

文章编号:1674-9669(2019)04-0072-06 DOI:10.13264/j.cnki.ysjskx.2019.04.012

引文格式:兰超波,张骞,邱世涛,等. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料的高电压研究[J]. 有色金属科学与工程,2019,10(4):72-77.

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料的高电压研究

兰超波¹, 张骞¹, 邱世涛¹, 蒙福海¹, 吴理觉², 钟盛文¹

(1.江西理工大学材料科学与工程学院,江西 赣州 341000;2.广东佳纳能源科技有限公司,广东 清远 513000)

摘要:使用 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料制作出软包电池,在不同电压上限(4.2 V、4.25 V、4.3 V、4.35 V)下进行电化学测试,再采用 X 射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM),对循环 100 次后的极片进行结构和形貌表征. XRD 图谱表明,循环 100 次后的材料仍具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型结构,并且仍是层状结构,但电压上限为 4.35 V 时材料 I_{003}/I_{104} 值小于 1.2,出现了较高的阳离子混乱. 在 4.2 V、4.25 V、4.3 V 和 4.35 V 的电压上限下,电池的首次放电容量依次为 161.5 mAh/g、162.9 mAh/g、169.2 mAh/g 和 176.6 mAh/g. 相较于 4.2 V,电压上限为 4.25 V、4.3 V 和 4.35 V 时,容量提高率依次为 0.87%、4.77%和 9.35%. 电压上限为 4.2 V、4.25 V、4.3 V 和 4.35 V 的电池 200 次循环(0.2 C)测试后,容量保持率依次为 95.09%、94.41%、95.52%、95.56%. 虽然电压上限为 4.35 V 时材料出现阳离子无序,但其电化学性能却是最好的,可能是由于 Co 离子高价迁移到 Li 层时注入过量电荷,使通过大的二次粒子内部晶界网络时具有高电子传导性.

关键词: $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$; 高电压; 锂离子电池; 电化学性能

中图分类号: TM911.14; TF111.52 **文献标志码:** A

Study on high-voltage cathode material $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$

LAN Chaobo¹, ZHANG Qian¹, QIU Shitao¹, MENG Fuhai¹, WU Lijue², ZHONG Shengwen¹

(1.School of Materials Science and Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China;

2. Guangdong Jiana Energy Technology Co., Ltd., Qingyuan 513000, China)

Abstract: Soft package lithium-ion batteries were fabricated by using $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ as cathode material, and electrochemical tests were performed at different upper voltage limits (4.2 V, 4.25 V, 4.3 V, 4.35 V). X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) were used to characterize the structure and morphology of the pole pieces after 100 cycles. The XRD pattern showed that the batteries after 100 cycles still had a $\alpha\text{-NaFeO}_2$ type structure and a layered structure. But the batteries' I_{003}/I_{104} ratio was less than 1.2 and cation disorder increased when the upper limit of voltage was 4.35 V. When the upper voltage limits was 4.2 V, 4.25 V, 4.3 V, and 4.35 V, the first discharge capacity of the batteries was 161.5 mAh/g, 162.9 mAh/g, 169.2 mAh/g, and 176.6 mAh/g, respectively. When the upper voltage limit was 4.25 V, 4.3 V and 4.35 V, the capacity was 0.87%, 4.77% and 9.35% higher than that at the upper voltage limit of 4.2 V, respectively. After 200 cycles (0.2 C), the batteries' capability retention rate was 95.09%, 94.41%, 95.52%, and 95.56%, respectively, at the upper voltage limits of 4.2 V, 4.25 V, 4.3 V and 4.35 V. At the upper voltage limit of 4.35 V,

收稿日期:2019-01-07

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51874151);广东省扬帆计划引进创新创业团队专项资金资助项目(粤财教[2017]108号)

通信作者:钟盛文(1963-),男,教授,博导,主要从事锂离子电池正极材料方面的研究,E-mail:zhongshw@126.com.

although the batteries had cation disorder, their electrochemical performance was the best. It may be due to excessive charge injection of high valence Co ions into the Li layer. Thus, high electron conductivity was obtained when Co ions passed through the grain boundary network inside the large secondary particles.

