 层。当 H_2SiO_3 浓度为 1.0wt% 时, 制备的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 在 0.1 C 倍率下表现出 213.9 mAh/g 的初始放电容量; 10 C 高倍率下, 初始放电容量可达 121.6 mAh/g。Jo 等[52]采用磷酸(H_3PO_4)作为去除剂, 在 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$ 表面成功包覆了一层小于 10 nm 的 Li_3PO_4 光滑纳米层。 H_3PO_4 的包覆显著改善了 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$ 的循环稳定性, 当其浓度为 1.0 wt% 时, 1 C 倍率下, 初始放电容量可达 167 mAh/g, 且 1000 次循环后, 仍具有 95.6% 的容量保持率(如图 6(c)所示)。

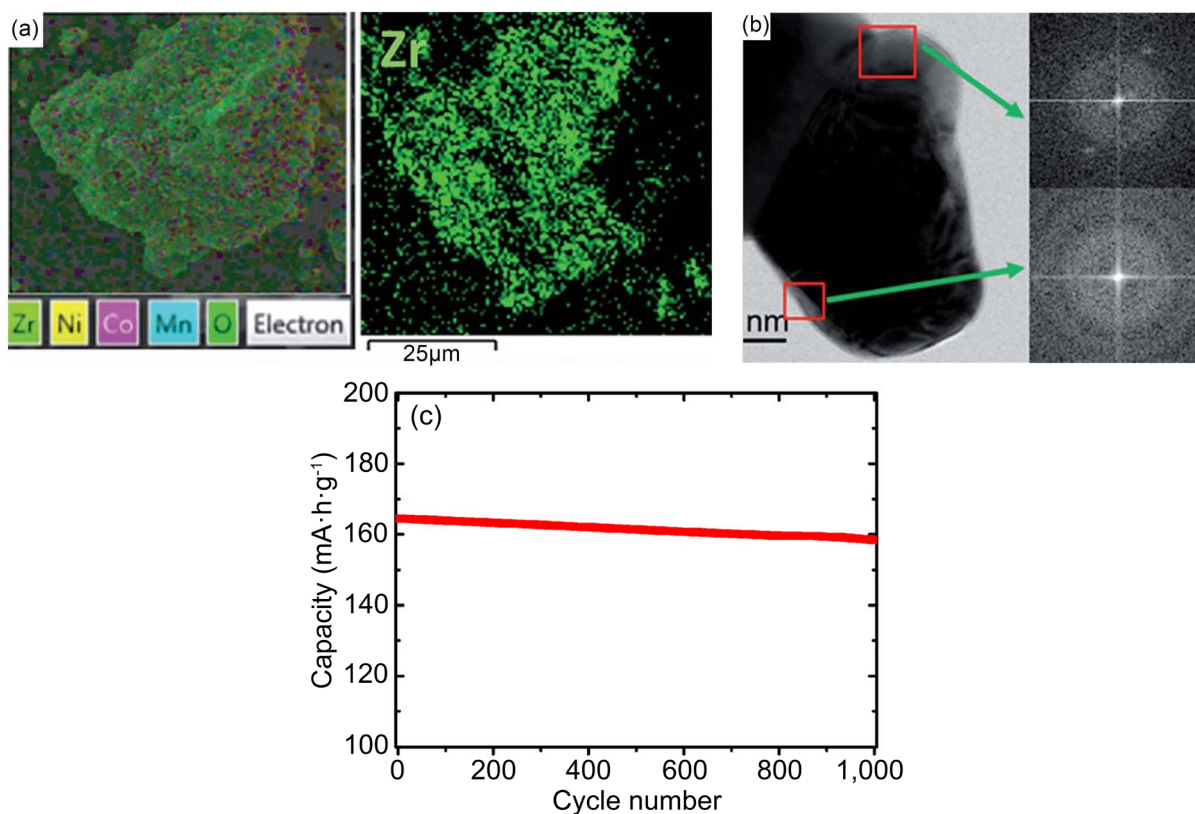


Figure 6. (a) EDS and (b) TEM of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ coated by Zr (cited from the literature [42]); (c) Cycle stability of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$ coated with Li_3PO_4 at 1 C (cited from the literature [52])

