$LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$ 正极材料的制备与电化学性能*

朱余银[1]，　李　晶[2]

（1. 西南科技大学 环境与资源学院，四川 绵阳 621010；　2. 西南科技大学 材料科学与工程学院，四川 绵阳 621010）

摘　要：　$LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$ 正极材料作为最有商业化前途的锂离子电池正极材料，近年来成为研究者关注的焦点。但目前针对该材料合成工艺的研究还较少。对 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Mn_{0.05}O_2$ 开展了不同的烧结工艺研究，并对制备出的正极材料进行了表征和性能测试。研究发现在 0.1*C*（电池容量额定值）倍率下充放电比容量为 200 mA·h·g^{-1}左右，在 1*C* 倍率循环 100 次下，480 ℃@3 h + 780 ℃@5 h 和 500 ℃@5 h + 780 ℃@10 h 两种烧结工艺下容量保持率分别为 94%和 86%，说明用这两种工艺制备的正极材料的综合性能最优。

关键词：　三元正极材料；　烧结工艺；　电化学性能；　锂离子电池

中图分类号：　TQ152　　**文献标志码：**　A　　**doi:**10.11884/HPLPB201931.180352

Preparation and electrochemical performances of ternary $LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$ cathode material

Zhu Yuyin[1],　Li Jing[2]

(1. *School of Environment and Resources*, *Southwest University of Science and Technology*, *Mianyang* 621010, *China*;
2. *School of Material Science and Engineering*, *Southwest University of Science and Technology*, *Mianyang* 621010, *China*)

Abstract:　As the most promising commercial lithium-ion battery, the $LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$ cathode have become the focus of researchers in recent years. However, there are less researches on the synthetic process of this material. This paper discusses various sintering processes of $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Mn_{0.05}O_2$, and the characterization and electrochemical performances testing of the prepared cathode materials. The research shows that the material has higher specific capacity (about 200 mA·h·g^{-1}) at 0.1*C* (*C* is battery capacity rating value) charging-discharging rate. At 1*C* and 100 times of charging-discharging, the capacity retention ratios of 480 ℃@3 h + 780 ℃@5 h and 500 ℃@5 h + 780 ℃@10 h sintering processes are 94% and 86%, respectively, which illustrates the synthetical properties of the cathode materials prepared by these two processes are optimal.

Key words:　ternary cathode material;　sintering process;　electrochemical performance;　lithium-ion battery

PACS:　82.47.Aa;　81.05.Zx;　81.20.-n

锂离子电池(LIB)是目前发展速度最快的化学储能电源，被广泛应用于航空航天、节能环保、信息技术以及新能源汽车等战略性新兴产业[1-4]。锂离子电池性能主要取决于电池的电极材料和电解质材料性能[5-6]，其中正极材料是锂离子电池最为关键的材料，其性能好坏直接影响电池的各项性能，是锂离子电池材料研究领域的焦点和热点[1,7-8]。目前，常见的正极材料有 $LiCoO_2$[9-12]，$LiNiO_2$[13-14]，$LiMn_2O_4$[15]，$LiFePO_4$[16-18]，$Li_3V_2(PO_4)_3$[19-20]等。然而，这些传统正极材料较低的比容量已经不能满足人们对二次电池日益增长的高比能量和高比功率的需求[12]。

含有 3 种过渡金属元素的三元材料作为最有商业化前途的锂离子电池正极材料，近年来受到了研究者和工业界广泛关注，有望成为动力电池的主要正极活性物质[8]。目前关于高镍三元正极材料 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Mn_{0.05}O_2$

* **收稿日期：**2018-12-24；　**修订日期：**2019-03-11
基金项目：国家高技术发展计划项目(2013AA0509)；西南科技大学博士基金项目(18zx712201)；西南科技大学学科建设软科学研究项目(18sxb08501)
作者简介：朱余银(1977－)，男，博士，讲师，主要从事矿物材料研究；jsjyzyy@126.com。
通信作者：李　晶(1975－)，男，博士，教授，主要从事锂离子电池与超级电容器研究；xy13787103391@126.com。

烧结工艺的研究较少。本实验设置 480 ℃和 500 ℃两种预烧温度、780 ℃和 800 ℃两种煅烧温度，分别设置 3 h+5 h(预烧时间)和 5 h+10 h(煅烧时间)两种烧结时间，并将两种烧结时间进行搭配烧结得到 8 种正极材料。对制备的 8 种正极材料进行表征和电化学性能测试，得到了在两种烧结时间下综合性能最优的正极材料。

1 实验过程

1.1 $(Ni_{0.8}Co_{0.15}Mn_{0.05})(OH)_2$ 前驱体的制备

前人制备高镍系正极材料的前驱体基本都是采用一步合成法，即前驱体中包含了 Ni，Co，Mn 3 种金属元素。本实验所用前驱体分两步制备：首先是合成仅含 Ni 和 Co 的前驱体，然后再通过控制 pH 值将 Mn 通过共沉淀的方式包覆在含 Ni 和 Co 的前驱体上，从而形成多孔的球形前驱体。

1.2 高镍三元正极材料 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Mn_{0.05}O_2$ 的制备

