



高压实密度 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料的制备及性能

陈 漾^{1,2}, 唐朝辉^{1,2}, 熊 学^{1,2}, 李碧平^{1,2}, 刘志立^{1,2}

(1. 湖南有色金属研究院, 长沙 410015;
2. 湖南美特新材料科技有限公司, 长沙 410200)

摘要: 将 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 前驱体、碳酸锂与 H_3BO_3 按一定配比高效混合, 采用固相烧结法制备高压实密度 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 粉体正极材料, 探讨 H_3BO_3 添加量对正极材料物理性能、极片压实密度及电化学性能的影响。使用 X 射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)表征材料的物理性能, 将正极材料制作成软包装全电池, 并对其电化学性能进行测试。结果表明: H_3BO_3 具有助熔作用; 能增加一次粉体正极材料颗粒的粒径, 并提高颗粒致密度, 对正极材料的晶体结构没有影响, 但对正极材料粒径、pH、比表面积及振实密度等产生影响。将 H_3BO_3 添加量为 0.6%(质量分数)时制备的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料制成正极片后, 其极限压实密度最高达到 3.9 g/cm^3 ; 与采用常规 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料制成的正极片(压实密度 $\leq 3.5 \text{ g/cm}^3$)相比, 其体积能量密度提高约 11.4%; $0.5C$ 首次放电比容量为 $153.64 (\text{mA}\cdot\text{h})/\text{g}$, $1C$ 循环首次放电比容量为 $152.22 (\text{mA}\cdot\text{h})/\text{g}$, 100 次循环容量保持率为 96.99%, 其综合电化学性能优于常规 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料的。

关键词: 锂离子电池; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$; 压实密度; H_3BO_3 ; 助熔作用

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

Synthesis and properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode material with high compacted density

CHEN Yang^{1,2}, TANG Zhao-hui^{1,2}, XIONG Xue^{1,2}, LI Bi-ping^{1,2}, LIU Zhi-li^{1,2}

(1. Hunan Research Institute for Nonferrous Metals, Changsha 410015, China;
2. Hunan Metal New Materials Technology Co., Ltd., Changsha 410200, China)

Abstract: $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode material with high compacted density was synthesized through solid-state sintering method using $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ precursor, lithium carbonate and H_3BO_3 at a certain proportion as raw materials. The effects of H_3BO_3 addition on the physical properties, compacted density and electrochemical properties of the cathode material were studied. The physical properties were investigated by X-ray diffractometry (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The flexible package batteries were fabricated to inspect the electrochemical properties. The results show that H_3BO_3 with fluxing action can refine the primary particle size and improve the compact level of the particles. H_3BO_3 has no influence on the crystal structure, but has impact on the particle size, pH, specific surface area and the tap density. The electrochemical property of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ with 0.6% H_3BO_3 (mass fraction) is better than that of normal $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode material. The operating limiting compacted density of the electrode increases from 3.5 g/cm^3 to 3.9 g/cm^3 , so that the volume energy density improves by about 11.4%. The first discharge specific capacity is $153.64 (\text{mA}\cdot\text{h})/\text{g}$ and $152.22 (\text{mA}\cdot\text{h})/\text{g}$ at $0.5C$ and $1C$, respectively. The discharge capacity retention is 96.99% after 100 cycles.

Key words: lithium ion battery; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$; compacted density; H_3BO_3 ; fluxing action

近几年来,锂离子电池逐渐从便携式电子产品市场延伸至高端电子产品和动力电池领域,对电池的能量密度、循环寿命和安全性能等提出了更高的要求。目前,商业化的锂离子电池主要采用钴酸锂 LiCoO_2 和镍钴锰三元复合材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($0 < x, y, z < 1$) 作为正极材料。但是, LiCoO_2 存在钴资源稀缺、钴毒性较大、热稳定性和过充安全性能较差等问题,限制了锂离子电池应用领域的拓展。 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 则以其成本低、比容量高、倍率性能好、安全性能好等优点被认为最有可能取代 LiCoO_2 的正极材料^[1-4]。

在工业化应用中,与 LiCoO_2 相比, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 主要缺点是压实密度偏低($\leq 3.5 \text{ g/cm}^3$),极大地制约了它在高能量密度锂离子电池领域的应用。造成 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 压实密度偏低的主要原因是它是由一次颗粒团聚成的二次颗粒,振实密度低,同时在辊压下容易发生破碎。

