

钒掺杂对 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料 电化学性能的影响

郑 浩, 王仕伟, 孟伟巍

(攀钢集团研究院有限公司, 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

摘 要: $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (LNCM) 因其高比容量等优点在动力电池领域受到广泛关注。然而, 较差的循环性能和严重的安全问题限制了其应用前景。离子掺杂是提高材料电化学性能的有效方法之一。采用溶胶-凝胶法, 以 NH_4VO_3 为钒源, 成功制备了钒掺杂 $\text{LiNi}_{1/3-x}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{V}_x\text{O}_2$ 正极材料。结果表明: $\text{LiNi}_{1/3-0.02}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{V}_{0.02}\text{O}_2$ (LNCM-V) 电极材料表现出优秀的储锂性能 (0.5 C 时, 80 次循环后, 放电比容量为 169 mAh/g)。通过 V^{5+} 替代 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料中部分 Ni^{2+} 离子, 有效地降低了 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 离子混排, 稳定了正极材料的晶体结构, Li^+ 离子的扩散系数得到增加, 使 Li^+ 脱嵌过程中 LNCM-V 材料结构变得更加稳定。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$; 钒掺杂; 电化学性能

中图分类号: TF841.3, TM911

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2022)04-0010-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2022.04.002

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Effect of V doping on electrochemical properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as cathode material for lithium-ion battery

Zheng Hao, Wang Shiwei, Meng Weiwei

(Pangang Group Research Institute Co., Ltd., State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (LNCM) cathode material with high specific capacity has received extensive attention in power batteries. However, the serious safety issues and poor cycle performance limit its application prospect. Doping is one of the effective methods to boost the electrochemical performance of electrode materials. Vanadium-doped $\text{LiNi}_{1/3-x}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{V}_x\text{O}_2$ cathode material was successfully prepared by the sol-gel method using NH_4VO_3 as vanadium source. The research results show that by replacing some Ni^{2+} ions in the $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material by V^{5+} , the cation mixing is effectively reduced, the crystal structure of the cathode material is stabilized, and the diffusion coefficient of Li^+ in the lattice increases. And the $\text{LiNi}_{1/3-0.02}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{V}_{0.02}\text{O}_2$ (LNCM-V) electrode material exhibits excellent lithium storage performance (the discharge capacity is 169 mAh/g at 0.5 C after 80 cycles).

Key words: lithium ion battery, cathode material, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, V doping, electrochemical properties

收稿日期: 2022-04-14

作者简介: 郑浩 (1986—), 男, 重庆梁平人, 博士, 研究员, 主要从事纳米功能材料开发等研究, E-mail: zhengaho1986@126.com。

0 引言

自上个世纪 90 年代初,锂离子电池 (LIB) 作为最有前途的储能介质,已广泛应用于智能电网、动力电动汽车和 3C 电子设备等领域^[1]。现代社会快速增长的能源需求,要求 LIB 在资本成本、长期循环性能、耐用性和能量密度等方面进一步发展,特别是对于电动汽车,“里程焦虑”仍然是一个主要问题。一般来说,作为锂离子的提供者,石墨是最具商业化的负极;然而,商业正极材料因其相对较低的容量阻碍了锂离子电池的进一步发展^[2]。在目前的正极材料中, LiCoO_2 (LCO) 比容量低,仅为理论容量的 50%^[3], CoO_2 层与层之间弱的范德瓦尔斯力造成 LiCoO_2 结构不稳定,以及 Co 元素的高成本和环境问题(毒性)也进一步限制了 LiCoO_2 的应用^[4]。与 LiCoO_2 结构类似的 LiNiO_2 材料因其制备过程比较困难、离子混排和热稳定性差等缺点严重阻碍了其商业应用。另外, LiMnO_2 层状正极材料的实际应用容量也高达 200 mAh/g,在高充电平台下 Mn^{3+} 发生 Jahn-Teller 效应而导致 LiMnO_2 的电化学性能降低和产生严重的安全问题^[5]。 LiFePO_4 具有较高的安全特性,但在低电压和低温条件下工作时,体积比能量低等缺点严重阻碍了其商业应用。此外,由于 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NCA) 电池材料技术壁垒高、铝是两性金属,不易析出、NCA 材料在高温下会发生热失控,造成严重后果等阻碍了其商业应用^[6]。 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NCM) 是层状锂过渡金属氧化物,由于过渡金属的协同作用,具有比容量大、低毒、热稳定性好、工作电压高等优点,被认为是最有前途的正极材料^[7]。