将$(Ni_{0.8}Co_{0.15}Mn_{0.05})(OH)_2$ 前驱体与 $LiOH\cdot H_2O$ 粉末按照金属物质的量之比 1∶1.05 的比例混合，并研磨至 200 目，然后置于瓷舟中放入管式炉的升温区进行烧结，在纯氧的气氛下，设置气流量为 250 mL/min，预烧过程的升温速率为 4 ℃/min，煅烧过程升温速率为 5 ℃/min。烧结工艺见表 1。

表 1 正极材料 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Mn_{0.05}O_2$ 的烧结工艺

Table 1 Sintering process of cathode material $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Mn_{0.05}O_2$

No	presintering temperature/℃	presintering time/h	calcination temperature/℃	calcination time/h	remarks
1	20→480(120 min)	3	480→780 (60 min)	5	cooling
2	20→480(120 min)	5	480→780(60 min)	10	cooling
3	20→480(120 min)	3	480→800(64 min)	5	cooling
4	20→480(120 min)	5	480→800(64 min)	10	cooling
5	20→500(124 min)	3	500→780(56 min)	5	cooling
6	20→500(124 min)	5	500→780(56 min)	10	cooling
7	20→500(124 min)	3	500→800(60 min)	5	cooling
8	20→500(124 min)	5	500→800(60 min)	10	cooling

待管式炉降至室温后，将瓷舟内烧好的正极材料装入样品袋内，抽真空塑封后放入氩气手套箱内保存备用。称取 0.8 g 正极活性物质($LiNi_{0.8}Co_{0.15}Mn_{0.05}O_2$)，0.1 g 粘接剂(PVDF(聚偏氟乙烯))和 0.1 g 导电剂(乙炔黑)放入玻璃样品瓶中，以三者实际总质量的 2.55 倍加入 NMP(氮甲基吡咯烷酮)，最后放入干净的磁力搅拌子内，置于磁力搅拌器上，以 1500 r/min 的转速高速搅拌 12 h 以上，得到搅拌好的电极材料。

1.3 材料的物理性能测试

采用 Leica Cambridge LTD 公司生产的 S440 立体扫描电子显微镜(SEM)对制备的 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Mn_{0.05}O_2$ 样品的形貌、粒径大小等进行观察。使用日本理学公司生产的 DX-1000 型 X 射线衍射分析仪(XRD)对样品的晶型结构进行分析。

1.4 扣式电池的组装

将裁剪好的铝箔平铺在用酒精棉擦拭过的干净玻璃片上，并去除铝箔下方的气泡，然后将适量的浆料均匀地涂覆在铝箔一侧。将涂覆完毕的铝箔放入真空干燥箱中，真空 120 ℃干燥 12 h；取出干燥好的铝箔，用直径为 16 mm 的冲片机将铝箔冲成圆片，用十万分之一电子天平称重，选取质量适中的极片备用。取出隔膜，利用直径为 18 mm 的冲片机将其冲成圆片，装入培养皿中备用。以金属锂片作为负极，NCM 作为正极组装扣式电池。