Keywords: LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂; high voltage; lithium-ion battery; electrochemical performance

随着社会经济的快速发展,人们的生活质量有了很大的提高,出行也越来越便利,但是便利出行的背后是巨大的能源消耗.石油、煤炭、天然气都是不可再生资源,并且在地球上的储量有限,不足于供人类长久使用,找寻新型能源迫在眉睫,因此锂离子电池一出现就备受青睐.

锂离子电池出现于 20 世纪 80 年代,具备质量轻、能量密度高、无记忆效应、使用寿命长、无公害、工作温度范围宽等突出优点,其除了在电动汽车方面表现出色,也在小型便携式电子设备、空间技术、信息工程和国防工业等多方面具有非常广阔的应用前景,其被认为是高容量、大功率电池的理想选择^[1-3].传统锂离子电池正极材料 LiCoO₂、LiNiO₂ 和 LiMnO₂ 由于热稳定性差、合成条件苛刻逐渐被淘汰,而三元正极材料具有良好的大倍率放电和较好的热稳定性,并且存在明显的三元协同效应,成为最有希望的替代材料^[4-7].其中 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ 正极材料因具有较高的比容量、较好的循环稳定性、成本低等特点已基本实现产业化^[8],因此 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ 正极材料应用越来越广泛.

随着对 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ 正极材料研究的深入,科研人员发现其放电比容量还有进一步提高的空间^[9-12].当 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ 正极材料的充放电电压范围为 2.75~4.2 V 时,其放电比容量在 155 mAh/g 左右,但当提高其充放电电压时,放电比容量则随之升高. Zhao 等^[13]通过使用 Al₂O₃ 和 AlPO₄ 对 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ 正极材料进行包覆,在 3.0~4.5 V 的电压范围内,材料的放电比容量可达 180 mAh/g. Li 等^[14]用 LiAlO₂ 包覆和 Al 掺杂对 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ 正极材料进行改性,在 3.0~4.6 V 的电压范围内,放电比容量达 185.25 mAh/g. Zhao 等^[15]使用 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ 正极材料制备电池,在 3.0~4.5 V 的电压范围内放电比容量高达 189.8 mAh/g,并使用了钇掺杂来提高其材料稳定性.不难看出相对于 4.2 V,当锂离子电池电压上限在 4.5 V、4.6 V 这样的高压时, LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ 正极材料的放电比容量有较大提高.虽然锂离子电池在高电压下 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ 正极材料的放电比容量有很大提高,但其循环性能却会降低.因为随着循环次数的增加,材料的二次粒子或团聚态单晶可能会出现一次粒子界面粉化或团聚态单晶分离,增大内阻,使循环性

能变差,减少电池的使用寿命^[16].而通过掺杂、包覆等手段改性材料虽然能提高其循环性能,但成本过高、工艺复杂,并不能商业化应用.因此,可以尝试降低过高电压上限,在获得高放电比容量时也使其具备好的循环性能.

1 实验及研究方法

1.1 实验材料

实验使用材料为 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ 正极材料、SP 导电剂、CNT 导电剂、PVDF 黏结剂、N-甲基吡咯烷酮有机溶剂、C 负极材料.

1.2 实验过程

实验使用 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ 正极材料,导电剂为 SP+ CNT 混合导电剂^[7,20],实验采用配方为 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂: SP+ CNT (7:3): PVDF=96.5:1.5:2,固含量为 60%,按照比例称量材料.先将 PVDF 在 120 °C 烘箱中溶于 NMP,再将材料全部混合均匀放入球磨机中球磨 8 h,然后取出材料进行涂布,烘干后制作成正极片.使用石墨负极制作成负极片.将正、负极片干燥后在卷绕机上卷绕,装壳,在干燥气氛手套箱中注液、封口,制备成软包电池.