图 6. Zr 包覆 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的(a) EDS 图及(b) TEM 图(引自文献[42]); (c) Li_3PO_4 包覆的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$ 在 1 C 倍率下的循环稳定性(引自文献[52])

Table 2. Electrochemical properties of ternary material with different coatings
表 2. 不同包覆物的三元材料电化学性能

三元材料	包覆物	实验	初始放电容量	循环性能	参考文献
NCM622	TiO ₂	1.共沉淀法制备NCM622 2.通过原子层沉积技术为其包覆厚度~5 nm的TiO ₂ 层	0.1 C倍率下, 187.7 mAh/g	1 C倍率下, 经过100个循环, 具有85.9%的容量保持率	[45]
NCM622	Al ₂ O ₃	通过简单的液相包覆方法在成品NCM622表面包覆Al ₂ O ₃	0.1 C倍率下, 180.2 mAh/g	1 C倍率下, 经过100个循环, 具有95.2%的容量保持率	[46]
NCM622	SiO ₂	采用湿化学方法在成品NCM622表面包覆了厚度<10 nm的SiO ₂ 层	0.1 C倍率下, 175.7 mAh/g	0.5 C倍率下, 经过50个循环, 具有97%的容量保持率	[51]
NCM811	Zr	通过湿化学法直接将Zr包覆在NCM811表面	0.1 C倍率下, 201 mAh/g	1 C倍率下, 经过100个循环, 具有92%的容量保持率	[42]
NCM523	ZrO ₂	1.共沉淀法制备NCM523 2.通过原子层沉积技术为其包覆~1 nm的ZrO ₂ 层	0.1 C倍率下, 216.5 mAh/g	5 C倍率下, 经过60个循环, 具有88.1%的容量保持率	[48]
NCM523	ZnO	1.共沉淀法制备NCM523 2.通过原子层沉积技术为其包覆约8层原子层的ZnO	0.1 C倍率下, 238.1 mAh/g	2 C倍率下, 经过60个循环, 具有91.5%的容量保持率	[49]
NCM111	石墨烯	1.溶胶凝胶法制备NCM111 2.通过热还原氧化石墨烯与NCM111的超声混合物制备石墨烯包覆的NCM111	0.2 C倍率下, 223.9 mAh/g	经过50个循环, 保持198.5 mAh/g的容量	[50]
NCM622	MOF衍生物	通过机械化学和热处理在NCM622表面包覆了5~7 nm厚的NH ₂ -MIL-53涂层	0.2 C倍率下, 214.6 mAh/g	1 C倍率下, 经过100个循环, 具有92.7%的容量保持率	[47]

5. 总结

锂离子电池性能关键在于正极材料, 而镍酸锂、钴酸锂、锰酸锂这类只含单一金属元素的正极材料逐渐不能满足人们对高性能锂离子电池的追求。三元正极材料的出现, 协同了 Ni、Co、Mn 三种元素各自的优点, 显著提升了电极材料的比容量、循环性及倍率性能。且三元材料的制备方法多样, 例如: 固相反应法、共沉淀法、溶胶凝胶法、喷雾热解法、模板法等。但这些制备方法仍需进一步改进, 比如提高制备效率、降低成本、减少污染等。此外, 三元材料本身也存在一些不足, 例如 Ni、Li 混排严重, 表面锂化物含量过高、高压性能差等。

三元材料被认为是传统正极材料的优良替代品, 满足现如今 3C 市场以及动力市场对锂离子电池性能提出的新要求。因此, 我们仍需继续探究其结构与反应机理; 改善现有合成方法, 探索系统化及工业化的制备技术; 优化元素掺杂、表面包覆等改性手段, 努力克服三元材料本身的不足。让这一 21 世纪新兴的电极材料发挥其巨大潜力。

基金项目

本工作感谢中国国家自然科学基金会(项目编号: No.21373074, No.61675061)。

参考文献

- [1] Armand, M. (1980) *Materials for Advanced Batteries*. Plenum Press, New York.
- [2] Ebner, W., Fouchard, D. and Xie, L. (1994) The LiNiO₂/Carbon Lithium-Ion Battery. *Solid State Ionics Diffusion & Reactions*, **69**, 238-256. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90413-8](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90413-8)