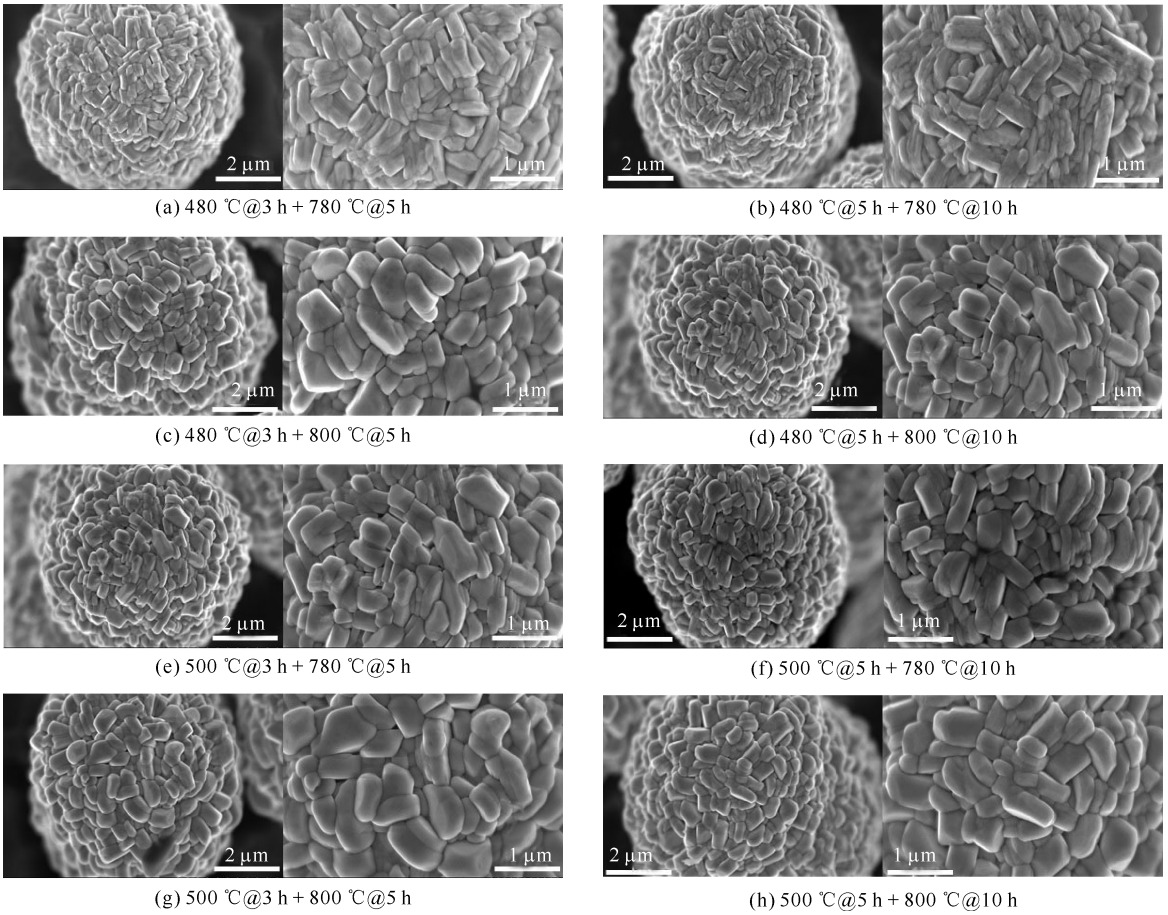
1.5 电池性能测试

电池主要通过其首次充放电效率、循环性能和倍率性能等参数来衡量其性能的好坏。在本实验中，将组装好的扣式电池置于 CT2001A 型 LAND 电池测试系统上进行测试，并将测试温度控制在 23 ℃～26 ℃范围内。

2 实验结果与讨论

2.1 扫描电镜(SEM)分析

图 1 为 8 种不同烧结工艺下的正极材料 SEM 图，由图可以看出成功制备出了形貌完整的球状正极材料，并且三元正极材料的球形颗粒是由许多形状规则的一次颗粒团聚而成的二次颗粒。在不同的烧结工艺下，随着温度的升高和烧结时间的延长，一次颗粒的大小尺寸也随之增大。



(a) 480 ℃@3 h + 780 ℃@5 h
(b) 480 ℃@5 h + 780 ℃@10 h
(c) 480 ℃@3 h + 800 ℃@5 h
(d) 480 ℃@5 h + 800 ℃@10 h
(e) 500 ℃@3 h + 780 ℃@5 h
(f) 500 ℃@5 h + 780 ℃@10 h
(g) 500 ℃@3 h + 800 ℃@5 h
(h) 500 ℃@5 h + 800 ℃@10 h

Fig. 1　SEM images of cathode material under different sintering processes

图 1　不同烧结工艺下的正极材料 SEM 图

2.2　X 射线衍射(XRD)分析

图 2 为不同烧结工艺下制备的 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Mn_{0.05}O_2$ 的 XRD 谱图，从图中可以看出，8 组烧结产物的结构均是与 $LiNiO_2$ 相似的密排六方点阵，为 α-$NaFeO_2$ 型的层状晶体结构，属于 R-3m(Li^+ 占据层状结构的 3a 位置，O^{2-} 占据 6c 位置，Ni，Mn，Co 占据 3b 位置)空间点群。对于三元 NCM 材料，(003)和(104)峰的峰强比值 R 是用来判断 Li^+ 和 Ni^{2+} 的混排是否严重的依据，$R<1.2$ 表明 Li^+ 和 Ni^{2+} 的混排比较严重[21]。(006)峰与(102)峰、(108)峰与(110)峰的分峰情况的好坏代表材料是否具有较为明显的层状结构。如表 2 所示，(003)峰和(104)峰强度的比值 R 介于 1.584 8～2.100 8 之间，全部大于 1.5。(006)峰、(102)峰、(108)峰和(110)峰劈裂较为明显，说明制备出的材料具有良好的层状结构[22]。但不同烧结工艺下制备的材料晶胞参数 a 和 c 有所不同，由表 2 可知，480 ℃预烧温度下制备材料的 c/a 值较大，说明其层状结构所占比重较大，层状结构更明显。

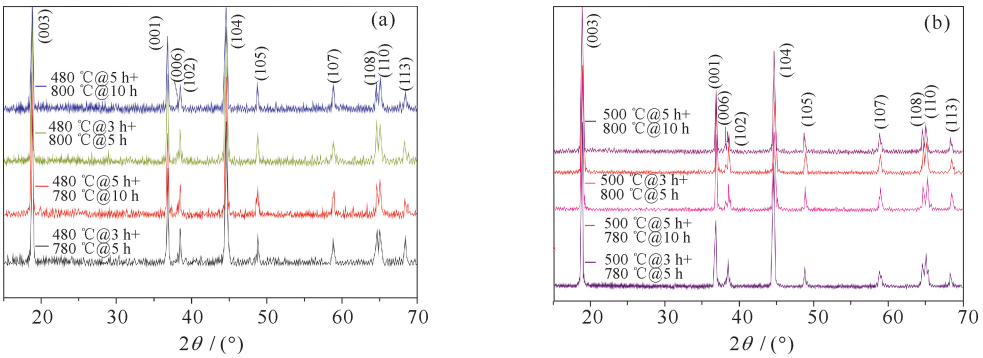


Fig. 2　XRD spectra of cathode material under different sintering processes

图 2　不同烧结工艺下正极材料的 XRD 图谱

表 2　不同烧结工艺下正极材料的 NCM 晶格参数

Table 2　NCM lattice parameters of cathode material under different sintering processes

