

## 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

杨志, 李新海, 王志兴, 彭文杰, 郭华军

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

**摘要:** 以共沉淀法制备的球形 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{CO}_3$ 粉末为前驱体, 按一定的比例将碳酸锂与前驱体混合, 然后采用高温固相法合成高振实密度球形 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料。该材料的振实密度达到 $2.60\text{ g/cm}^3$ , 与商品化 $\text{LiCoO}_2$ 的密度相当。SEM分析表明,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料与前驱体形貌有良好的继承性, 均为理想的球形。XRD物相分析表明, 在不同合成温度下的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 产物均为具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构的纯相物质, 在较高合成温度下所得材料的结晶度较高。电化学性能研究表明, 在 $2.7\sim 4.3\text{ V}$ 的电压范围内, 电池的放电比容量在 $0.2\text{C}$ 倍率下为 $168.1\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ , 在 $1\text{C}$ 倍率下为 $157.6\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ; 经50次循环后, 两种放电条件下的电池容量保持率分别为 $95.1\%$ 和 $97.2\%$ , 显示出良好的电化学性能。

**关键词:** 锂离子电池; 正极材料; 振实密度;  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$

中图分类号: TM912.9

文献标识码: A

## Synthesis and characterization of high tap-density spherical $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ powders

YANG Zhi, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, PENG Wen-jie, GUO Hua-jun

(School of Metallurgical Science and Engineering Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The high tap-density spherical  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  cathode materials were synthesized from coprecipitated  $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{CO}_3$  by high-temperature solid-state method. The tap-density of the material is as high as  $2.60\text{ g/cm}^3$ , which is similar to commercial  $\text{LiCoO}_2$ . The SEM results reveal that the  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  cathode material has well kept the spherical morphology of the spherical precursor. The XRD results show that all the  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  samples have high purity phase, and the powders are much better crystallized at higher synthesis temperature. At  $2.7\sim 4.3\text{ V}$ , the discharge capacities reach  $168.1$  and  $157.6\text{ mA}\cdot\text{h/g}$  at the rates of  $0.2\text{C}$  and  $1\text{C}$ , respectively. The capacity retentions after 50 cycles at  $0.2\text{C}$  and  $1\text{C}$  are  $95.1\%$  and  $97.2\%$ , respectively. This proves that the materials present excellent electrochemical performances.

**Key words:** Li-ion battery; cathode material; tap-density;  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$

具有单一的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{-Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 及其衍生三元正极材料具有较高的理论容量、循环稳定性与热稳定性, 是最有可能代替 $\text{LiCoO}_2$ 的锂离子电池正极材料之一<sup>[1-4]</sup>。目前研究的主要工作集中在此类材料的合成及材料的改性研究。研究表明, 制备方法对 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料的电化学性能有较大影响, 通常的制备方法有固相混合高温烧结法、溶胶-

凝胶法、喷雾干燥法、共沉淀法等<sup>[1-7]</sup>。高温固相烧结法是将 $\text{LiOH}$ 或 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 与 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{NiO}_2$ 和 $\text{MnO}_2$ 混合均匀后通过高温固相反应烧结而成, 这类方法的缺点是: 粉体原料需要长时间的研磨混合, 且混合均匀程度有限, 高温固相反应中由于原料混合的不均匀性直接影响到正极材料中镍钴锰分布, 因此, 产品在组成、结构及粒度分布方面存在较大差别, 材料电化学性能

基金项目: 国家重点基础研究计划资助项目(2007CB613607); 湖南省科技计划资助项目(2009CK3062)