- [3] Mizushima, K., Jones, P.C., Wiseman, P.J., *et al.* (1980) Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$): A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density. *Materials Research Bulletin*, **15**, 783-789. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90012-4](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90012-4)
- [4] Davidson, I.J., McMillan, R.S., Murray, J.J., *et al.* (1995) Lithium-Ion Cell Based on Orthorhombic LiMnO_2 . *Journal of Power Sources*, **54**, 232-235. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(94\)02074-D](https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)02074-D)
- [5] 马臻, 吕迎春, 李泓. 锂离子电池基础科学问题(VII): 正极材料[J]. 储能科学与技术, 2014, 3(1): 53-65.
- [6] Tsutomu, O. and Yoshinari, M. (2001) Layered Lithium Insertion Material of $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$: A Possible Alternative to LiCoO_2 for Advanced Lithium-Ion Batteries. *Chemistry Letters*, **30**, 744-745. <https://doi.org/10.1246/cl.2001.744>
- [7] Ying, J., Jiang, C. and Wan, C. (2004) Preparation and Characterization of High-Density Spherical LiCoO_2 Cathode Material for Lithium Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, **129**, 264-269. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.10.007>
- [8] Yang, H.X., Dong, Q.F., Hu, X.H., *et al.* (1999) Preparation and Characterization of LiNiO_2 Synthesized from $\text{Ni}(\text{OH})_2$ and $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Power Sources*, **79**, 256-261. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00158-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00158-5)
- [9] Han, C.H., Kim, J.H., Paeng, S.H., *et al.* (2009) Electrochemical Characteristics of LiNiO_2 Films Prepared for Charge Storable Electrode Application. *Thin Solid Films*, **517**, 4215-4217. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.02.046>
- [10] Liu, Q., Mao, D., Chang, C., *et al.* (2007) Phase Conversion and Morphology Evolution during Hydrothermal Preparation of Orthorhombic LiMnO_2 Nanorods for Lithium Ion Battery Application. *Journal of Power Sources*, **173**, 538-544. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.03.077>
- [11] 唐仲丰. 锂离子电池高镍三元正极材料的合成、表征与改性研究[D]: [博士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2018.
- [12] 俞会根. 北京汽车新能源汽车有限公司电驱动工程部. 三元正极材料 $\text{Li}[\text{Ni-Co-Mn}]\text{O}_2$ 的研究进展[J]. 电源技术, 2014, 38(9): 1749-1752.
- [13] Liu, Z., Yu, A. and Lee, J.Y. (1999) Synthesis and Characterization of $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ as the Cathode Materials of Secondary Lithium Batteries. *Journal of Power Sources*, **81-82**, 416-419. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00221-9](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00221-9)
- [14] Tsutomu, O. and Yoshinari, M. (2001) Novel Lithium Insertion Material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for Advanced Lithium-Ion Batteries. *Chemistry Letters*, **30**, 642-643. <https://doi.org/10.1246/cl.2001.642>
- [15] Kosova, N.V., Devyatkina, E.T. and Kaichev, V.V. (2007) $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($x=y=0.1, 0.2, 0.33$) Cathode Materials Prepared Using Mechanical Activation: Structure, State of Ions, and Electrochemical Performance. *Inorganic Materials*, **43**, 185-193. <https://doi.org/10.1134/S0020168507020161>
- [16] 董生德, 周园, 海春喜. 锂离子电池镍钴锰三元正极材料研究进展[J]. 电池, 2018, 48(4): 280-283.
- [17] Hayner, C.M., Zhao, X. and Kung, H.H. (2012) Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, **3**, 445-471. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-062011-081024>
- [18] Chakraborty, A., Kunnikuruvan, S., Dixit, M., *et al.* (2020) Review of Computational Studies of NCM Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *Israel Journal of Chemistry*, **60**, 1-14. <https://doi.org/10.1002/ijch.201900116>
- [19] Hou, P., Yin, J., Ding, M., *et al.* (2017) Surface/Interfacial Structure and Chemistry of High-Energy Nickel-Rich Layered Oxide Cathodes: Advances and Perspectives. *Small*, **13**, Article ID: 1701802. <https://doi.org/10.1002/sml.201701802>
- [20] Ryu, H.H., Park, K.J., Yoon, C.S., *et al.* (2018) Capacity Fading of Ni-Rich $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}]\text{O}_2$ ($0.6 \leq x \leq 0.95$) Cathodes for High-Energy-Density Lithium-Ion Batteries: Bulk or Surface Degradation? *Chemistry of Materials*, **30**, 1155-1163. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b05269>
- [21] Longo, R.C., Kong, F., Liang, C., *et al.* (2016) Transition Metal Ordering Optimization for High-Reversible Capacity Positive Electrode Materials in the Li-Ni-Co-Mn Pseudoquaternary System. *Journal of Physical Chemistry C*, **120**, 8540-8549. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b02240>
- [22] Liu, J., Qiu, W., Yu, L., *et al.* (2008) Synthesis and Electrochemical Characterization of Layered $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ Cathode Materials by Low-Temperature Solid-State Reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, **449**, 326-330. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.01.149>
- [23] Tan, L. and Liu, H. (2010) High Rate Charge-Discharge Properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Synthesized via a Low Temperature Solid-State Method. *Solid State Ionics*, **181**, 1530-1533. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.08.016>
- [24] Yoon, C.S., Ryu, H.H., Park, G.T., *et al.* (2018) Extracting Maximum Capacity from Ni-Rich $\text{Li}[\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.025}\text{Mn}_{0.025}]\text{O}_2$ Cathodes for High-Energy-Density Lithium-Ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, **6**, 4126-4132. <https://doi.org/10.1039/C7TA11346C>
- [25] Qiu, H., Wang, Y. and Ye, S. (2018) Rationally-Directed Synthesis and Characterization of Nickel-Rich Cathode Material for Lithium Ion Battery. *Energy Technology*, **6**, 2419-2428. <https://doi.org/10.1002/ente.201800415>
- [26] Ren, D., Shen, Y., Yang, Y., *et al.* (2017) Systematic Optimization of Battery Materials: Key Parameter Optimization