sample	a/nm	c/nm	c/a	$I_{(003)}$	$I_{(104)}$	$R=I_{(003)}/I_{(104)}$
480 ℃@3 h+780 ℃@5 h	0.250 74	1.409 47	5.621 2	100	54.2	1.845 0
480 ℃@3 h+800 ℃@5 h	0.250 48	1.410 10	5.629 6	100	51.0	1.960 8
500℃@3 h+780 ℃@5 h	0.286 45	1.410 94	4.925 6	100	57.4	1.742 2
500℃@3 h+800 ℃@5 h	0.286 38	1.407 10	4.913 4	100	58.9	1.697 8
480 ℃@5 h+780 ℃@10 h	0.250 39	1.410 24	5.632 2	100	54.9	1.821 5
480 ℃@5 h+800 ℃@10 h	0.250 56	1.409 18	5.624 1	100	63.1	1.584 8
500℃@5 h+780 ℃@10 h	0.286 20	1.407 21	4.916 9	100	47.6	2.100 8
500℃@5 h+800 ℃@10 h	0.286 37	1.411 11	4.927 6	100	57.5	1.739 1

2.3　电池性能分析

2.3.1　首次充放电效率分析

图 3 为 0.1C(电池容量额定值)倍率下正极材料的首次充放电曲线，由图可知，在 0.1C 倍率恒流充放电下，8 种正极材料的充电电压平台均在 3.6 V 左右，8 种材料在 0.1 C 的倍率下容量都较高(200 mA·h·g^{-1}左右)，说明烧结出的正极材料具有良好的层状结构，且在充放电过程中材料结构较为稳定，有利于 Li^+ 的脱嵌。

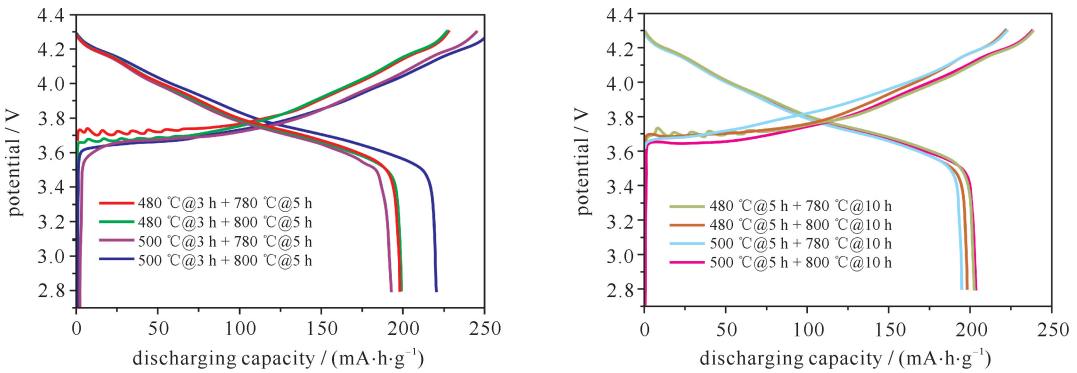


Fig. 3　The first charging and discharging curve at 0.1C of cathode material under different sintering processes

图 3　不同烧结工艺下正极材料在 0.1C 下的首次充放电曲线

2.3.2　1C 循环性能比较

图 4 为不同烧结工艺下材料在 1C 下充放电 100 次的循环曲线，从图可以看出，8 种材料的曲线均基本呈较小倾斜度的水平线。在循环 100 次后，烧结时间为 3 h+5 h 时，480 ℃@3 h+780 ℃@5 h 工艺下的材料容量保持率最高，为 94%；而在 5 h+10 h 时，500 ℃@5 h+780 ℃@10 h 工艺下，材料所装电池的容量保率为 86%。可以看出在相同烧结时间下，较低的煅烧温度材料的容量保持率较高。从整体来看，随着循环次数的增加，8 种材料的容量衰减不大，体现了优异的循环性能。

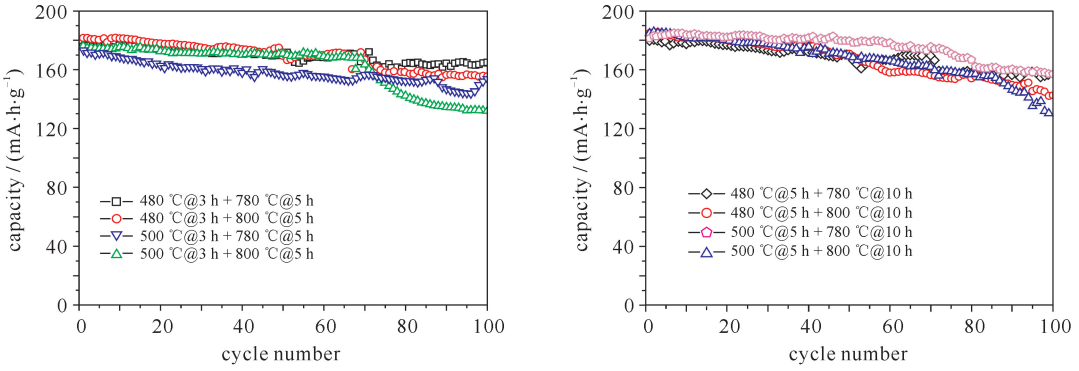


Fig. 4　The charging-discharging cycles at 1C of cathode material under different sintering processes