研究者们提出了一些提高 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 压实密度的方法:掺杂 Mg 等微量元素、提高 Li 配比、提高烧结温度等^[5-6],但是并没有进行详细地分析。硼氧化物具有助熔作用,能够促进晶体生长,应用于锂金属层状化合物^[7-8]。ALCANTARA 等^[7]通过添加 H_3BO_3 在低温下制备了 B 掺杂的 LiCoO_2 ,其粒径从 $0.5\sim 3 \mu\text{m}$ 增加到了 $1.5\sim 6 \mu\text{m}$,首次放电容量和库伦效率提升。JOUANNEAU 等^[8]详细研究了 B_2O_3 作为烧结剂对 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1/2$) 振实密度的影响,证实了 $0.5\%\sim 1\%$ (质量分数) B_2O_3 可以使 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.375}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.375}]\text{O}_2$ 的振实密度达到最大值,相应地提高了电极压实密度,对电性能影响较小。而将 H_3BO_3 用于合成高压实密度 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料的研究却未见详细的报道。 H_3BO_3 作为一种弱酸,会与碱性镍钴锰氢氧化物 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 发生化学反应,能使分解产物 B_2O_3 分散更均匀、与 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 复合更紧密,助熔效果更显著。

本文作者以 H_3BO_3 为助熔剂,以镍钴锰氢氧化物 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 、碳酸锂 Li_2CO_3 为原料,采用固相烧结法制备了高压实密度 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料,考察 H_3BO_3 添加量对材料的物理性能、极片压实密度和电化学性能的影响。

1 实验

1.1 材料制备

镍钴锰氢氧化物 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ (湖南邦普循环科技有限公司生产,电池级)与碳酸锂 Li_2CO_3 (电池级)、按理论化学计量比 Li 与(Ni+Co+Mn)摩尔比 1.05:1

配料,同时加入一定量的硼酸 H_3BO_3 (分析纯),用高效混料机混合均匀,其中 H_3BO_3 的添加量(质量分数)分别为 0、0.3%、0.6%、0.9%,分别编号为 N₀、N₁、N₂、N₃。放置于带有鼓风装置的特制马弗炉中,以 5 °C/min 的升温速率升温至 850 °C,恒温 5 h,之后又以升温速率 5 °C/min 升至 950 °C,恒温 5 h。整个烧结过程中,抽风机风量为 10 m³/min。冷却至室温,破碎、过筛处理后即得到 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料。

1.2 材料表征

使用 X 射线衍射仪(日本 RigaKu 公司生产,D/max2550VB 型,18 kW)分析样品物相,Cu K_α 钝辐射,扫描范围 10°~80°,扫描速度 2.0 (°)/min,管电压 40 kV,管电流 300 mA。采用美国 FEI 公司生产的 Nova NanoSEM 250 型超高分辨率场发射扫描电子显微镜观察样品的微观形貌和粒径大小等。使用 Malvern 2000 型激光粒度仪分析样品的粒度分布。使用振实密度仪测试样品的振实密度,每分钟振动 300 次,总共振动 3000 次,样品质量为 500 g。使用康塔公司生产的 nova2000e 型比表面积测试仪测试样品的比表面积。使用雷磁 PHS-3C 型 pH 计(上海精密科学仪器有限公司生产)测试样品的 pH。

1.3 实验电池制作及电化学性能测试

本实验中软包装全电池的设计容量为 1500 mA·h,正极极片双面密度设为 38 mg/cm²,FSN-4 型人造石墨(上海杉杉科技有限公司生产)负极极片双面密度设为 20 mg/cm²,负极压实密度固定为 1.5 g/cm³。正极极片做 2 个不同的压实密度,即 3.5 g/cm³ 和使用极限压实密度。

按照质量比 93.5:3.5:3 称取活性物质、聚偏四氟乙烯 PVDF 和导电剂 Super P,经过调浆、涂布、烘干、滚压、分切、焊极耳、卷绕、压芯、注液、封口等过程。使用的电解液型号为国泰华容公司生产的 LB-315。将电池进行化成后用于测试电性能。采用新威电池测试系统(深圳新威尔电子有限公司生产)测试电池充放电性能,测试条件如下:室温(25 °C)、电压范围 3.0~4.2 V、电池分容倍率为 0.5C、循环测试倍率为 1C。