收稿日期: 2008-12-10; 修订日期: 2009-10-12

通信作者: 李新海, 教授, 博士; 电话: 0731-88836633; E-mail: yzllxh@gmail.com

重现性不好。为了使镍、钴、锰在原子水平上均匀混合,研究者<sup>[7-9]</sup>还采用了共沉淀法合成前驱体,以此合成LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>及其衍生正极材料。氢氧化物共沉淀法是合成此类材料的常用方法之一,通过氢氧化物共沉淀法制备出的球状LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>,其振实密度可高达2.39 g/cm<sup>3</sup>,但为了防止氢氧化物氧化,通常须在沉淀过程中进行惰性气体保护或添加还原剂,工艺条件要求苛刻<sup>[9-10]</sup>。溶胶-凝胶法、喷雾干燥法等也是常用方法,但均存在流程复杂、成本高、制备出的材料形貌不佳等问题。除了对制备方法的研究外,对LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>及其衍生材料进行包覆和掺杂改性也是研究的热点,通过包覆和掺杂改性,材料的综合性能有较大改善<sup>[11-15]</sup>。本文中研究的LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>是由LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>衍生而来的一种新型锂离子电池正极材料,对此材料的研究国内外鲜有报道。为了使镍、钴、锰在原子水平上混合,同时基于球形正极材料流动性好、振实密度高、适合包覆掺杂改性,以及制作具有高密度度的锂离子电池<sup>[16]</sup>,本文作者采用碳酸盐控制结晶共沉淀法制备出球形前驱体Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.2</sub>CO<sub>3</sub>粉末,经氧化处理后,再与碳酸锂混合,经高温烧结后合成振实密度可达2.60 g/cm<sup>3</sup>的高密度球形LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>粉末。

## 1 实验

### 1.1 球形LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>粉末的合成

采用控制结晶共沉淀法,将镍、钴、锰的硫酸盐按金属摩尔比为5:3:2配成一定浓度的溶液,与一定浓度的Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>按反应计量比加入到反应釜中,同时加入一定量的氨水,严格控制反应过程中的pH值、温度、反应时间和搅拌强度等参数,得到球形Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.2</sub>CO<sub>3</sub>粉末。所得产物经洗涤干燥后,在一定温度下于空气气氛中进行热处理,得到镍钴锰复合氧化物,按锂与镍钴锰复合氧化物中总金属摩尔比为1.05:1配入碳酸锂,经无水乙醇分散、充分混合后,在一定温度下于空气气氛中恒温烧结20 h,随炉冷却,研磨得到球形LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>粉末。

### 1.2 XRD与SEM表征

对所得粉末材料用X射线衍射进行结构表征,仪器为D/max-A型转靶X射线衍射仪(日本理学)。采用JEOL公司的JSM-5600LV扫描电镜观察样品的形貌。采用德国Sympatech公司的Helos激光粒度测定仪对材料的粒度进行表征。

### 1.3 实验电池组装及电化学性能测试

以制备的球形LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>粉末为正极活性物质,乙炔黑为导电剂,聚偏氟乙烯(PVDF)为粘结剂,将三者按质量比为90:6:4的比例混合,以N-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂,制成浆料,涂覆在集流体铝箔上,经干燥后碾压制成正极;以中间相碳微球(MCMB,上海杉杉科技有限公司生产)涂覆在集流体铜箔上,经干燥、碾压制成负极;用1.0 mol/L LiPF<sub>6</sub>/EC+DMC(体积比1:1)作为电解液,Celgard2300为隔膜,装配成063048方型锂离子电池。

采用电池自动充放电仪(武汉蓝电电子有限公司)进行充放电及循环性能测试,充放电采用恒流/恒压方法进行,电池的测试电压范围为2.7~4.3V,经化成后以0.2C及1C倍率对063048方型电池进行循环性能测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 球形Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.2</sub>CO<sub>3</sub>和Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub>的形貌

常用的氢氧化物共沉淀反应得到低价的氢氧化物或盐类(特别是钴、锰的低价化合物)在碱性溶液、空气中很容易被氧化成三价或四价等,从而使所得产物组成不稳定,通常在共沉淀过程中采用惰性气氛或加入还原剂来防止氧化。镍钴锰的碳酸盐均为稳定的难溶物,且溶度积相近,因而较容易得到原子级水平混合的产物。本研究中,以碳酸盐为沉淀剂,采用控制结晶共沉淀法得到球形前驱体Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.2</sub>CO<sub>3</sub>,经热处理氧化后将其转化为镍钴锰复合氧化物,从而对共沉淀产物的组成与价态没有严格要求,可以降低共沉淀过程的控制要求,并且热处理后得到的氧化物组成与结构稳定,因此确保了与锂源化合物进行高温合成时物料配比的准确性。