$\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NCM) 具有成本适中、能量密度大等优点,但其自身也有一些缺点。在高温条件下合成 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 时,由于 Ni^{2+} (0.069 nm) 和 Li^+ (0.076 nm) 的离子尺寸相似, Ni^{2+} 迁移在脱嵌过程中占据 Li 空位,从而导致阳离子混合^[8]。高电压充放电时会加剧离子的混合程度,导致不同过渡金属的晶格各向异性变化,使金属离子溶解,电极材料不可逆相变,导致电池容量损失和电压衰减,甚至产生气体和爆炸事故^[9]。为解决上述问题,表面涂层处理、掺杂、结构改性、电解液添加剂等改性方法被提出。其中,Al、V、Nb、Mg、La、Ti、Mo、Sn 和 F 等^[10-11] 离子被报道,并用于 NCM 材料的改性研究,离子掺杂能稳定结构与夹层中 Li^+ 脱嵌通道,

从而增强倍率性能和抑制了容量的衰减。例如,Di-anat 等人^[12] 报道 Al 掺杂可以降低阳离子混合和改善结构完整性,可以减少正极与电解质之间的反应。Li 等人^[13] 发现 Fe^{3+} 掺杂可引起 NCM 晶胞参数 a 和 c 值变大,从而导致 NCM 晶胞体积变大;使 Li^+ 脱嵌过程中 NCM 材料的晶体结构变得更加稳定。然而,有关 V^{5+} 离子掺杂的报道较少,Chen 等人^[14] 通过理论计算探索 V^{5+} 对 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 电化学行为的影响,发现掺杂 V 能有效地提高 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 电化学性能。金属离子可能具有较大的离子半径,可改变过渡金属的价态和作为锂离子层和过渡金属层的支柱。为了缓解电极材料的结构退化,Zhu 等人^[15] 通过引入了 V 离子掺杂的方法来改善 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$, 研究发现:传统的掺杂元素在工作电压下普遍处于非活性状态,电池的首次充电容量随着掺杂量的增加而略有下降。因此,优化适当的掺杂量以平衡容量和稳定性非常重要。Hu 等人^[16] 合成了层状 V 掺杂 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, 计算结果表明 V-O 键要远大于 Ni-O、Mn-O 和 Co-O,钒掺杂有效地抑制了 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 结构的坍塌;钒掺杂有效地减少了 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排,从而在充放电过程中降低了 Li^+ 扩散路径上的障碍和提高了 Li^+ 的扩散速度;证实了 V^{5+} 扩展了锂离子通道并增强了键合能,从而改善了结构稳定性和电子转移。由此可见,钒离子掺杂可以稳定 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 材料的结构,提高材料的电导率,从而改善 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 材料的电化学性能。鉴于此,笔者以 NH_4VO_3 为钒源,采用溶胶凝胶法合成了 V^{5+} 离子掺杂 LNCM-V 正极材料,研究结果表明:通过 V^{5+} 替代 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料中部分 Ni^{2+} 离子,有效地降低了 $\text{Ni}^{2+}/\text{Li}^+$ 阳离子混排,稳定了正极材料的晶体结构, Li^+ 离子的扩散系数得到增加,使 Li^+ 脱嵌过程中 LNCM-V 材料结构变得更加稳定。

1 试验部分

1.1 材料的制备

采用溶胶-凝胶结合高温固相法合成目标产物。将 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 99%, 过量 5%)、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 99%)、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 99%)、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 99%) 和 NH_4VO_3 按摩尔比 1.05 : 1/3 : 1/3 : 1/3-x : x ($x=0, 0.02$) 称取并加入 50 mL 去离子水,在 80 °C 下磁力搅拌,搅拌至完