1.3 研究方法

将制备好的电池在电化学工作站中进行首次充放电、循环、倍率测试.首次充放电的电压上限分别为 4.2 V、4.25 V、4.3 V 和 4.35 V (电压下限都为 2.75 V),再使用相同的电压上限进行循环性能测试和倍率性能测试,循环测试的循环次数为 200 次,倍率测试为在设定电压上限下依次进行 0.2 C、0.5 C、1 C、2 C、3 C、5 C 和 0.2 C 充放电测试,最后对相应电压上限的电池循环后的极片进行 X 射线衍射 (XRD) 和扫描电镜 (SEM) 测试. X 射线衍射 (XRD) 测试光谱收集在 10°~80° 之间,步长为 0.02°. 扫描电镜 (SEM) 用于观察材料的形貌.

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

图 1 所示为 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ 材料在不同电压上限 (4.2 V、4.25 V、4.3 V、4.35 V) 下循环 100 次后

的 XRD 图谱,光谱收集在 10°~80°之间,步长为 0.02°.再使用 MDI.Jade6.5 将图谱对照 LiNiO₂ 标准卡片进行比对,并进行指标化,计算出晶胞参数如表 1 所列^[21].从图 1 中可以看出 4 种材料的晶体结构相同,都属于 α-NaFeO₂ 型结构,空间群为 R-3 m.

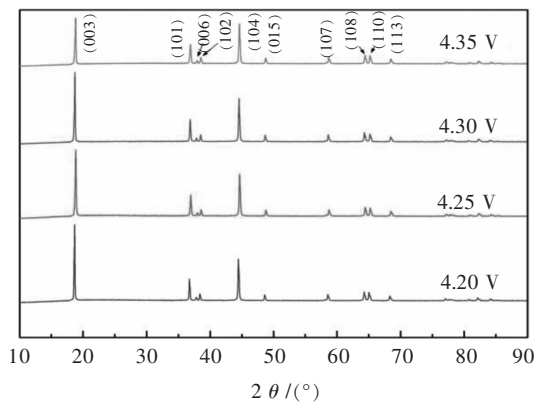


图 1 正极材料 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂循环 100 次后的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of cathode material LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ after 100 cycles

为了进一步研究不同电压上限对 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ 材料晶格结构的影响,测定 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ 材料的晶格参数并列于表 1 中.晶格常数 *a* 表示金属-金属层间空间,而晶格常数 *c* 表示金属-氧层间空间.从表 1 可以看出,所有正极材料的 *c/a* 值都大于 4.9,表明这 4 个材料都是层状氧化物^[22].电压上限为 4.2 V、4.25 V 和 4.3 V 的正极材料的 *I*₀₀₃/*I*₁₀₄ 的值大于 1.2,表明晶格中阳离子的无序度更低,结构保持较好.而电压上限为 4.35 V 的正极材料 *I*₀₀₃/*I*₁₀₄ 的值小于 1.2,可能由于较高的电压上限使材料出现了严重的阳离子紊乱.虽然电压上限为 4.35 V 时材料的阳离子无序度更高,但其却具有更加优异的电化学性能.阳离子紊乱本身涉及 2 种类型的阳离子混合,由于 Li⁺(0.76 Å)和 Ni²⁺(0.69 Å)的离子尺寸相近,2 种离子之间部分位点会发生交换. SHIM 等借助于原子力显微镜揭示了晶界区域附近的电导率显著依赖于 Ni 和 Co 紊乱的程度及其价态变化,发现晶界区锂层中的无序过渡金属离子主要是 Ni,并且有少量的 Co. 并且发现晶界区域 Ni 和 Co 离子比其他大部分区域氧化更多,认为阳离子无序 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ 材料的优异电化学性能可能主要归因于由 Co 离子高价迁移到 Li 层中的过量电荷注入,使通过大的二次粒子内部晶界网络时具有高电子传导性,使材料具有更高的电子电导率,提高了材料的电化学性能^[23-24].阳离子无序对锂离子电池电化

学性能有复杂影响,而目前由于缺乏具有特定化学特性的原子结构的信息,阳离子紊乱的微观机制仍然难以捉摸^[25].