图1(a)和(b)所示为制备的前驱体Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.2</sub>CO<sub>3</sub>的SEM像。由图1(a),(b)可以看出,产物球形度较好,粒度分布集中,颗粒表面生长光滑致密,经测试平均粒径为10.5 μm,振实密度为2.2 g/cm<sup>3</sup>,这为合成高密度正极材料LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>提供了重要保证。从图1(c)和(d)可以看出,Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.2</sub>CO<sub>3</sub>经热处理氧化后所得的Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub>颗粒仍为规则的球形,颗粒分布均匀,与碳酸盐的形貌有非常好的继承性,球形表面略微变得粗糙,仅有极少量微细碎片,形貌保持良好。从图1(d)可以看到球形表面有很多微细孔隙,应该是碳酸盐分解后形成的,这也有利于在高温合成过程中熔融锂盐的渗透和扩散。

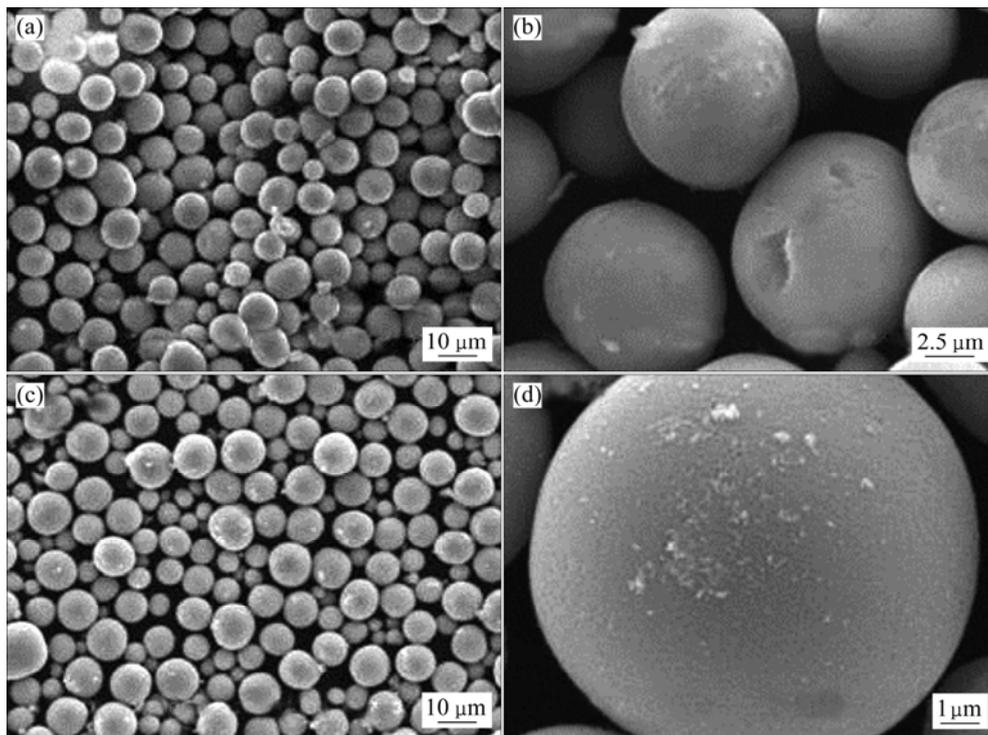


图1 球形 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{CO}_3$ 和 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_x$ 的SEM像

Fig.1 SEM images of spherical  $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{CO}_3$  and  $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_x$ : (a), (b) Spherical  $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{CO}_3$ ; (c), (d) Spherical  $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_x$