全溶解;然后加入 3 g 聚乙二醇(分子量: 10 000),保持温度不变,继续搅拌 2 h;然后在 100 ℃ 干燥 12 h,得到前驱物。将得到的前驱体在 550 ℃ 下煅烧 5 h,再在 800 ℃ 下煅烧 10 h 后,可获得未掺杂的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 和 V^{5+} 离子掺杂的 $\text{LiNi}_{1/3-0.02}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{V}_{0.02}\text{O}_2$ 正极材料;并分别标注为 LNCM ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) 和 LNCM-V ($\text{LiNi}_{1/3-0.02}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{V}_{0.02}\text{O}_2$)。

1.2 材料表征

采用 Bruker-D8 XRD 射线衍射仪(Cu 靶, $K\alpha$ 为辐射源, $\lambda=0.1541$ nm)对材料进行 XRD 分析;场发射扫描电子显微镜(Hitachi, S-4 800 Scanning electron microscope)来观察样品的微观形态。

1.3 材料电化学性能测试

将制备的 LNCM 和 LNCM-V 电极材料、乙炔黑和聚偏氟乙烯(PVDF)以 8 : 1 : 1 的质量比均匀混合后,涂布在 Al 箔纸上,于 120 ℃ 条件下烘干,冲压成 10 mm 的电极片备用。以 1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ 为电解液,在装满氩气的手套箱中进行纽扣电池(CR2025)组装。采用电化学工作站(CHI 600E)和蓝电电池测试仪(CT3002A)进行阻抗性能和电极材料储锂性能测试。

2 结果与讨论

图 1 为 LNCM 和 LNCM-V 样品的 XRD 谱。由图 1 可知,样品为六方晶系 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构,具有较高的结晶度,衍射峰 (006)/(102) 和 (108)/(110) 两组双峰发生明显地分裂。与纯的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 相比,钒掺杂 LNCM-V 样品的晶体结构没有发生变化。LNCM 和 LNCM-V 样品的 $I_{(003)/(104)}$ 比值分别为 1.22 和 1.36(均大于 1.2),表明材料中离子混排度小。另外,采用最小二乘法计算得到 LNCM 和 LNCM-V 样品的晶胞参数 a 和 c 值^[13],如表 1 所示,LNCM-V 样品的晶胞参数 c (1.423 5 nm) 大于未掺杂的 LNCM 样品($c=1.422$ 3 nm),说明 LNCM-V 样品具有更快的 Li^+ 扩散速度和较好的电化学性能。

图 2 为 LNCM 和 LNCM-V 样品的 SEM 形貌。由图 2 可知,LNCM 和 LNCM-V 样品均为不规则的颗粒,LNCM 和 LNCM-V 样品直径都为 100 ~ 300 nm。但是,LNCM 样品团聚现象较为严重,表面粗糙。伴随着钒离子的掺杂,LNCM-V 样品的形貌变得较为均匀,纳米颗粒表面较为光滑。

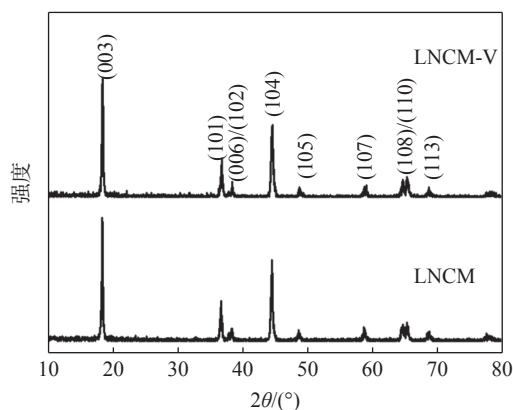


图 1 LNCM 和 LNCM-V 样品的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of the LNCM and LNCM-V samples

表 1 LNCM 和 LNCM-V 样品的晶胞参数
Table 1 Lattice parameters of the LNCM and LNCM-V samples

	a/nm	c/nm	$R_{(003)/(104)}$
LNCM	0.285 61	1.422 3	1.22
LNCM-V	0.285 93	1.423 5	1.36