表 1 正极材料 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ 循环 100 次后的晶胞参数计算值

Table 1 Calculated cell parameters of cathode material LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ after 100 cycles

电压上限 /V	<i>a</i> /Å	<i>c</i> /Å	<i>V</i> /Å ³	<i>c</i> / <i>a</i>	<i>I</i> ₀₀₃ / <i>I</i> ₁₀₄
4.20 V	2.864 92	14.263 86	101.39	4.978 8	1.755 5
4.25 V	2.854 62	14.217 45	100.33	4.980 5	1.514 4
4.30 V	2.857 45	14.259 31	100.83	4.990 2	1.549 6
4.35 V	2.856 46	14.218 59	100.47	4.977 7	1.128 8

2.2 形貌分析

图 2 所示为正极材料 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ 不同电压上限(4.2 V、4.25 V、4.3 V、4.35 V)下循环 100 次后的 SEM 图像,放大倍数为 20 000 倍,图 2(a)、图 2(b)、图 2(c)和图 2(d)对应的电压上限依次为 4.2 V、4.25 V、4.3 V 和 4.35 V.从图 2 中可以看出 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ 材料经过 100 次循环后结构都有些被破坏,出现了松散的颗粒,并且材料中分散颗粒的数量随着电压上限的增加而增加. LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ 材料在 4.35 V 电压上限下循环 100 次的颗粒分散最严重,可能是高电压下循环使材料的二次粒子或团聚态单晶出现一次粒子界面粉化或团聚态单晶分离.

2.3 电化学性能

图 3 所示为电池分别在 2.75~4.2 V、2.75~4.25 V、2.75~4.3 V、2.75~4.35 V 电压范围内的首次(0.2 C)放电曲线.从图 3 中可以看出,当电池电压上限分别为 4.2 V、4.25 V、4.3 V、4.35 V 时,其首次放电比容量依次为 161.5 mAh/g、162.9 mAh/g、169.2 mAh/g 和 176.6 mAh/g.相较于电压上限为 4.2 V 时的放电比容量,电压上限为 4.25 V、4.3 V 和 4.35 V 电压时的首次放电比容量依次增加了 1.4 mAh/g、7.7 mAh/g 和 15.1 mAh/g,容量提高率依次为 0.87%、4.77%和 9.35%.随着电池电压上限的提高,电池的放电比容量也随之提高.

图 4(a)所示为电池在 0.2 C 的循环曲线,循环次数为 200 次,其电压范围分别为 2.75~4.2 V、2.75~4.25 V、2.75~4.3 V 和 2.75~4.35 V.从图 4 中可以看出,电压上限为 4.2 V 时,最高放电比容量为 163.23 mAh/g,第 200 次循环的放电比容量为 152.51 mAh/g,容量保持率为 93.43%;电压上限为 4.25 V 时,最高放电