## 2.2 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 的合成及合成温度对产物晶体结构的影响

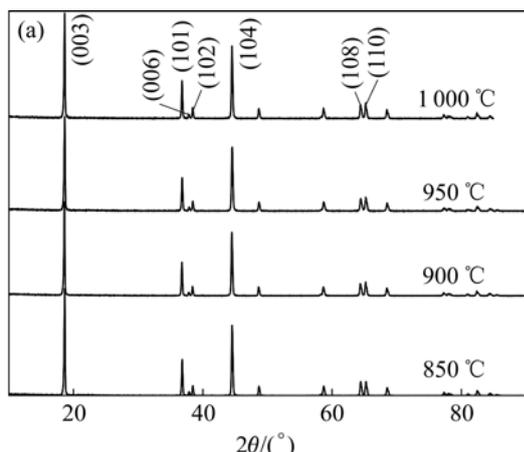
图2所示为850、900、950、1 000 °C合成温度下得到的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 的XRD谱。从图2可以看出,不同温度下合成的材料特征峰尖锐明显,具有理想的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构,均为纯相物质。950 °C下合成的材料衍射峰(006)和(102)及(108)和(110)分裂完好。XRD谱中,衍射强度比 $I_{003}/I_{104}$ 及 $(I_{006}+I_{012})/I_{101}$ 可以表征 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状化合物结构中过渡金属原子占有有序度。要使具有层状结构的电池材料有良好的电化学性能,其 $I_{003}/I_{104}$ 值应大于1.2,在层状化合物 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 中, $I_{003}/I_{104}$ 和 $(I_{006}+I_{012})/I_{101}$ 同样可以反映Ni、Co、Mn原子在晶体结构中3a和3b位占据的情况, $I_{003}/I_{104}$ 比值越大, $(I_{006}+I_{012})/I_{101}$ 比值便越小,Ni、Co、Mn在Li层3b位占据数越小<sup>[3, 10, 17-18]</sup>。

经粉末XRD衍射数据计算可知,在850、900、950、1 000 °C下合成的产物的 $I_{003}/I_{104}$ 值均大于1.2,分别为1.29、1.38、1.41、1.40, $(I_{006}+I_{012})/I_{101}$ 均较小,表明合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 具有完整的层状结构,而且随着合成温度的升高,Ni、Co、Mn在Li层3b位占据数变小,阳离子混排程度变小,产物结晶度更高,晶体结构更加完美。当温度达到950 °C时 $I_{003}/I_{104}$ 值达到最

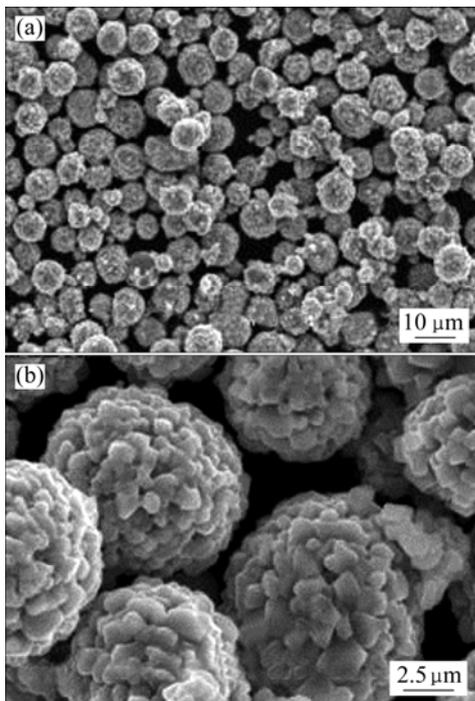
大,当温度进一步升高, $I_{003}/I_{104}$ 值又开始下降。这主要是过高温烧结,造成一部分锂损失,从而引起晶格缺陷和结晶度下降。因而950 °C下合成的材料晶体结构最佳,应具有最好的电化学性能。相比 $\text{LiNiO}_2$ 及 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 的合成条件宽松,无须在强氧化气氛中合成,在空气气氛中即可获得纯相物质。这主要是为保证 $\text{LiNiO}_2$ 及 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 为纯相物质,材料期望以 $\text{Ni}^{3+}$ 存在,而在 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 中主要为 $\text{Ni}^{2+}$ ,仅部分以 $\text{Ni}^{3+}$ 存在。另外,Co的存在使Ni位的配位场增强,导致晶体结构中 $\text{Ni}^{3+}$ 的稳定性降低,促使 $\text{Ni}^{3+}$ 变成 $\text{Ni}^{2+}$ ,提高了生成物中 $\text{Ni}^{2+}$ 的含量,而锰以+4价存在于晶格的过渡金属层中,可减少镍层上锂的含量,从而抑制镍和锂离子的混排,达到稳定层状结构的目的,这有利于提高合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 的电化学活性<sup>[7, 17-19]</sup>。