图 3 为 LNCM 和 LNCM-V 电极材料的循环性能,电流密度为 0.5 C (1 C = 220 mA/g)。由图 3 可知,LNCM 电极的初始放电比容量为 182 mAh/g,经过 80 次循环后,降为 132 mAh/g,为初始放电比容量的 72.5%,其库伦效率为 98.1%。在相同条件下,LNCM-V 电极经过 80 次循环后,容量仅降为 169 mAh/g,为初始放电比容量的 92.3%,其库伦效率为 99.9%,远高于纯的 LNCM 电极;同时,LNCM-V 电极的首次库伦效率要高于 LNCM 电极(图 3(c)),即钒离子掺杂有效地改善了材料的循环性能。图 3(b)为 LNCM-V 电极材料的充放电曲线,LNCM-V 电极的氧化还原峰位于 3.6 ~ 3.9 V,分别对应 Ni^{2+} 和 Co^{3+} 的氧化还原峰;另外,在 3.0 V 左右没有发现 Mn^{3+} 氧化还原峰,说明样品中不含 Mn^{3+} 离子;在此电压范围 Mn^{4+} 不活跃,有利于充放电过程中电极材料结构的稳定^[17]。图 3(d)为 LNCM 和 LNCM-V 电极材料的倍率性能,在电流密度分别为 0.5、1、2、5 C 和 10 C 时,LNCM 电极材料的可逆容量分别为 180、150、104、71 和 56 mAh/g;当电流密度降到 0.5 C 时,容量回到 156 mAh/g。而钒离子掺杂制备的 LNCM-V 电极材料则表现出较好的倍率性能,在相同条件下,放电比容量分别为 182、160、134、100 和 76 mAh/g;当电流密度回到 0.5 C 时,比容量回到 170 mAh/g。由图 3 可知,与纯的 LNCM 电极材料相比,LNCM-V 电极材料则表现出较好的储锂性能,这主要是由于通过钒离子

部分替换 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 层状材料中的 Ni^{2+} 离子, 使材料的结构更加稳定, 充放电过程中电极材料的结构不易发生破碎^[17]。钒离子部分替换 Ni^{2+} 离子,

有效地减少了 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排, 从而提高了 Li^+ 的扩散速度和导电率, 从而有效地改善了 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的电化学性能^[18]。

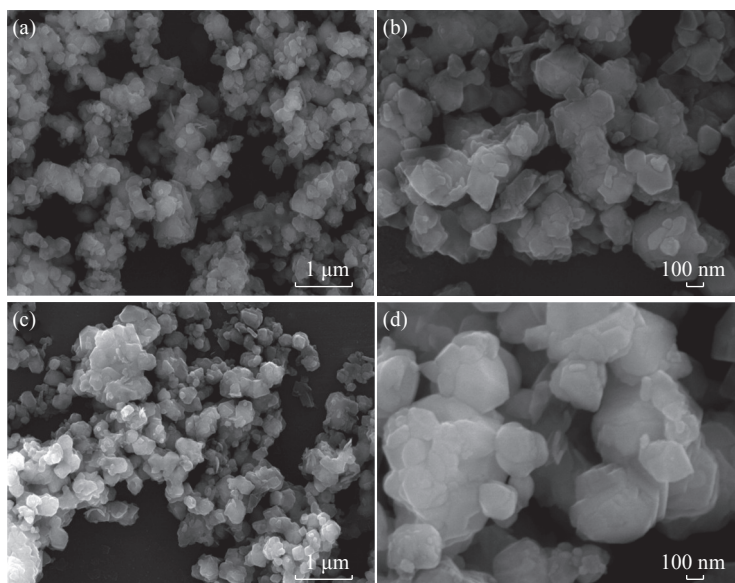


图 2 (a, b) LNCM 和 (c, d) LNCM-V 样品的 SEM 形貌
Fig. 2 SEM images of the (a, b) LNCM and (c, d) LNCM-V samples