2 结果与讨论

2.1 正极材料的物理性能表征

2.1.1 正极材料的物相组成

图 1 所示为 N₀、N₁、N₂、N₃ 样品的 XRD 谱。由

图 1 可知, 4 个样品的谱图非常相似, 均为标准的 $a\text{-NaFeO}_2$ 层状结构, 属 $R\bar{3}m$ 空间群, 没有杂峰。图 1 中主要特征峰都比较尖锐, (003)和(104)的峰强度比值均大于 1.2, 且(106)与(102)峰、(108)与(110)峰分裂比较明显, 表明制备的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 结晶度高, 层状结构完整, 且阳离子混排程度低^[9~10]。由此可知, 添加 H_3BO_3 对材料的晶体结构没有影响。

2.1.2 正极材料的显微形貌

图 2 所示为 N_0 、 N_1 、 N_2 、 N_3 样品的 SEM 像。由图 2 可知, 制备的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 正极材料

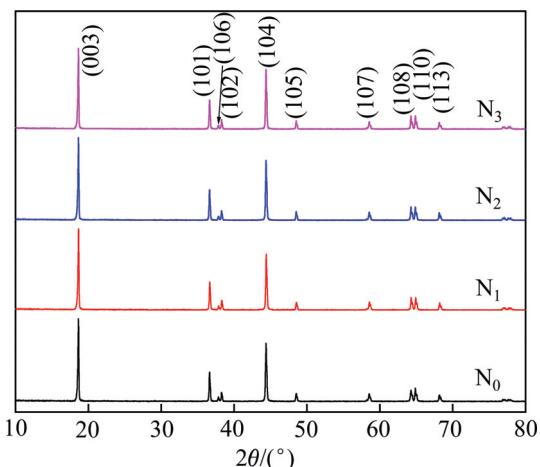


图 1 样品 N_0 、 N_1 、 N_2 、 N_3 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of samples N_0 , N_1 , N_2 , N_3

粉体都为一次颗粒团聚成的类球形颗粒。 N_0 样品中一次颗粒比较均匀, 且粒径都在 1 μm 以下, 颗粒之间较疏松(见图 2(a))。而图 2(b)~(d)中显示出材料的一次颗粒长大, 颗粒之间更加致密, 且随着 H_3BO_3 添加量的提高, 一次颗粒粒径明显增大。这表明 H_3BO_3 具有助熔作用, 其液相效应^[11]促使一次颗粒晶体在相同温度下生长速度加快, 烧结致密度增加。

2.1.3 正极材料的其他主要物理性能表征

表 1 所列为样品 N_0 、 N_1 、 N_2 和 N_3 的物理性能参数。从粒度分析结果可知, 随着 H_3BO_3 添加量的增加, 颗粒粒度稍有增大, 这与一次颗粒的长大程度有关。pH 是 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 材料很重要的一个产品指标, 因为 Ni 含量偏高, 若工艺条件控制不当, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 容易产生 pH 过高的问题, 影响材料的加工性能和循环性能等^[12~13]。根据测试结果显示, H_3BO_3 的加入会导致材料的 pH 升高, 但是升高幅度不大, 对电化学性能的影响将在后文中进一步讨论。比表面积也是影响 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 材料电性能的重要指标之一。比表面积大会导致正极极片易吸水、首次库伦效率低、高温性能差等问题。由表 1 可知, 随着 H_3BO_3 添加量的增加, 样品的比表面积降低, 有利于电性能的发挥。振实密度与压实密度并不成绝对的正比关系^[8, 14], 添加 H_3BO_3 后, 材料的振实密度提高, 但添加量为 0.6% 时, 振实密度最高。