图 4　不同烧结工艺下正极材料在 1C 下的循环充放电曲线

2.3.3 倍率性能比较

图 5 是不同烧结工艺下材料的倍率性能曲线图，由图可以看出，随着放电倍率的增大，电池的容量均逐渐降低，这是因为随着电流的增大，电极材料的极化作用增强，导致电池电压降低，从而使电池容量降低。从倍率性能上看，在烧结时间相同的情况下，较低的预烧温度下的材料倍率性能较好。烧结时间为 3 h＋5 h 时，480 ℃@3 h＋780 ℃@5 h 工艺下的材料除了在 0.1*C* 到 0.5*C* 过程中放电比容量略低于在 800 ℃下煅烧的两个样品之外，在 1*C* 到 5*C* 大倍率放电下体现了良好的循环性能和稳定性；在烧结时间为 5 h＋10 h 时，500 ℃@5 h＋780 ℃@10 h 在较低倍率下放电比容量略低，但在 5*C* 高倍率下的循环性能和容量保持率高于其他 3 组样品。

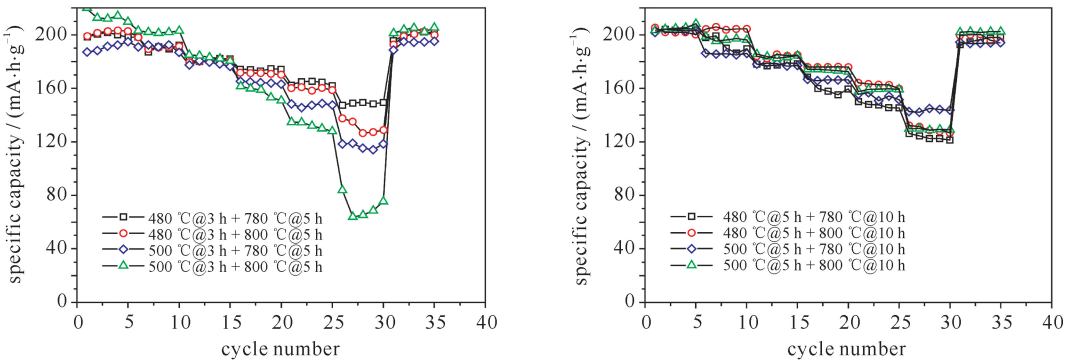


Fig. 5 The rate capability curve of cathode material under different sintering processes

图 5 不同烧结工艺下正极材料的倍率性能曲线

2.4 电化学阻抗谱(EIS)分析

图 6 为不同烧结工艺下材料所组装的扣式电池在 1*C* 倍率下循环 100 周以后的电化学阻抗谱图。从图中可以看出，每条曲线都由两个高频半圆形区域和一个低频倾斜区域组成，第一个半圆代表在正极和负极出现的固体电解质相间电阻(R_{SEI})。在较低频率处观察到的第二个半圆通常指 NCM 颗粒表面上的 Li^+ 的转移阻抗(R_{ct})。通过表 3 中参数对比分析，可以看出在循环 100 周后，500 ℃@3 h＋780 ℃@10 h 工艺下的 R_{SEI} 和 R_{ct} 均小于其他工艺下的电池，结合循环性能曲线(图 6)可知该工艺下的电池循环性能最优。

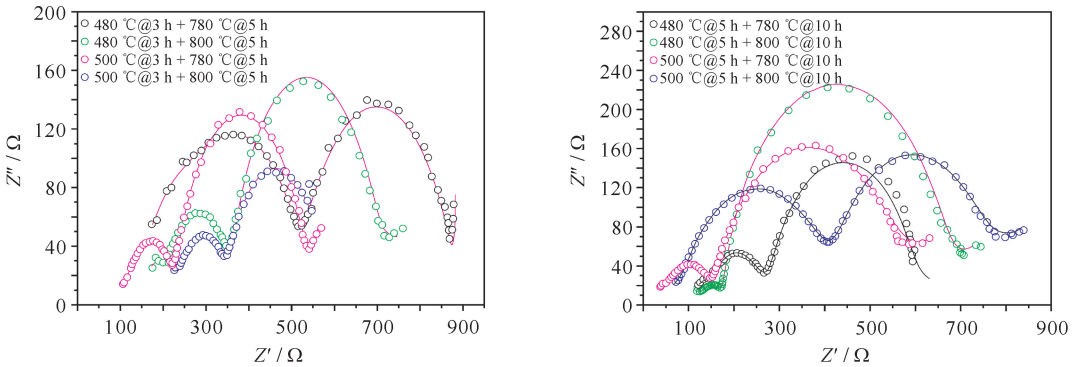


Fig. 6 The EIS curve of the battery of cathode material under different sintering processes