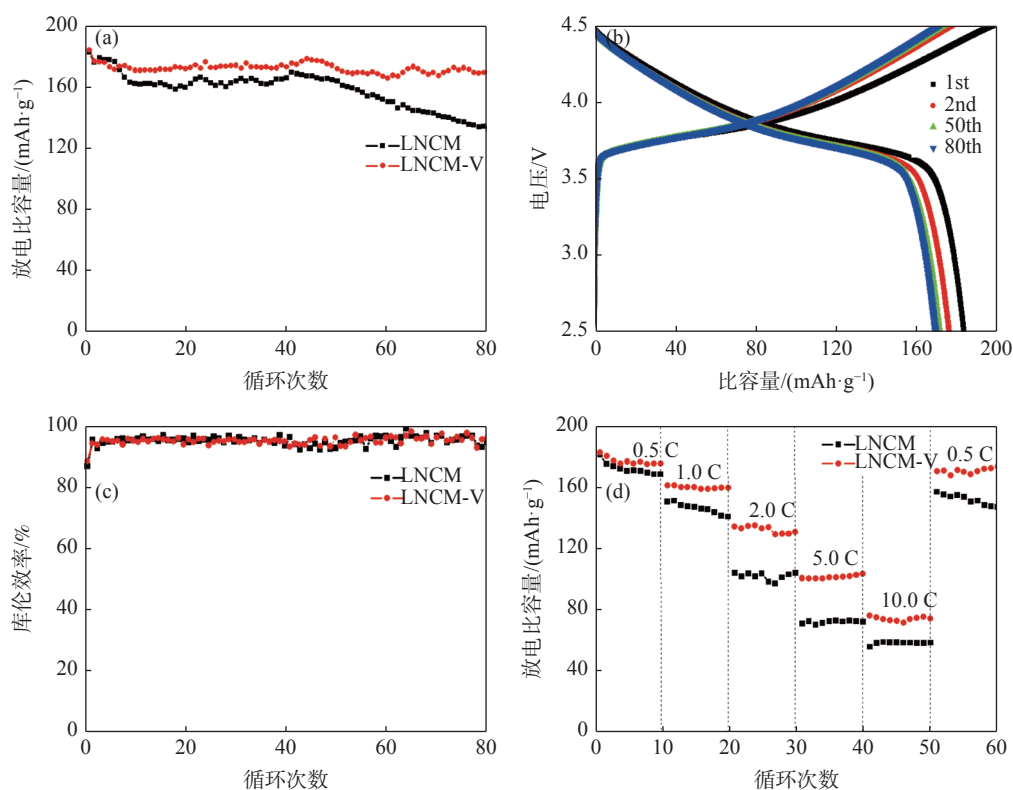


图 3 (a) LNCM 和 LNCM-V 样品的循环性能, (b) LNCM-V 样品的充放电曲线, (c) LNCM 和 LNCM-V 样品的库仑效率, (d) LNCM 和 LNCM-V 样品的倍率性能

Fig. 3 (a) Cycle performances of the LNCM and LNCM-V samples, (b) Charge/discharge profiles of the LNCM-V sample, (c) Coulombic efficiency of the LNCM and LNCM-V samples, (d) Rate performance of the LNCM and LNCM-V samples

图4为LNCM和LNCM-V电极材料的电化学阻抗谱。两个样品的阻抗曲线都由半圆和不规则的直线组成,不同斜率的直线和半圆的直径分别代表Warburg阻抗和电荷转移电阻(R_{ct})的大小。由图4可知,LNCM-V电极($R_{ct} = 137 \Omega$)的阻抗要小于LNCM (183Ω);同时,LNCM-V电极也显示了更大的斜率。测试结果表明LNCM-V电极具有快速的 Li^+ 离子扩散和电荷转移速度,从而表现出更好的电化学性能。