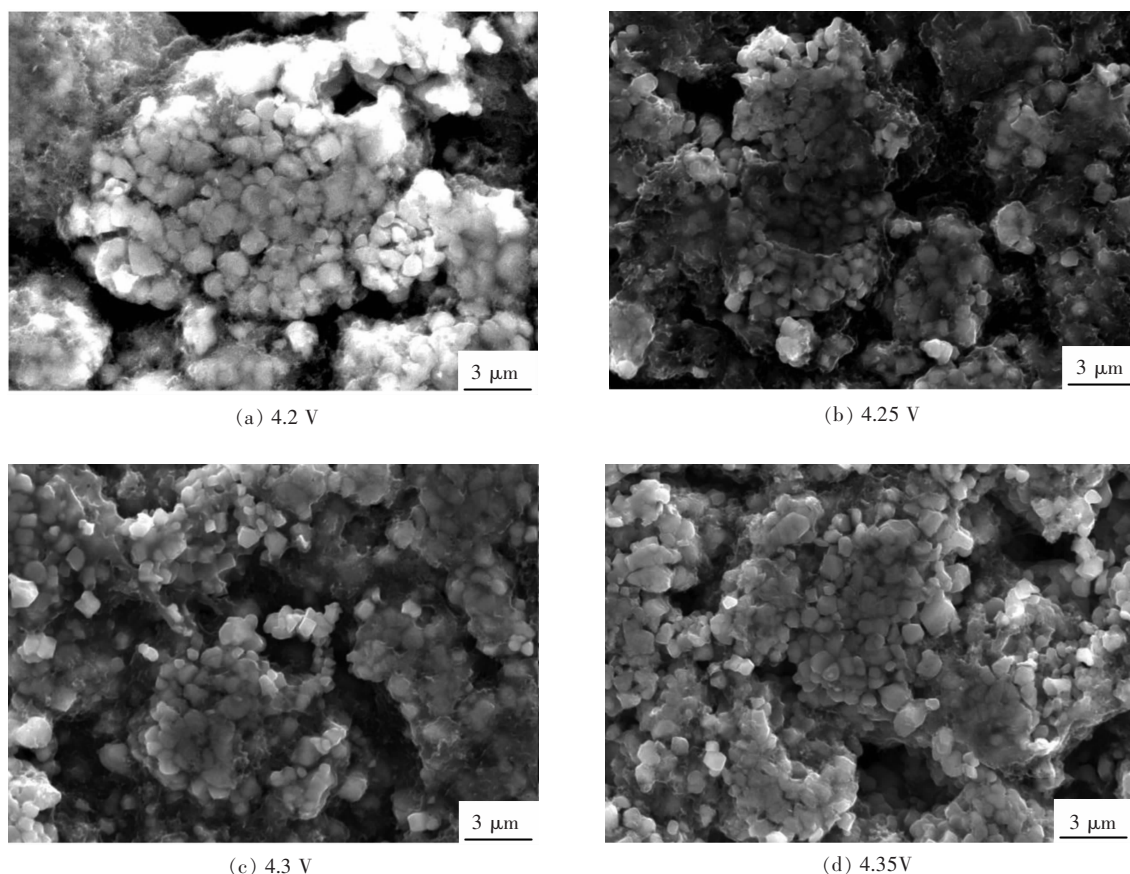


图 2 正极材料 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ 不同电压上限下循环 100 次后的 SEM 像

Fig. 2 SEM image of the cathode material LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ after 100 cycles of different voltage upper limit