图 6 不同烧结工艺下材料组装电池的 EIS 曲线

表 3 不同烧结工艺下正极材料 EIS 拟合结果

Table 3 EIS fitting results of cathode material under different sintering processes

sample	electrolyte resistivity/Ω	R_{SEI}/Ω	resistency/Ω	R_{ct}/Ω
480 ℃@3 h＋780 ℃@5 h	135.40	171.70	211.50	366.20
480 ℃@3 h＋800 ℃@5 h	153.50	310.60	146.60	44.84
500℃@3 h＋780 ℃@5 h	90.93	43.19	100.30	293.60
500℃@3 h＋800 ℃@5 h	0.001 253	237.40	218.50	111.10
480 ℃@5 h＋780 ℃@10 h	3.933	271.00	86.11	20.65
480 ℃@5 h＋800 ℃@10 h	0.544 1	31.76	134.50	460.50
500℃@5 h＋780 ℃@10 h	17.00	36.86	360.60	80.89
500℃@5 h＋800 ℃@10 h	27.21	312.7	47.51	276.70

2.5 循环伏安(CV)分析

图 7 为各材料所装电池在循环 3 周后和循环 100 周后的 CV 曲线。表 4 为 CV 曲线上主要氧化还原峰电位所对应的值和电位差。从图中可以看出,曲线有 3 对氧化还原峰,其中 3.70～3.88 V 的氧化还原峰所占曲线部分较大,其余两对峰较为平缓。经过 3 次充放电循环,各材料的峰非常清晰且一一对应。在 100 次循环后,480 ℃@3 h+780 ℃@5 h 和 500 ℃@5 h+780℃@10 h 两种工艺下的材料的氧化还原峰仍然清晰并且对应明显,表明这两种工艺下材料具有良好的可逆性和结构稳定性。由表 3 中对应峰电位的差值变化也可以看出,这两种工艺下制备的材料的极化作用较小,材料结构稳定。再次证明两种材料具有良好的循环性能。

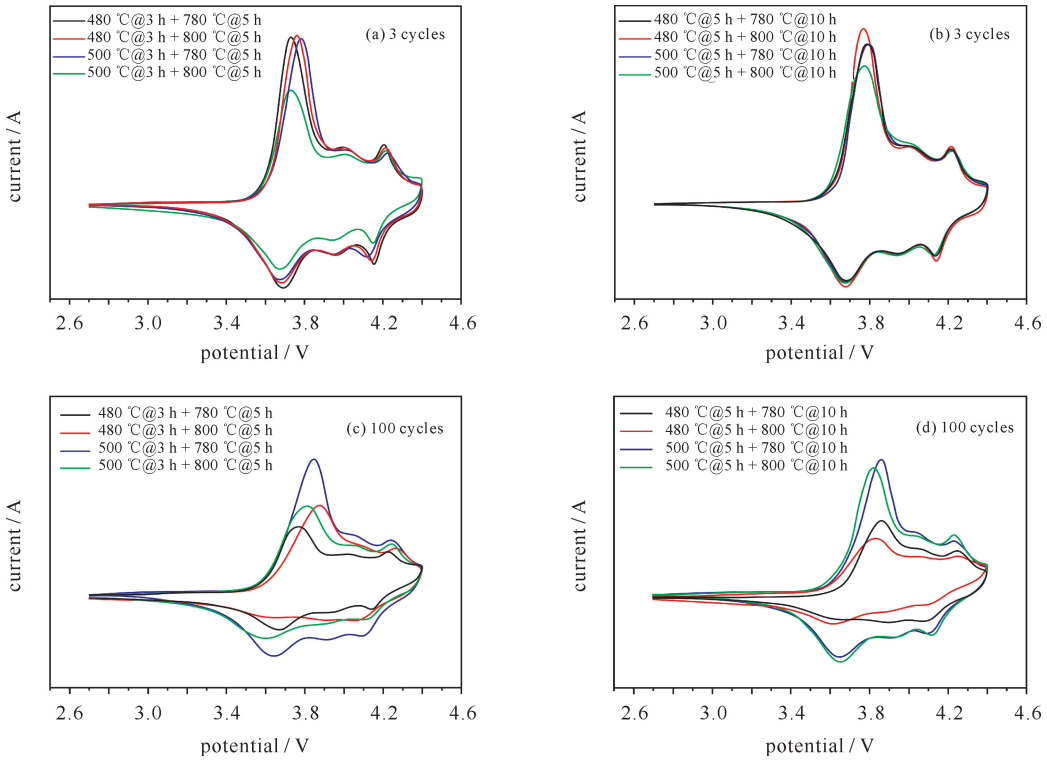


Fig. 7 The cyclic voltammetry curve of the battery loaded by each material after 3 cycles /100 cycles