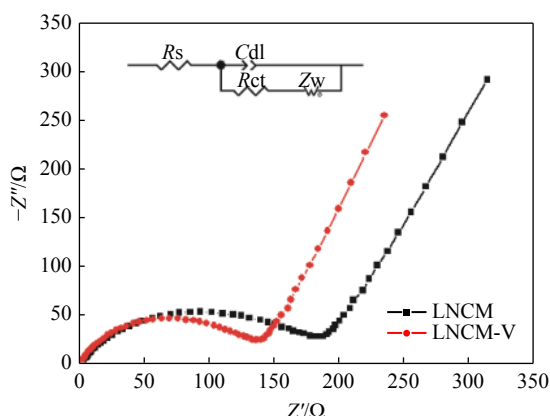


图4 LNCM和LNCM-V样品的阻抗谱
Fig. 4 EIS of the LNCM and LNCM-V samples

V^{5+} 离子掺杂LNCM-V正极材料电化学性能提高的原因主要是:① $\Delta_f G^\theta(\text{V}_2\text{O}_5)$ 的负值比远大于 $\Delta_f G^\theta(\text{V}_2\text{O}_5)$ 、 $\Delta_f G^\theta(\text{NiO})$ 、 $\Delta_f G^\theta(\text{Ni}_2\text{O}_3)$ 、 $\Delta_f G^\theta(\text{MnO}_2)$ 和 $\Delta_f G^\theta(\text{Co}_3\text{O}_4)$ (其中, $\Delta_f G^\theta(\text{V}_2\text{O}_5)$ 、 $\Delta_f G^\theta(\text{NiO})$ 、

$\Delta_f G^\theta(\text{Ni}_2\text{O}_3)$ 、 $\Delta_f G^\theta(\text{MnO}_2)$ 和 $\Delta_f G^\theta(\text{Co}_3\text{O}_4)$ 分别为 -1419.5 、 -211.7 、 489.5 、 -461.5 kJ/mol 和 -774 kJ/mol ,这意味着V-O的键能强于Ni-O、Co-O和Mn-O的键能^[19]。因此,通过在层状结构中用钒取代部分过渡金属,取代材料的总金属-氧键合比 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 强^[20]。②此外,三元正极材料中锰元素为 Mn^{4+} ,可以有效地保持结构稳定性。 V^{5+} (0.054 nm)的半径与 Mn^{4+} (0.053 nm)的半径相似,掺杂可以抑制晶格畸变并增强结构稳定^[21]。③ V^{5+} 替代部分 Ni^{2+} 离子,引起晶胞体积变大,降低阳离子混排,增加 Li^+ 在晶格的扩散系数, Li^+ 脱嵌过程中材料的结构变得更加稳定^[22]。

3 结论

采用溶胶-凝胶法成功制备了钒掺杂LNCM-V正极材料。与纯的LNCM材料相比,LNCM-V正极材料的形貌没有发生改变;LNCM-V正极材料的 $I_{(003)/(104)}$ 比值和晶胞参数 a 、 c 值都变大。电化学性能测试结果表明所制备的LNCM-V样品表现出较好的电化学性能。 V^{5+} 离子替代 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料中部分 Ni^{2+} 离子,通过在层状结构中用钒取代部分过渡金属,V-O的键能强于Ni-O、Co-O和Mn-O的键能,使取代材料的总金属-氧键合比未改性材料强,从而有效地降低了阳离子混排,稳定了正极材料的晶体结构,增加 Li^+ 在晶格的扩散系数,使材料在 Li^+ 脱嵌过程中变得结构更加稳定。

参考文献

- [1] Aida T, Tsutsui Y, Kanada S, *et al.* Ammonium tungstate modified Li-rich $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.35}\text{Co}_{0.35}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ to improve rate capability and productivity of lithium-ion batteries[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2017, 21: 2047–2054.
- [2] Hy S, Liu H, Zhang M, *et al.* Performance and design considerations for lithium excess layered oxide positive electrode materials for lithium ion batteries[J]. *Energy Environmental Science*, 2016, 9: 1931–1954.
- [3] Chen Y, Wang G X, Konstantinov K, *et al.* Synthesis and characterization of $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ as a cathode material for secondary lithium batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 119-121: 184–188.
- [4] Sun Y K, Myung S T, Park B C, *et al.* High-energy cathode material for long-life and safe lithium batteries[J]. *Nature Materials*, 2009, 8: 320–324.
- [5] Yu Y, Luo Y F, Wu H C, *et al.* Ultrastretchable carbon nanotube composite electrodes for flexible lithium-ion batteries[J]. *Nanoscale*, 2018, 10: 19972–19978.
- [6] Zheng H, Chen X, Yang Y, *et al.* Self-assembled $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ nanosheet cathode with high electrochemical performance[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2017, 9: 39560–39568.
- [7] Yoon C S, Park K J, Kim U H, *et al.* High-energy Ni rich $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}]\text{O}_2$ cathodes via compositional partitioning for next generation electric vehicles[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29: 10436–10445.
- [8] Li L, Liu Q, Huang J J, *et al.* Synthesis and electrochemical properties of Zn-doping $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material for lithium-ion battery application[J]. *Journal of Materials Science:Materials in Electronics*, 2020, 31: 12409–12416.