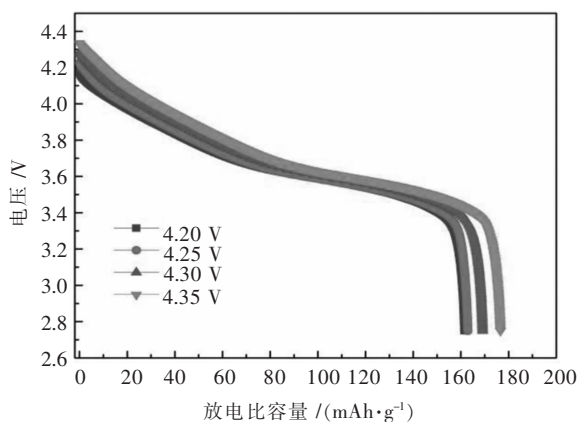


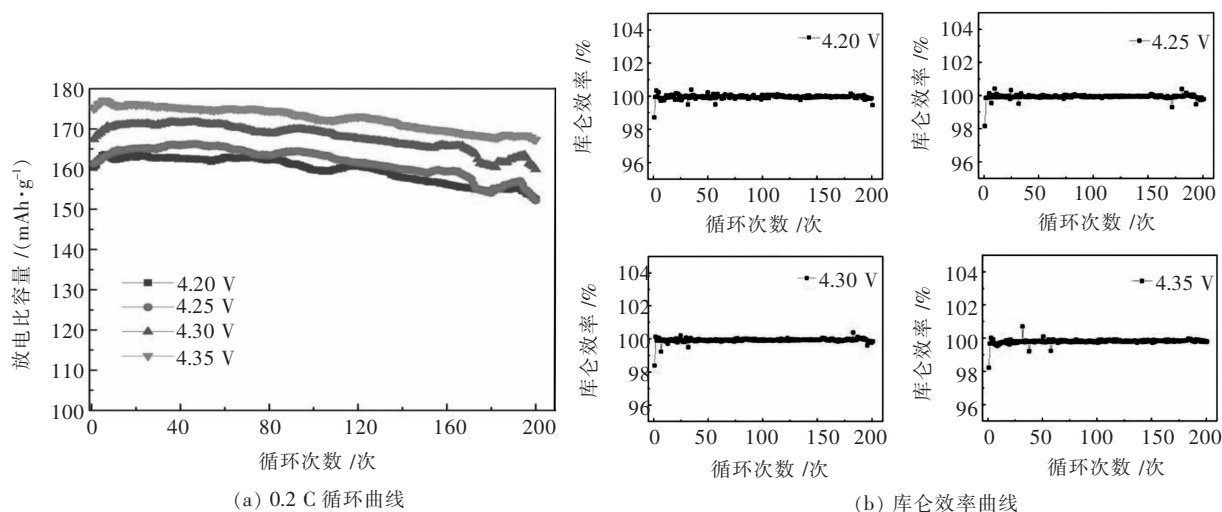
图 3 电池首次放电曲线

Fig. 3 The first discharge curve of the battery

比容量为 166.11 mAh/g, 第 200 次循环的放电比容量为 152.23 mAh/g, 容量保持率为 91.64%; 电压上限为 4.3 V 时, 最高放电比容量为 171.6 mAh/g, 第 200 次循环的放电比容量为 159.92 mAh/g, 容量保持率为 93.19%; 电压上限为 4.35 V 时, 最高放电比容量为 176.18 mAh/g, 第 200 次循环的放电比容量为 167.25 mAh/g, 容量保持率为 94.93%。在循环测试开始后不同电压上限电池的容量都出现了上升, 这可能

是随着不断的充放电使离子通道变稳定, 改善了材料的结构, 使更多的活性物质得到利用。由于电池是进行 0.2 C 循环 200 次, 在长时间的测试中周围环境温度可能出现波动, 使测试曲线也出现了波动, 其中部分曲线波动较大可能是环境温度变化太大引起的。其中电压上限为 4.2 V 和 4.35 V、4.25 V 和 4.3 V 的电池循环曲线相似, 可能是电池的一致性较好, 且分别处于 2 个相同环境温度中。图 4(b) 所示为电池分别在 2.75~4.2 V、2.75~4.25 V、2.75~4.3 V 和 2.75~4.35 V 电压范围内 0.2 C 循环 200 次的库仑效率图。从图 4 中可以看出, 在整个 200 次的循环过程中, 4 个不同电压上限的电池的库仑效率都十分接近 100%。可以看出随着电压上限的提高, 电池循环 (0.2 C) 的放电比容量也随之提高, 且在 200 次循环后都有很高的容量保持率。