- for the Scalable Synthesis of Uniform, High-Energy, and High Stability $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **9**, 35811-35819. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b10155>
- [27] Nam, K.M., Kim, H.J., Kang, D.H., *et al.* (2015) Ammonia-Free Coprecipitation Synthesis of a Ni-Co-Mn Hydroxide Precursor for High-Performance Battery Cathode Materials. *Green Chemistry*, **17**, 1127-1135. <https://doi.org/10.1039/C4GC01898B>
- [28] Zhou, F., Xu, L. and Kong, J. (2017) Co-Precipitation Synthesis of Precursor with Lactic Acid Acting as Chelating Agent and the Electrochemical Properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ Cathode Materials for Lithium-Ion Battery. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **22**, 943-952. <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3837-3>
- [29] Xu, L., Zhou, F., Kong, J., *et al.* (2017) Synthesis of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$ with Sodium DL-Lactate as an Eco-Friendly Chelating Agent and Its Electrochemical Performances for Lithium-Ion Batteries. *Ionics*, **24**, 2261-2273. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2363-8>
- [30] 陈鹏, 肖冠, 廖世军. 具有不同组成的镍钴锰三元材料的最新研究进展[J]. 化工进展, 2016, 35(1): 166-174.
- [31] Wu, Q., Zhao, L. and Wu, J. (2017) Effects of Chelating Agents on the Performance of $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ as Cathode Material for Li-Ion Battery Prepared by Sol-Gel Method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **82**, 335-343. <https://doi.org/10.1007/s10971-017-4338-7>
- [32] Lee, S.W., Kim, H., Kim, M.S., *et al.* (2016) 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. *Journal of Power Sources*, **315**, 261-268. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.03.020>
- [33] Pişkin, B. and Aydinol, M.K. (2016) Development and Characterization of Layered $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y})\text{O}_2$ Cathode Materials for Lithium Ion Batteries. *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**, 9852-9859. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.127>
- [34] Li, T., Li, X., Wang, Z., *et al.* (2015) 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. *Materials Letters*, **159**, 39-42. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.06.075>
- [35] 邹邦坤, 丁楚雄, 陈春华. 锂离子电池三元正极材料的研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2014, 44(7): 1104-1115.
- [36] Yang, C., Huang, J., Huang, L., *et al.* (2013) 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. *Journal of Power Sources*, **226**, 219-222. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.10.089>
- [37] Xiong, W., Jiang, Y., Yang, Z., *et al.* (2014) High-Performance Hierarchical $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ Microspheres Synthesized via a Facile Template-Sacrificial Route. *Journal of Alloys and Compounds*, **589**, 615-621. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.12.047>
- [38] Li, J., Xiong, S., Liu, Y., *et al.* (2013) Uniform $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Hollow Microspheres: Designed Synthesis, Topotactical Structural Transformation and Their Enhanced Electrochemical Performance. *Nano Energy*, **2**, 1249-1260. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2013.06.003>
- [39] Li, Y., Wu, C., Bai, Y., *et al.* (2016) Hierarchical Mesoporous Lithium-Rich $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ Cathode Material Synthesized via Ice Templating for Lithium-Ion Battery. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 18832-18840. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b04687>
- [40] Zang, Y., Ding, C.-X., Wang, X.-C., *et al.* (2015) Molybdenum-Doped Lithium-Rich Layered-Structured Cathode Material $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ with High Specific Capacity and Improved Rate Performance. *Electrochimica Acta*, **168**, 234-239. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.223>
- [41] Liu, D., Fan, X., Li, Z., *et al.* (2019) A Cation/Anion Co-Doped $\text{Li}_{1.12}\text{Na}_{0.08}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{1.95}\text{F}_{0.05}$ Cathode for Lithium Ion Batteries. *Nano Energy*, **58**, 786-796. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.01.080>
- [42] Li, X., Zhang, K., Wang, M., *et al.* (2018) Dual Functions of Zirconium Modification on Improving the Electrochemical Performance of Ni-Rich $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$. *Sustainable Energy & Fuels*, **2**, 413-421. <https://doi.org/10.1039/C7SE00513J>
- [43] Mi, C., Han, E., Li, L., *et al.* (2018) Effect of Iron Doping on $\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.30}\text{Mn}_{0.35}\text{O}_2$. *Solid State Ionics*, **325**, 24-29. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.07.022>
- [44] Lu, C., Yang, S., Wu, H., *et al.* (2016) 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. *Electrochimica Acta*, **209**, 448-455. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.119>
- [45] Qin, C., Cao, J., Chen, J., *et al.* (2016) Improvement of Electrochemical Performance of Nickel Rich $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ Cathode Active Material by Ultrathin TiO_2 Coating. *Dalton Trans*, **45**, 9669-9675. <https://doi.org/10.1039/C6DT01764A>
- [46] Mao, L., Ai, L., Li, S., *et al.* (2018) Improved Electrochemical Properties of Nickel Rich $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ Cathode