图 7 循环 3 周/100 周后各材料所装电池的循环伏安曲线

表 4 各材料 CV 曲线对应的主要氧化还原峰电位及电位差

Table 4 Main REDOX peak potential and PD corresponding to CV curve of each material

sample	oxidation peak potential/V		reduction peak potential/V		potential$_{(\text{oxidation peak-reduction peak})}$ /V	
	3 cycles	100 cycles	3 cycles	100 cycles	3 cycles	100 cycles
480 ℃@3 h+780 ℃@5 h	3.733	3.767	3.699	3.669	0.034	0.098
480 ℃@3 h+800 ℃@5 h	3.760	3.872	3.682	3.628	0.078	0.244
500℃@3 h+780 ℃@5 h	3.784	3.846	3.670	3.639	0.114	0.207
500℃@3 h+800 ℃@5 h	3.732	3.817	3.667	3.592	0.065	0.225
480 ℃@5 h+780 ℃@10 h	3.776	3.859	3.681	3.653	0.095	0.206
480 ℃@5 h+800 ℃@10 h	3.769	3.828	3.680	3.626	0.089	0.202
500℃@5 h+780 ℃@10 h	3.794	3.859	3.679	3.644	0.115	0.215
500℃@5 h+800 ℃@10 h	3.780	3.823	3.680	3.652	0.100	0.171

三元正极材料分为镍钴铝酸锂和镍钴锰酸锂,其中,镍钴锰酸锂按照过渡金属离子相对含量的不同,又分为 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$,$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$,$LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O_2$,$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ 和 $LiNi_{0.4}Co_{0.4}Mn_{0.2}O_2$ 等。国内外一些三元正极材料的电化学性能见表 5。

由表 5 可知,$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Mn_{0.05}O_2$ 在 0.1C 的倍率下比容量最高(200 mA·h·g^{-1}),在 1C 下充放电 100 次材料容量保持率最高(94%),因而具有更良好的电化学性能[23-27]。

表 5　三元正极材料电化学性能对比表

Table 5　Properties comparison of ternary layered oxide cathode materials

ternary anode material	initial charge-discharge specific capacity at 0.1C magnification/(mA·h·g^{-1})	capacity retention ratio after 100 cycles at 1C/%	ref.
$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$	173.0	89.7	[23]
$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$	167.4	89.7	[24]
$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$	152.3	85.8	[25]
$LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O_2$	180.7	90.3	[26]
$LiNi_{1-x-y}Co_xAl_yO_2$	172.7	92.1	[27]
$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Mn_{0.05}O_2$	200.0	94.0	

3　结　论

本文设计了两种预烧温度、两种煅烧温度和两种烧结时间，并将它们搭配成 8 种不同的煅烧工艺，制备出了 8 种 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Mn_{0.05}O_2$ 正极材料，并对其进行了结构和电化学性能检测。结果表明：8 种正极材料均为形状完整规则的球形颗粒、均具备良好的层状结构，且较低的预烧温度得到的材料层状结构更好；首次充放电曲线显示材料具有较高的容量和充放电效率；在相同烧结时间下，较低的煅烧温度材料的容量保持率较高、在大倍率下具有良好的循环性能和结构稳定性；480 ℃@3 h＋780 ℃@5 h 和 500 ℃@5 h＋780 ℃@10 h 两种烧结工艺制备的 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Mn_{0.05}O_2$ 正极材料的综合性能最优。

参考文献：

[1] 闫金定. 锂离子电池发展现状及其前景分析[J]. 航空学报，2014，35(10)：2767-2775.（Yan Jinding. Current status and development analysis of lithium-ion batteries. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica，2014，35(10)：2767-2775）

[2] Li Yangxing，Wan Chunrong，Wu Yuping，et al. Synthesis and characterization of ultrafine $LiCoO_2$ powders by a spray-drying method[J]. Journal of Power Sources，2000，85(2)：294-298.

[3] Armand M，Tarascon J M. Building better batteries[J]. Nature，2008，451：652-657.

[4] 庞春会，吴川，吴锋，等. 锂离子电池纳米正极材料合成方法研究进展[J]. 硅酸盐学报，2012，40(2)：247-255.（Pang Chunhui，Wu Chuan，Wu Feng，et al. Development on synthesis methods for nano-materials of cathode for lithium ion battery. Journal of the Chinese Ceramic Society，2012，40(2)：247-255）

[5] Patil A，Patil V，Shin D W，et al. Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries[J]. Mater Res Bull，2008，43：1913-1942.

[6] Shukla A K，Kumar T P. Materials for next-generation lithium batteries[J]. Curr Sci，2008，94：314-331.

[7] Hassoun J，Kim J H，Lee D J. A contribution to the progress of high energy batteries：A metal-free，lithium-ion，silicon-sulfur battery[J]. Journal of Power Sources，2012，202：308-313.

[8] 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.（Zou Bangkun，Ding Chuxiong，Chen Chunhua. Research progress in ternary cathode materials Li(Ni，Co，Mn)O_2 for lithium ion batteries. Scientia Sinica Chimica，2014，44(7)：1104-1115）

[9] 黄可龙，王兆翔，刘素琴. 锂离子电池原理与关键技术[M]. 北京：化学工业出版社，2008：1-10.（Huang Kelong，Wang Zhaoxiang，Liu Suqin. Principle and key technology of lithium ion battery. Beijing：Chemical Industry Press，2008：1-10）

[10] 马璨，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.（Ma Can，Lü Yingchun，Li Hong. Fundamental scientific aspects of lithium batteries (Ⅶ)—positive electrode materials. Energy Storage Science and Technology，2014，3(1)：53-65）

[11] 章福平，纪勇，李安东，等. 锂离子电池正极材料研究的新动向和挑战[J]. 化学通报，2011，74(10)：891.（Zhang Fuping，Ji Yong，Li Andong，et al. Progresses and challenges in studies on cathodic materials of Li-ion battery. Chemistry，2011，74(10)：891）