图 5 所示为电池分别在 2.75~4.2 V、2.75~4.25 V、2.75~4.3 V 和 2.75~4.35 V 电压范围内进行 0.2 C、0.5 C、1 C、2 C、3 C、5 C 和 0.2 C 循环 3 次的倍率性能图。从图 5 中可以看出, 当电池电压上限为 4.2 V 时, 其不同倍率下的放电比容量依次为 161.6 mAh/g、159.1 mAh/g、



(a) 0.2 C 循环曲线

(b) 库仑效率曲线

图 4 电池 0.2 C 循环及库仑效率曲线

Fig. 4 Battery 0.2 C cycle and Coulomb efficiency curve

154.8 mAh/g、148.2 mAh/g、135.6 mAh/g、98.4 mAh/g 和 152.1 mAh/g; 当电压上限为 4.25 V 时, 其不同倍率下的放电比容量依次为 164.5 mAh/g、162.2 mAh/g、158.3 mAh/g、152.2 mAh/g、141.8 mAh/g、103.9 mAh/g 和 155.4 mAh/g; 当电压上限为 4.3 V 时, 其不同倍率下的放电比容量依次为 172.9 mAh/g、170.1 mAh/g、165.3 mAh/g、156.5 mAh/g、144.1 mAh/g、105.9 mAh/g 和 165.4 mAh/g; 当电压上限为 4.35 V 时, 其不同倍率下的放电比容量依次为 178.3 mAh/g、176.8 mAh/g、172.7 mAh/g、165.4 mAh/g、153.4 mAh/g、114.5 mAh/g 和 166.4 mAh/g。随着电池电压上限的提高, 其在 0.2 C、0.5 C、1 C、2 C、3 C 和 5 C 的放电比容量都随之提高。

4.35 V) 对锂离子电池 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料结构和电化学性能的影响, 得出以下结果:

1) 以 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 为正极材料的锂离子电池, 电压上限从 4.2 V 逐步提高到 4.35 V 时, 0.2 C 首次充放电、0.2 C 循环和不同倍率 (0.2 C、0.5 C、1 C、2 C、3 C、5 C) 下的放电比容量都逐步提高, 并且 0.2 C 循环 200 次仍具有很高的容量保持率。

2) 将电池电压上限提高至 4.35 V 时, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 材料会出现阳离子无序。

3) 虽然 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 材料在 4.35 V 的电压上限下出现阳离子无序, 但其电化学性能却是最好的, 可能是由于 Co 离子高价迁移到 Li 层中时注入过量电荷, 使通过大的二次粒子内部晶界网络时具有高电子传导性。

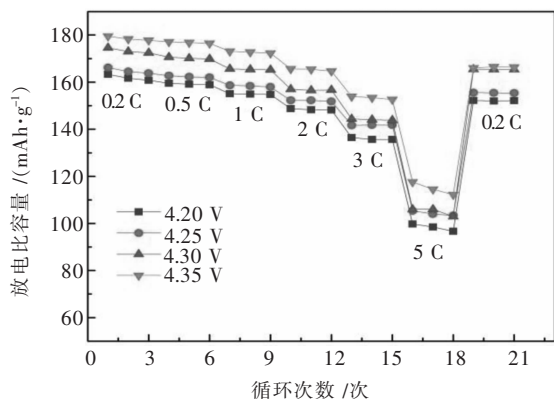


图 5 电池倍率性能曲线

Fig. 5 Battery rate performance curve

3 结论

文中研究了不同电压上限 (4.2 V、4.25 V、4.3 V、

参考文献:

- [1] 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(7):1104-1115.
- [2] 蔡奕茗, 蔡奕荃. 锂离子电池正极材料研究[J]. 广东化工, 2017, 44(5):136-137.
- [3] 王玲, 高朋召, 李冬云, 等. 锂离子电池正极材料的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(1):32-35.
- [4] HOLZE R, JUNG-KI P. Principles and applications of lithium secondary batteries [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2013, 17(8):2375-2376.
- [5] 钟怀玉, 程波明, 罗江斌, 等. 正极浆料黏度对汽车动力电池的影响[J]. 有色金属科学与工程, 2018, 9(2):56-61.
- [6] AIFANTIS K E, HACKNEY S A, KUMAR R V. High energy density lithium batteries: Materials, Engineering, Applications [M]. Weinheim: John Wiley & Sons, 2010.
- [7] WHITTINGHAM M S. Lithium batteries and cathode materials[J]. Chemical Reviews, 2004, 35(50):4271-4301.