Materials by Al₂O₃ Coating. <https://doi.org/10.1063/1.5029766>

- [47] Li, S., Fu, X., Zhou, J., *et al.* (2016) An Effective Approach to Improve the Electrochemical Performance of Li-Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ Cathode by an MOF-Derived Coating. *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 5823-5827. <https://doi.org/10.1039/C5TA10773C>
- [48] Kong, J.Z., Wang, S.S., Tai, G.A., *et al.* (2016) Enhanced Electrochemical Performance of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ Cathode Material by Ultrathin ZrO₂ Coating. *Journal of Alloys and Compounds*, **657**, 593-600. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.187>
- [49] Kong, J.Z., Ren, C., Tai, G.A., *et al.* (2014) Ultrathin ZnO Coating for Improved Electrochemical Performance of Li-Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ Cathode Material. *Journal of Power Sources*, **266**, 433-439. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.027>
- [50] He, J.R., Chen, Y.F., Li, P.J., *et al.* (2014) Synthesis and Electrochemical Properties of Graphene-Modified Li-Co_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ Cathodes for Lithium Ion Batteries. *RSC Advances*, **4**, 2568-2572. <https://doi.org/10.1039/C3RA45115A>
- [51] Cho, W., Kim, S.M., Song, J.H., *et al.* (2015) Improved Electrochemical and Thermal Properties of Nickel Rich Li-Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ Cathode Materials by SiO₂ Coating. *Journal of Power Sources*, **282**, 45-50. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.128>
- [52] Liu, S., Wu, H., Huang, L., *et al.* (2016) Synthesis of Li₂Si₂O₅-Coated LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ Cathode Materials with Enhanced High-Voltage Electrochemical Properties for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Alloys & Compounds*, **674**, 447-454. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.060>