## 2.3 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 的形貌和振实密度

图3所示为950 °C下合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 的SEM像。由图3可以看出, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 样品具有较好的球形,均为单分散颗粒;每个颗粒由粒径为1~2  $\mu\text{m}$ 的类球形或多面体一次粒子致密团聚而成,一次粒子尺寸基本一致,粒子之间存在少量的孔隙。经激光



**图2** 在不同温度下合成的  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  的 XRD 谱  
**Fig.2** XRD patterns of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  synthesized at different temperatures



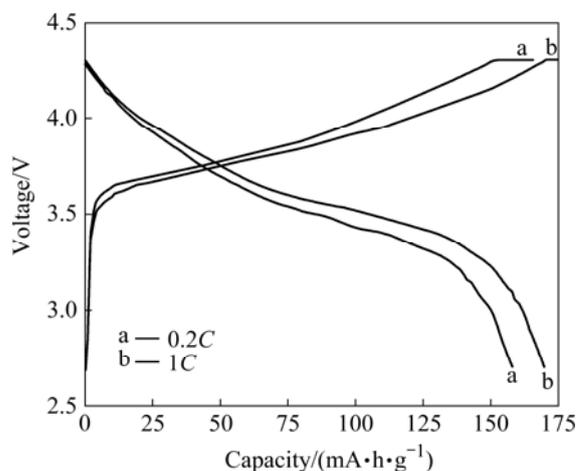
**图3** 950 °C 条件下合成的  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  的 SEM 像  
**Fig.3** SEM images of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  synthesized at 950 °C

粒度仪测试, 平均粒径为  $10.2 \mu\text{m}$ , 并且粒度分布非常集中。  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  样品呈黑灰色, 具有良好的流动性和分散性, 振实密度高达  $2.60 \text{ g/cm}^3$ , 与商品化钴酸锂的振实密度相当, 这对制作正极材料浆料和极片十分有利, 为制作高体积能量密度锂离子电池提供了可靠保证。可见,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  样品与前驱体的形貌和粒度分布有很强的继承性, 这说明通过控制前驱体的物理性能及形貌可有效地控制正极材料的物

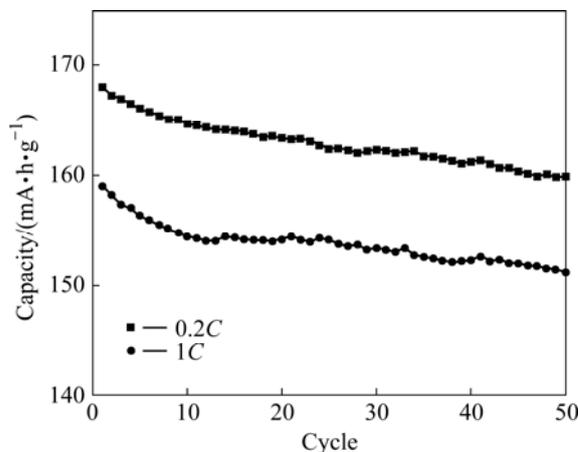
理性能及形貌, 这与应皆荣等<sup>[6]</sup>的研究结果相似。

**2.4  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  的电化学性能**

图4所示为950 °C下合成的材料在2.7~4.3 V范围内、0.2C和1C倍率下的首次充放电曲线, 经计算平均放电电压均在3.45 V以上, 表明用此材料所制备的锂离子电池具有较高的工作电压。图5所示为0.2C和1C倍率下的循环性能曲线。从图5可以看出, 前10次循环均衰减较快, 但很快稳定下来; 充放电电流为0.2C时, 材料的首次放电容量为  $168.1 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ , 循环50次后的容量为  $159.8 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ , 容量保持率为95.1%; 充放电电流为1C时, 材料的首次放电容量为  $157.6 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ , 循环