- [8] 宋刘斌,李新宇,肖忠良,等. 锂离子电池正极材料 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ 研究进展[J]. 功能材料, 2017, 48(12):12023-12029.
- [9] 许军娜,陈晓青,高雄,等. 氧化钇包覆 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ 的结构和电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(3):528-536.
- [10] 董鹏,张英杰,刘嘉铭,等. 纳米磷酸铁包覆锂离子电池正极材料 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ 的制备及其电化学性能[J]. 材料工程, 2017, 45(11):53-61.
- [11] 邵奕嘉,黄斌,刘全兵,等. 三元镍钴锰正极材料的制备及改性[J]. 化学进展, 2018, 30(4): 410-419.
- [12] 宋美霖,王东晨,罗珑玲,等. 制备工艺对 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ 正极材料微结构和电化学性能的影响[J]. 广西大学学报(自然科学版), 2018, 43(2):710-716.
- [13] ZHAO R, LIANG J, HUANG J, et al. Improving the Ni-rich LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ cathode properties at high operating voltage by double coating layer of Al₂O₃ and AlPO₄[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017,724: 1109-1116.
- [14] LI L, ZHANG Z, FU S, et al. Co-modification by LiAlO₂-coating and Al-doping for LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ as a high-performance cathode material for lithium-ion batteries with a high cutoff voltage[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 768: 582-590.
- [15] ZHAO X, LIANG G, LIU H, et al. Improved conductivity and electrochemical properties of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ materials via yttrium doping[J]. Rsc Advances, 2018, 8(8):4142-4152.
- [16] 沈恒冠,戚洪亮,余圣贤,等. 单晶高电压三元的制备及性能研究[J]. 电源技术, 2016, 40(7):1356-1358.
- [17] 何湘柱,胡焱,邓忠德,等. 石墨烯复合导电剂 SP/CNTs/G 对 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ 锂离子电池性能影响 [J]. 电子元件与材料, 2016, 35(11):77-82.
- [18] 李婷婷,陈炜,冯德圣,等. 碳纳米管导电剂在三元锂离子电池中的研究[J]. 电源技术, 2018(6):809-811.
- [19] 高坡,张彦林,颜健. 石墨烯/碳纳米管复合导电剂对 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 的影响[J]. 电池, 2017:339-342.
- [20] TRAN T D, NGUYEN H H A, NGUYEN T T T, et al. Carbon-coated LiFePO₄-carbon nanotube electrodes for high-rate Li-ion battery[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2018,22(7):2247-2254.
- [21] 邱世涛,钟盛文,李婷婷,等. Cu 掺杂 LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ 的电化学性能[J]. 有色金属科学与工程, 2018,9(5):21-26.
- [22] ZHAO X X, LIANG G C, LIU H, et al. Improved conductivity and electrochemical properties of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ materials via yttrium doping[J]. RSC Advances, 2018(8):4142-4152.
- [23] SHIM J H, IM J, KANG H, et al. Implications of cation-disordered grain boundary on the electrochemical performance of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ cathode material for lithium ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018(6):16111-16120.
- [24] AMIN R, BELHAROUK I. Part I: Electronic and ionic transport properties of the ordered and disordered LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄, spinel cathode[J]. Journal of Power Sources, 2017, 348:311-317.
- [25] ABDELLAHI A, URBAN A, DACEK S, et al. The effect of cation disorder on the average Li intercalation voltage of transition-metal oxides[J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(11): 3659-3665.