[12] 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，2015：1-189.（Wang Zhao. Studies on Li-excess Mn-based $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ as cathode materials for lithium batteries. Beijing：Beijing Institute of Technology，2015：1-189）

[13] 周燕芳，钟辉. 锂离子电池正极材料的研究进展[J]. 材料开发与应用，2003，18(2)：34-38.（Zhou Yanfang，Zhong Hui. Research progress in positive electrode materials for lithium ion battery. Development and Application of Materials，2003，18(2)：34-38）

[14] Muto S S，Tatsumi K S，Kojima Y J，et al. Effect of Mg-doping on the degradation of $LiNiO_2$-based cathode materials by combined spectroscopic methods[J]. Power Sources，2012，205：449-455.

[15] Cui Y L，Bao W J，Yuan Z，et al. Comparison of different soft chemical routes synthesis of submicro-$LiMn_2O_4$ and their influence on its electrochemical properties[J]. Solid State Electrochemistry，2012，16(4)：1551-1559.

[16] 周文彩，李金洪，姜晓谦. 磷酸铁锂制备工艺及研究进展[J]. 硅酸盐通报，2010，29(1)：134-146.（Zhou Wencai，Li Jinhong，Jiang

Xiaoqian. Preparation and research progress of $LiFePO_4$ cathode material. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2010, 29(1): 134-146)

[17] 张新龙，胡国荣，彭忠东，等. 锂离子电池正极材料 $LiFePO_4$ 的研究进展[J]. 电池，2003，33(4)：252-254.（Zhang Xinlong, Hu Guorong, Peng Zhongdong, et al. Development of $LiFePO_4$ as cathode material of Li-ion battery. Battery Bimonthly, 2003, 33(4): 252-254)

[18] 沙鸥，赵敏寿，翟静，等. 锂离子电池新型正极材料 $LiFePO_4$ 的研究进展[J]. 稀有金属材料与工程，2009，38(11)：252-254.（Sha Ou, Zhao Minshou, Zhai Jing, et al. Research progress on $LiFePO_4$—A new type of cathode materials for lithium-ion battery. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(11): 252-254)

[19] 翟静，赵敏寿，沙鸥，等. 锂离子电池正极材料 $Li_3V_2(PO_4)_3$ 的研究进展[J]. 稀有金属材料与工程，2010，39(7)：1311-1316.（Zhai Jing, Zhao Minshou, Sha Ou, et al. Research progress in cathode material $Li_3V_2(PO_4)_3$ for Li-ion batteries. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39(7): 1311-1316)

[20] Li Y J, Hong L, Wu F. Preparation of $Li_3V_2(PO_4)_3$ cathode material for power Li-ion batteries[J]. Progress in Chemistry, 2012, 24(1): 47-53.

[21] 李龙. 锂离子电池镍钴锰三元正极材料的合成与改性研究[D]. 北京：清华大学，2012：1-54.（Li Long. Synthesis and modification of $LiNi_xCo_yMn_zO_2$ cathode material for lithium battery. Beijing: Tsinghua University, 2012: 1-54)

[22] 阮泽文. $LiNi_{(1-x-y)}Co_xAl_yO_2$ 高镍三元正极材料的制备及改性研究[D]. 哈尔滨：哈尔滨工业大学，2016：1-81.（Ruan Zewen. Synthesis and modification of $LiNi_{1-x-y}Co_xAl_yO_2$ nickel rich cathode materials. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016: 1-81)

[23] 艾灵，毛丽萍，李世友，等. 三元正极材料 $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ 制备及改性方法进展[J]. 化工新型材料，2018，46(5)：11-15.（Ai Ling, Mao Liping, Li Shiyou, et al. Progress on the preparation and modification of $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ ternary anode material. New Chemical Materials, 2018, 46(5): 11-15)

[24] 李尚津. 锂离子电池三元正极材料 $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ 的制备与改性[D]. 南宁：广西大学：2017：1-47.（Li Shangjin. Preparation and modification of $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ of the lithium ion battery. Nanning: Guangxi University, 2017: 1-47)

[25] 路乃群，王存国，王静强，等. 锂离子电池三元正极材料 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 的制备方法及其改性研究进展[J]. 化工科技，2018，26(6)：58-63.（Lu Naiqun, Wang Cunguo, Wang Jingqiang, et al. Development of the ternary cathode material $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ and its modification for lithium ion batteries. Science & Technology in Chemical Industry, 2018, 26(6): 58-63)

[26] Wolff-Goodrich S, Lin F, Markus I M, et al. Tailoring the surface properties of $LiNi_{0.4}Mn_{0.4}Co_{0.2}O_2$ by titanium substitution for improved high voltage cycling performance[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(34): 21778-21781.

[27] 王义飞，武行兵，王双双，等. 三元正极材料 $LiNi_{1-x-y}Co_xAl_yO$ 的研究进展[J]. 电池，2017，47(2)：112-115.（Wang Yifei, Wu Xingbing, Wang Shuangshuang, et al. Research progress in ternary cathode materials $LiNi_{1-x-y}Co_xAl_yO_2$. Battery Bimonthly, 2017, 47(2): 112-115)