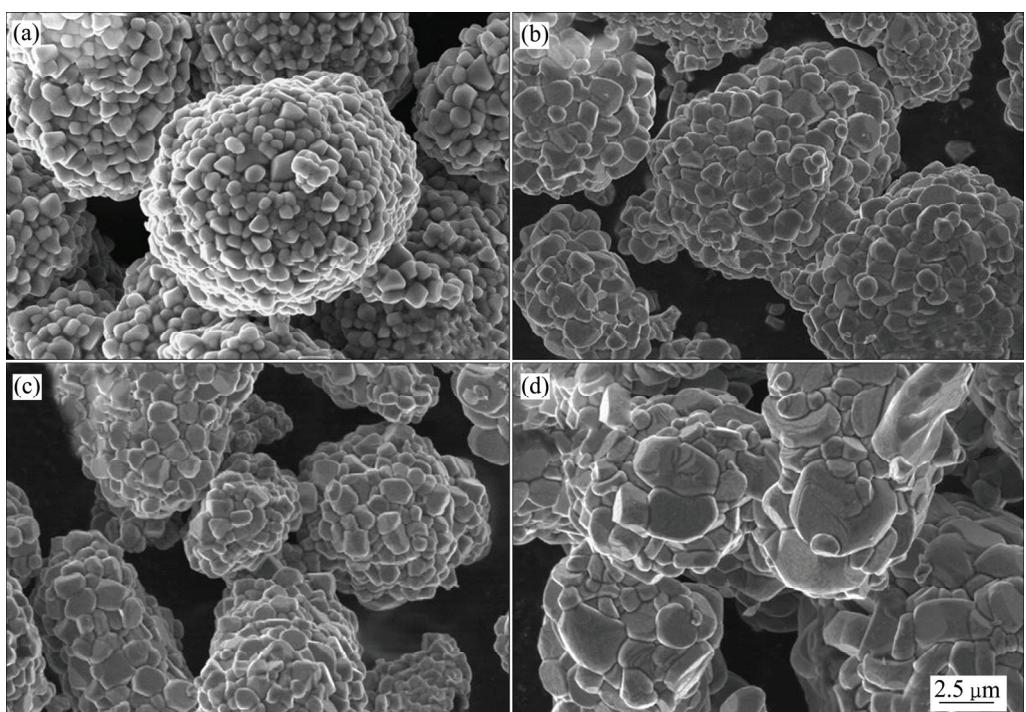


图 2 样品 N_0 、 N_1 、 N_2 、 N_3 的 SEM 像

Fig. 2 SEM images of samples N_0 (a), N_1 (b), N_2 (c), N_3 (d)

表1 样品 N₀, N₁, N₂ 和 N₃ 的物理性能参数**Table 1** Physical properties parameter of samples N₀, N₁, N₂ and N₃

Sample	Particle size distribution/ μm			pH	Specific surface area/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Tap density/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$
	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀			
N ₀	6.697	11.42	19.077	11.45	0.372	2.35
N ₁	6.743	12.085	20.702	11.50	0.307	2.45
N ₂	6.892	12.209	21.11	11.52	0.291	2.72
N ₃	6.947	12.495	21.581	11.56	0.263	2.58

2.1.4 正极极片的使用极限压实密度及表面形貌

对制备好的极片进行压实密度试验, 分别取不同样品的 10 cm×10 cm 大小的极片, 利用 DYG-703B 型油压增压对辊机处理极片, 获得不同的压实密度。压实密度的计算公式如下所示:

$$\rho = \frac{m_s - m_{\text{Al}}}{A_s(l_s - l_{\text{Al}})} \quad (1)$$

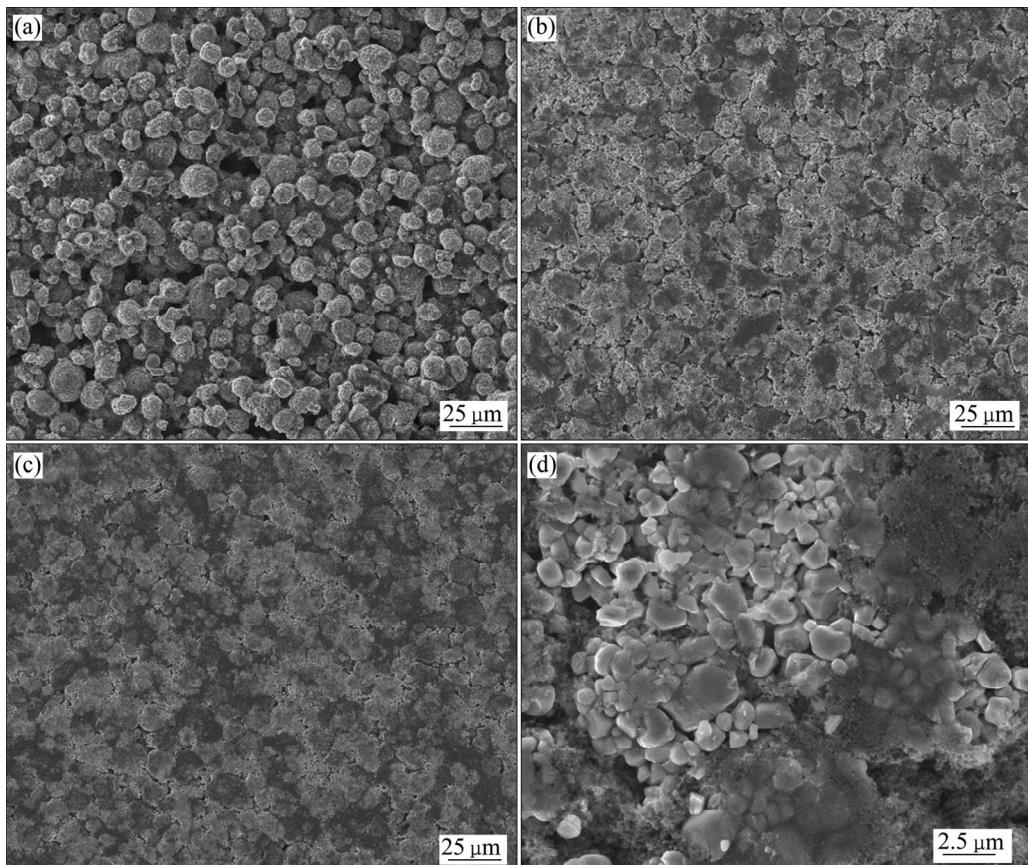
式中: ρ 为压实密度; m_s 为极片质量; m_{Al} 为铝箔质量; A_s 为极片面积; l_s 为压实后极片厚度; l_{Al} 为铝箔

厚度。

同时, 采用极片对折后折痕处不断裂、对光观察不透光的方法判断使用极限压实密度。根据试验结果得到 4 种材料的使用极限压实密度分别如下: 样品 N₀, 3.5 g/cm³; 样品 N₁, 3.6 g/cm³; 样品 N₂, 3.9 g/cm³; 样品 N₃, 3.7 g/cm³。由此可以计算得知, 当压实密度从 3.5 g/cm³ 提高到 3.9 g/cm³ 时, 极片的体积能量密度提高约 11.4%。N₂ 正极极片的 SEM 像如图 3 所示。在未压实的正极极片中(见图 3(a)), 活性物质二次颗粒排列疏松, 孔隙率较大; 随着压实密度的增大, 颗粒之间排列更加紧密, 相互之间接触性更好, 有利于电性能的发挥。压实密度为 3.9 g/cm³ 的正极极片中活性物质的一次颗粒出现一定程度的破碎现象, 即一次颗粒之间的间隙增加。

2.2 全电池电化学性能表征

将样品 N₀、N₁、N₂ 和 N₃ 组装成软包装全电池, 为了对比 H₃BO₃ 添加量对正极材料电化学性能的影响, 正极极片的压实密度都取为 3.5 g/cm³。图 4 所示为 0.5C 首次充放电曲线, 图 5 所示为 1C 循环 100 次的放电比容量和容量保持率曲线, 具体电性能数据列于表 2 中。未添加 H₃BO₃ 的样品 N₀ 在 0.5C 时的首次

**图3** 压实密度不同时样品 N₂ 的 SEM 像**Fig. 3** SEM images of sample N₂ with different compacted densities: (a) Uncompacted; (b) 3.6 g/cm³; (c) 3.9 g/cm³; (d) 3.9 g/cm³