**图4**  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  在0.2C和1C倍率下的首次充放电曲线  
**Fig.4** First charge-discharge curves of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  at rates of 0.2C and 1C



**图5**  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  在0.2C和1C倍率下的循环性能曲线  
**Fig.5** Cycle ability curves of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  at rates of 0.2C and 1C

50次后的容量为153.2 mA·h/g, 容量保持率为97.2%。材料显示出良好的循环性能和较高的容量, 比LiCoO<sub>2</sub>的容量要高10%以上。此外, 循环50次后, 1C时放电容量为0.2C时放电容量的95.9%, 表明材料具有较好的倍率特性。本研究中, 合成的正极材料的平均粒径为10 μm, 粒径适中, 粉末颗粒一次粒子较小, 存在少量空隙, 有利于电解液的浸润, 可有效减少电极极化。此外, 材料的晶体结构良好, 这为材料具有良好的倍率特性和循环性能提供了保证。

### 3 结论

1) 以Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>为沉淀剂, 采用控制结晶共沉淀法制备了球形前驱体Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.2</sub>CO<sub>3</sub>, 经热处理氧化后得到的Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub>颗粒仍为规则的球形, 与碳酸盐的形貌有非常好的继承性, 形貌保持良好。

2) 以球形Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub>为原料在不同温度下合成了具有层状结构的纯相球形LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>正极材料, 合成温度950 °C时晶体结构最好。材料的平均粒径约10.2 μm, 粒度分布十分集中, 分散性和流动性良好, 振实密度高达2.6 g/cm<sup>3</sup>, 高于传统三元材料LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>(振实密度为2.39 g/cm<sup>3</sup>)。

3) 球形LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>具有优良的电化学性能, 在2.7~4.3 V之间进行充放电测试, 平均放电电压在3.45 V以上, 在0.2C和1C倍率下放电, 球形LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>的放电容量可达168.1 mA·h/g和157.6 mA·h/g, 容量保持率分别为95.1%和97.2%, 显示出良好的循环性能。同时材料也显示出良好的倍率特性。

4) LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>材料有望取代LiCoO<sub>2</sub>, 适合于制备高能量密度锂离子电池。