- [9] Yang X Q, Tang Z F, Wang H Y, *et al.* Improving the electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ by double-layer coating with Li_2TiO_3 for lithium-ion batteries[J]. *Ionics*, 2016, 22: 2235–2238.
- [10] Yang X H, Zuo Z C, Wang H Y, *et al.* The contradiction between the half-cell and full-battery evaluations on the tungsten-coating $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 180: 604–609.
- [11] Yang D J, Li X J, Wu N N, *et al.* Effect of moisture content on the electrochemical performance of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ /graphite battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 188: 611–618.
- [12] Dianat A, Seriani N, Bobeth M, *et al.* Effects of Al-doping on the properties of Li–Mn–Ni–O cathode materials for Li-ion batteries: an ab initio study[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1: 9273–9280.
- [13] Li H J, Chen G, Zhang B, *et al.* Advanced electrochemical performance of $\text{Li}[\text{Ni}_{(1/3-x)}\text{Fe}_x\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ as cathode materials for lithium-ion battery[J]. *Solid State Communications*, 2008, 146: 115–120.
- [14] Chen Y H, Zhang J, Li Y, *et al.* Effects of doping high-valence transition metal (V, Nb and Zr) ions on the structure and electrochemical performance of LIB cathode material $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, 23: 11528.
- [15] Zhu H L, Xie T, Chen Z Y, *et al.* The impact of vanadium substitution on the structure and electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 135: 77–85.
- [16] Hu Z Y, Wang L L, Luo Y Z, *et al.* Vanadium-doped $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ with decreased lithium/nickel disorder as high-rate and long-life lithium ion battery cathode[J]. *Science Advanced Today*, 2015, 1: 25218.
- [17] Yang C F, Zhang X S, Huang M Y, *et al.* Preparation and rate capability of carbon coated $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as cathode material in lithium ion batteries[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2017, 9: 12408–12415.
- [18] Riekehr L, Liu J L, Schwarz B, *et al.* Effect of pristine nanostructure on first cycle electrochemical characteristics of lithium-rich lithium-nickel-cobalt-manganese-oxide cathode ceramics for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 306: 135–147.
- [19] Meng X, Cao H, Hao J, *et al.* Sustainable preparation of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ cathode materials by recycling waste materials of spent lithium-ion battery and vanadium-bearing slag[J]. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 2018, 6: 5797–5805.
- [20] Peng L L, Zhu Y, Khakoo U, *et al.* Self-assembled $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ nanosheet cathodes with tunable rate capability[J]. *Nano Energy*, 2015, 17: 36–42.
- [21] Wu F, Wang M, Su Y, *et al.* Effect of TiO_2 -coating on the electrochemical performances of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 191: 628–632.
- [22] Cabelguen P E, Peralta D, Cugnet M, *et al.* Impact of morphological changes of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ on lithium-ion cathode performances[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 346: 13–23.

编辑 杨冬梅

中核钛白与伟力得签署全钒液流电池储能全产业链战略合作协议

(7月7日消息)中核钛白公告,与伟力得签署《全钒液流电池储能全产业链》战略合作协议,双方前期将重点开发甘肃省内钒矿资源,并全力在国内外获取优质钒矿资源,所获资源全部由双方设立的合资公司持有经营,为国内、国际储能产业健康持续稳定发展提供有力保障。双方共同在全国布局开发长时储能市场,“十四五”期间以甘肃及周边西北区域为主。

摘自 <https://baijiahao.baidu.com/s?id=1737696334623382989&wfr=spider&for=pc>