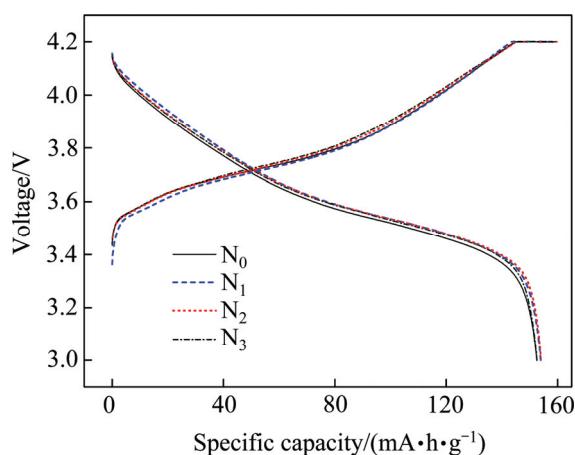


图 4 样品 N_0 , N_1 , N_2 和 N_3 在 $0.5C$ 倍率下的首次充放电曲线

Fig. 4 First charge-discharge curves of samples N_0 , N_1 , N_2 and N_3 at $0.5C$

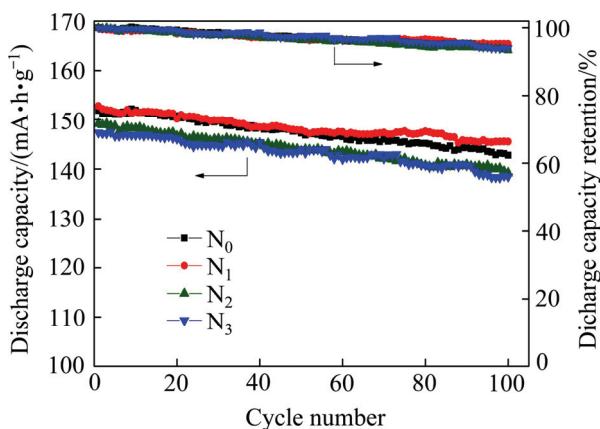


图 5 样品 N_0 , N_1 , N_2 和 N_3 在 $1C$ 倍率下的循环性能曲线

Fig. 5 Cycling performance curves of samples N_0 , N_1 , N_2 and N_3 at $1C$

表 2 样品 N_0 , N_1 , N_2 和 N_3 的全电池电化学性能

Table 2 Electrochemical performance of samples N_0 , N_1 , N_2 and N_3 for full cell test

Sample No.	First discharge capacity at $0.5C/(\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1})$	Coulomb efficiency/%	First discharge capacity at $1C/(\text{mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1})$	Discharge capacity retention/(100 cycles)%
N_0	152.48	96.10	151.85	94.04
N_1	153.92	96.01	152.78	95.24
N_2	154.06	95.97	149.16	93.35
N_3	152.60	95.89	147.35	94.02

放电比容量为 $152.48 (\text{mA} \cdot \text{h})/\text{g}$, 首次库伦效率为 96.10%。样品 N_1 、 N_2 、 N_3 的首次放电比容量均有所上升, 但是库伦效率有所降低。循环性能测试结果显示, 在 $1C$ 倍率下, 随着 H_3BO_3 添加量从 0.3% 提高到 0.9%, 首次放电比容量明显降低, 原因可能是 H_3BO_3 促进了一次颗粒长大, 导致 Li^+ 在固相中扩散距离增加, 从而降低了材料的倍率性能^[15-16]。样品 N_0 、 N_1 、 N_2 和 N_3 的 100 周循环容量保持率差距不大。由此可见, 添加适量的 H_3BO_3 对材料的循环性能没有明显不利影响。

不同压实密度的 N_2 在 $0.5C$ 倍率下的首次充放电曲线如图 6 所示, 具体数据见表 3。随着极片压实密度的增加, 电池的首次放电比容量降低幅度不到 $1 (\text{mA} \cdot \text{h})/\text{g}$, 首次库伦效率稍有提高, 这表明压实密度对电池首次充放电比容量基本没有影响。不同压实密度下的 N_2 在 $1C$ 倍率下的循环曲线如图 7 所示, 具体数据见表 3。随着极片压实密度的提高, 循环首次放

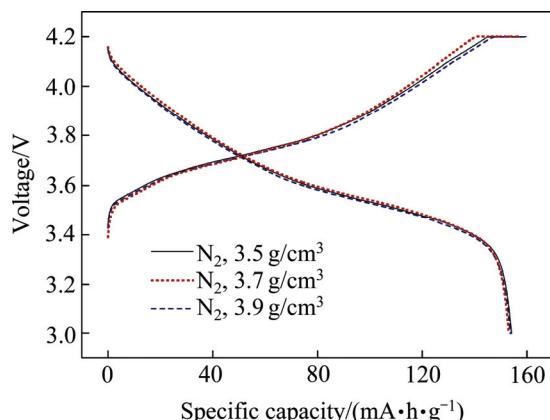


图 6 不同压实密度时样品 N_2 在 $0.5C$ 倍率下的首次充放电曲线

Fig. 6 First charge-discharge curves of sample N_2 with different compacted densities at $0.5C$