### REFERENCES

- [1] 刘永欣, 马晓华, 邱玮丽, 卜源, 许海洁, 杨清河. 锂离子电池正极材料LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>的研究进展[J]. 电池, 2005, 35(5): 398-400.  
LIU Yong-xin, MA Xiao-hua, QIU Wei-li, PU Yuan, XU Hai-jie, YANG Qin-he. Research progress in cathode material LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> for Li-ion battery[J]. Battery Bimonthly, 2005, 35(5): 398-400.
- [2] 谭显艳, 胡国荣, 高旭光, 禹筱元. 正极材料LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>的研究进展[J]. 电池, 2005, 35(4): 315-316.  
TAN Xian-yan, HU Guo-rong, GAO Xu-guang, YU You-yuan. Research progress in LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> as cathode material[J]. Battery Bimonthly, 2005, 35(4): 315-316.
- [3] YABUUCHI N, OHZUKU T. Electrochemical behaviors of LiCo<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> in lithium batteries at elevated temperatures [J]. Journal of Power Sources, 2005, 146(1/2): 636-639.
- [4] 陈宏伟, 刁小明, 湛中魁. 锂离子电池正极材料层状LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>的研究进展[J]. 矿冶工程, 2006, 26(1): 68-70.  
CHEN Hong-wei, XI Xiao-ming, ZHAN Zhong-kui. Progress in research of layered LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> cathode material for lithium-ion batteries[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2006, 26(1): 68-70.
- [5] GUO Jian, LI Fang-jiao, HUA Tang-yuan, HAI Xia-li, MING Zhang, YONG Mei-wang. Effect of synthesis condition on the structural and electrochemical properties of Li[Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>]O<sub>2</sub> prepared by the metal acetates decomposition method[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51 (18): 3731-3735.
- [6] LI De-cheng, MUTA T, ZHANG Lian-qi, YOSHIO M, NOGUUCHI H. Effect of synthesis method on the electrochemical performance of LiCo<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>[J]. Journal of Power Sources, 2004, 132(1): 150-155.
- [7] CHO T H, PARKA S M, YOAHOIO, HIRAI T, HIDEISHIMA Y. Effect of synthesis condition on the structural and electrochemical properties of Li[Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>]O<sub>2</sub> prepared by carbonate co-precipitation method[J]. Journal of Power Sources, 2005, 142(1/2): 306-312.
- [8] 朱勇军, 李新海, 王志兴, 杨志, 胡启阳. 球形LiNi<sub>0.5-x</sub>Co<sub>2x</sub>Mn<sub>0.5-x</sub>O<sub>2</sub>的合成及其电化学性能[J]. 无机材料学报, 2007, 22(5): 873-878.  
ZHU Yong-jun, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, YANG Zhi, HU Qi-yang. Synthesis and electrochemical performance of spherical LiNi<sub>0.5-x</sub>Co<sub>2x</sub>Mn<sub>0.5-x</sub>O<sub>2</sub>[J]. Journal of Inorganic Materials, 2007, 22(5): 873-878.
- [9] LEE M H, KANG Y J, MYUNG S T, SUN Y K. Synthetic optimization of Li[Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>]O<sub>2</sub> via co-precipitation[J]. Electrochimica Acta, 2004, 50(4): 939-948.
- [10] LUO Xu-fang, WANG Xian-you, LIAO Li, GAMBOA S, SEBASTIAN P J. Synthesis and characterization of high tap-density layered Li[Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>]O<sub>2</sub> cathode material via hydroxide co-precipitation[J]. Journal of Power Sources, 2006, 158(1): 654-658.
- [11] LI De-cheng, KATO Y, KOBAYAKAWA K, NOGUUCHI H, SATO Y. Preparation and electrochemical characteristics of LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> coated with metal oxides coating[J]. Journal of Power Sources, 2006, 160(2): 1342-1348.
- [12] LI Hong-jian, CHEN Gang, ZHANG Bin, XU Jin. Advanced electrochemical performance of Li[Ni<sub>(1/3-ε)</sub>Fe<sub>ε</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>]O<sub>2</sub> as

- cathode materials for lithium-ion battery[J]. *Solid State Communications*, 2008, 146(3/4): 115–120.
- [13] HUANG Yuan-jun, GAO De-shu, LEI Gang-tie, LI Zhao-hui, SU Guang-yao. Synthesis and characterization of  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.96}\text{Si}_{0.04}\text{O}_{1.96}\text{F}_{0.04}$  as a cathode material for lithium-ion battery[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, 106(2/3): 354–359.
- [14] DING Yan-huai, ZHANG Ping, JIANG Yong, GAO De-shu. Effect of rare earth elements doping on structure and electrochemical properties of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  for lithium-ion battery[J]. *Solid State Ionics*, 2007, 178(13/14): 967–971.
- [15] YE Shang-yun, XIA Yong-yao, ZHANG Ping-wei, QIAO Zhi-yu. Al, B, and F doped  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  as cathode material of lithium-ion batteries[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2007, 11(6): 805–810.
- [16] 应皆荣, 高剑, 姜长印. 控制结晶法制备球形锂离子电池正极材料的研究进展[J]. *无机材料学报*, 2006, 21(2): 291–298.
- YING Jie-rong, GAO Jian, JIANG Chang-yin. Research and development of preparing cathode spherical materials for lithium ion batteries by controlled crystallization method[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2006, 21(2): 291–298.
- [17] SHIN Y J, CHIO W J, HONG Y S, YOON S, EYU K S, CHANG S H. Investigation on the microscopic features of layered oxide  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  and their influences on the cathode properties[J]. *Solid State Ionics*, 2006, 177(5/6): 515–521.
- [18] KINORI K, ISAO T, HIROHIKO A, YOSHINAKI M, TSUTOWN O. Crystal and electronic structures of superstructural  $\text{Li}_{1-x}[\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ )[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 119/121(1): 644–648.
- [19] KIM J M, CHUNG H T. Role of transition metals in layered  $\text{Li}[\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}]\text{O}_2$  under electrochemical properties[J]. *J Electrochem Soc*, 2004, 151(11): 1789–1796.

(编辑 李向群)