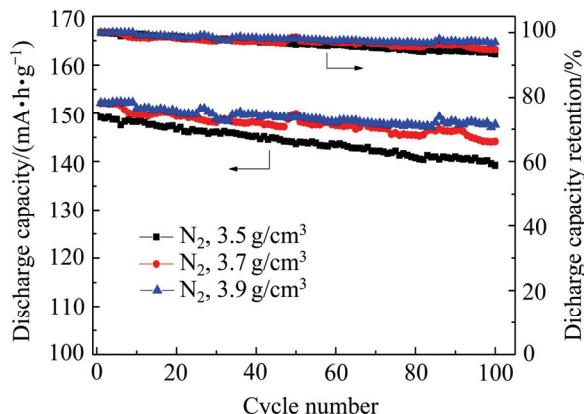


图 7 不同压实密度时样品 N_2 在 $1C$ 倍率下的循环性能曲线

Fig. 7 Cycling performance curves of sample N_2 with different compacted densities at $1C$

表3 N₂不同压实密度的全电池电化学性能

Table 3 Electrochemical performance of N₂ with different compacted densities for full cell test

Compacted density/ (g·cm ⁻³)	First discharge capacity at 0.5C/(mA·h·g ⁻¹)	Coulomb efficiency/%	First discharge capacity at 1C/(mA·h·g ⁻¹)	Discharge capacity retention (100 cycles)/%
3.5	154.06	96.49	149.16	93.35
3.6	153.07	97.63	152.13	94.73
3.7	153.64	97.34	152.22	96.99

电比容量提高，循环容量保持率也提高，压实密度为3.9 g/cm³时，首次放电比容量为152.22 (mA·h/g)，100次循环容量保持率为96.99%，这说明提高压实密度，材料的倍率性能和循环性能都得到了提高，这可能是由于提高压实密度，极片内部颗粒之间、颗粒与电解液之间接触更紧密，有利于锂离子的嵌入和脱出，从而倍率性能提高^[15]；同时，B元素可能以B₂O₃的形式包覆在材料表面，抑制了材料与电解液之间的副反应，从而提高了循环性能^[17]。

3 结论

1) Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)₂前驱体和碳酸锂为原料，采用固相烧结法、添加适量的H₃BO₃制备了高压实密度LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂正极材料，H₃BO₃在晶体生长过程中起到了助熔作用。随着H₃BO₃添加量的增加，材料的一次颗粒长大，致密度增加，晶体结构没有发生变化，粒度、pH、比表面积、振实密度稍有变化。

2) H₃BO₃添加量为0.6%时，LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂制成的极片具有最高的使用极限压实密度3.9 g/cm³，体积能量密度提高约11.4%。

3) 全电池测试结果显示，添加H₃BO₃仅对倍率性能有明显不利影响。H₃BO₃添加量为0.6%时，LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂极片随着压实密度的增大，0.5C首次充放电比容量基本不变，而倍率和循环性能提升；压实密度为3.9 g/cm³时，0.5C首次充放电比容量为153.64 (mA·h/g)，1C循环首次放电比容量为152.22 (mA·h/g)，100次循环容量保持率为96.99%，综合电化学性能优异。

REFERENCES

[1] GOODENOUGH J B, KIM Y. Challenges of rechargeable

- lithium batteries[J]. Chemistry of Materials, 2010, 22: 587–603.
- [2] CHEBIAM R V, KANNAN A M, PRADO F, MANTHIRAM A. Comparison of the chemical stability of high energy density cathodes of lithium-ion batteries[J]. Electrochemistry Communications, 2001, 3(11): 624–627.
- [3] MYUNG S T, LEE M H, KOMABA S, KUMAGAI N, SUN Y K. Hydrothermal synthesis of layered Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O₂ as positive electrode material for lithium secondary battery[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(24): 4800–4806.
- [4] KAGEYAMA M, LI D C, KOBAYAKAWA K. Structural and electrochemical properties of LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_{2-x}F_x prepared by solid state reaction[J]. Journal of Power Sources, 2006, 157(1): 494–500.
- [5] 衡凯, 赵志兵, 王燕舞, 万国莉. 高压实密度镍钴锰酸锂NCM523三元材料的制备方法: 中国, CN103825015 A[P]. 2014-05-28.
HENG Kai, ZHAO Zhi-bing, WANG Yan-wu, WANG Guo-li. The preparation method of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ with high compacted density: China, CN103825015 A[P]. 2014-05-28.
- [6] 曾跃武, 黄连友. 高压实密度锂电池正极材料的制备方法: 中国, CN 102593442 A[P]. 2012-07-18.
ZENG Yue-wu, HUANG Lian-you. The preparation method of cathode materials for lithium ion battery: China, CN 102593442 A[P]. 2012-07-18.
- [7] ALACNTARA R, LAVELA P, TIRADO J L. Structure and electrochemical properties of boron-doped LiCoO₂[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1997, 134: 265–273.
- [8] JOUANNEAU S, BAHMET W, EHERMAN K W, KRAUSE L J, DAHN J R. Effect of the sintering agent, B₂O₃, on Li[Ni_xCo_{1-x}Mn_x]O₂ materials density, structure, and electrochemical properties[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2004, 151(11): A1789–A1796.
- [9] 胡东阁, 王张志, 刘佳丽, 黄桃, 余爱水. 前驱体对三元正极材料LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂性能的影响[J]. 电化学, 2013, 19(3): 205–206.
HU Dong-ge, WANG Zhang-zhi, LIU Jia-li, HUANG Tao, YU Ai-shui. The effect of precursors on performance of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ cathode material[J]. Journal of Electrochemistry, 2013, 19(3): 205–206.
- [10] 李运姣, 任苗苗, 韩强, 明宪权, 李普良, 许虎, 李林. 热处理过程中锂离子电池正极材料LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂的结构变化及电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(7): 1785–1791.
LI Yun-jiao, REN Miao-miao, HAN Qiang, MING Xian-quan, LI Pu-liang, XU Hu, LI Lin. Structural change and electrochemical performance of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ as cathode material for lithium ion batteries[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(7): 1785–1791.
- [11] HUANG C L, CHIANG K H. Dielectric properties of

- B_2O_3 -doped $(1-x)\text{LaAlO}_3-x\text{SrTiO}_3$ ceramic system at microwave frequency[J]. Materials Research Bulletin, 2002, 37(12): 1941–1948.
- [12] 马全新, 孟军霞, 杨 磊, 曹 文. 锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的制备及电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(2): 456–462.
MA Quan-xin, MENG Jun-xia, YANG Lei, CAO Wen. Preparation of Li-ion battery cathode material $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ and its electrochemical performance[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(2): 456–462.
- [13] NOH H J, YOUN S, YOON C S, SUN Y K. 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, 233: 121–130.
- [14] 杨 志, 李新海, 王志兴, 彭文杰, 郭华军. 高振实密度球形 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 粉末的合成及性能[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(1): 106–111.
YANG Zhi, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, PENG Wen-jie, GUO Hua-jun. Synthesis and characterization of high tap density spherical $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ powders[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(1): 106–111.
- [15] 张继斌, 滑纬博, 郑 卓, 刘文元, 郭孝东. 高倍率性能锂离子电池 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 正极材料的制备及其电化学性能[J]. 物理化学报, 2015, 31(5): 905–912.
ZHANG Ji-bin, HUA Wei-bo, ZHENG Zhuo, LIU Wen-yuan, GUO Xiao-dong. Preparation and electrochemical performance of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode material for high-rate lithium-ion batteries[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2015, 31(5): 905–912.
- [16] WANG J, LIU X M, YANG H. Synthesis and electrochemical properties of highly dispersed $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanocrystalline for lithium secondary batteries[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(3): 613–620.
- [17] HONG T E, JEONG E D, BAEK S R, BYEON M R, LEE Y S, KHAN F N, YANG H S. Nano SIMS characterization of boron- and aluminum-coated $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials for lithium secondary ion batteries[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2012, 42: 41–46.

(编辑 龙怀中)