

正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的合成及电化学性能

岳 鹏, 彭文杰, 王志兴, 李新海, 李灵均, 郭华军, 胡启阳, 张云河

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 将液相共沉淀法制备的 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 与 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 混合, 固相烧结合成微米级的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料。XRD 谱表明, 合成的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料为典型的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构, 无杂质峰; 从 SEM 像可以看出, 产物颗粒为类球形, 分散性好, 由一次粒子紧密堆积而成, 平均粒径为 $3\ \mu\text{m}$; 电化学测试结果表明, 在 $2.8\sim4.3\ \text{V}$ 电压范围内, $750\ ^\circ\text{C}$ 焙烧 $15\ \text{h}$ 合成的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 材料的电化学性能最优, $0.1\ C$ 时, 其首次放电容量为 $186.748\ \text{mA}\cdot\text{h/g}$, 分别高于 700 和 $800\ ^\circ\text{C}$ 时的首次放电容量 172.947 和 $180.235\ \text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。材料在 0.5 和 $2\ C$ 时循环 40 次后, 容量保持率分别为 98.32% 和 88.72% , 循环性能良好。

关键词: $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$; 正极材料; 共沉淀法; 电化学性能

中图分类号: TM912.9 文献标志码: A

Synthesis and electrochemical performance of micro-size $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode material

YUE Peng, PENG Wen-jie, WANG Zhi-xing, LI Xin-hai, LI Ling-jun, GUO Hua-jun, HU Qi-yang, ZHANG Yun-he

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

Abstract: The micro-size $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode material was synthesized by mixing $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ and $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ via solid state reaction followed by heating to elevated temperatures. X-ray diffraction (XRD) patterns show that all samples exhibit typical $\alpha\text{-NaFeO}_2$ structure without any other impurities. The scanning electron microscopy (SEM) reveals that the primary particles agglomerate to form secondary particles with an average size of $3\ \mu\text{m}$, and the particles are near-spherical and well distributed. In the voltage range of $2.8\sim4.3\ \text{V}$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ synthesized at $750\ ^\circ\text{C}$ for $15\ \text{h}$ exhibits a higher initial discharge capacity of $186.748\ \text{mA}\cdot\text{h/g}$ at $0.1\ C$ compared with those of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ synthesized at 700 and $800\ ^\circ\text{C}$ (172.947 and $180.235\ \text{mA}\cdot\text{h/g}$, respectively). The material has excellent cycling performance, in which the capacity retention at the rates of 0.5 and $2\ C$ are 98.32% and 88.72% , respectively, after 40 cycles.

Key words: $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$; cathode material; co-precipitation; electrochemical performance

随着便携电子设备、混合电动汽车和电动汽车等的发展, 体积小、能量密度高的锂离子电池具有良好发展前景。其中, 层状正极材料 LiCoO_2 已经在商业上广泛应用, 但其对环境的非友好型和高成本限制了其进一步应用, 因此, 其他正极材料的探索、开发与应用成为研究的热点^[1~4]。

与 LiCoO_2 相比, 层状结构的 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.3$) 镍钴锰正极材料具有价廉和

容量高等优点, 被认为是可替代 LiCoO_2 的正极材料之一^[5~6]。OHZUKU 和 MAKIMURA^[7]合成了具有电化学活性的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料, 在 $2.5\sim4.3\ \text{V}$ 电压区间内放电容量达到 $160\ \text{mA}\cdot\text{h/g}$ ^[8], 在 $2.8\sim4.6\ \text{V}$ 电压区间内可达 $200\ \text{mA}\cdot\text{h/g}$ ^[9]。在文献[10~13]中, 研究者合成了性能优良 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 材料, 此材料受到了广泛的关注。

在材料制备过程中, 常用的方法有固相法和液相

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB613607)

收稿日期: 2010-06-04; 修订日期: 2010-09-19

通信作者: 彭文杰, 副教授, 博士; 电话: 0731-88836633; E-mail: pwj.csu@163.com

共沉淀法。固相法操作简单，但合成产物不易达到原子级的混合，合成温度高，时间长，能耗高；液相共沉淀法克服了固相法的缺点，但前驱体制备的反应时间较长(一般大于 12 h)，合成样品的粒径较大(10~40 μm)^[11, 14~16]。锂离子电池材料的电化学性能不仅与制备方法有关，也与材料的粒径有关。SCLAR 等^[17]和 DENG 等^[18]指出，微尺寸或纳米尺寸的材料有利于缩短锂扩散路径，从而改善材料的电化学性能。

本文作者将液相共沉淀法制备的 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 与 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 混合，固相烧结合成微米级 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料。研究 pH 值、 $c(\text{NH}_3)/c(\text{M})$ (M 为 Ni、Co 和 Mn)、陈化时间 t_h 对前驱体振实密度的影响，将具有高振实密度的 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 前驱体与适量 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 混合，制备 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 材料，研究合成温度对产物 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 性能的影响。

1 实验

1.1 材料的制备

以 $\text{NiCl}_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$ (AR)、 $\text{CoCl}_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$ (AR)、 $\text{MnCl}_2\cdot4\text{H}_2\text{O}$ (AR) 和 NaOH (AR) 为合成原料，按比例配制浓度为 2 mol/L 的混合溶液($n(\text{Ni}):n(\text{Co}):n(\text{Mn})=8:1:1$)，同时配制 2 mol/L 的 NaOH 溶液。在 50 °C 水浴中，将配好的溶液与适量氨水同时加入反应容器中，控制 pH 值在一定范围，在搅拌速度为 800 r/min 条件下反应 5 min，得到沉淀物。将生成的沉淀物抽滤、洗涤，在真空干燥箱内干燥，得到 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 前驱体。将前驱体与适量的 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 混合均匀，送入程式控温管式炉内，通入 O_2 ，在 700、750 和 800 °C 焙烧 15 h，随炉冷却至室温后取出，得到 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 材料。

1.2 材料的分析与表征

采用 X 射线衍射仪(XRD)和扫描电镜(SEM)分别分析样品的晶体结构和形貌。XRD 测试采用日本 Rigaku 公司生产的 D/max 2550VB+18kW 转靶 X 射线衍射仪(X 射线源 Cu K_α ，电流 300 mA，管电压 50 kV，步宽 0.02°，扫描速率 8 (°)/min，衍射角扫描范围 10°~80°)；SEM 测试采用 JEOL 公司生产的 JSM-5600LV 扫描电镜，在 20 kV 下观察样品的表面形貌。采用 Thermo ICAP6300 型 ICP-AES 测定产物中元素含量。振实密度的测定过程如下：将 20 g 样品置于 50 mL 的量筒中，振实至体积不再变化，则其振实密度为质量与体积的比。

1.3 实验电池组装与电化学性能测试

实验电池的正极片由合成的活性物质、乙炔黑与粘结剂 PVDF 按质量比 8:1:1 混合，加入 N-甲基吡咯烷酮(NMP)，均匀涂覆在铝箔上，并在真空干燥箱中干燥。在充满氩气的手套箱中组装成 CR2025 型扣式电池，负极为金属锂片，电解液为 1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC}$ (体积比 1:1:1)混合溶液，隔膜为 Celgard 2400 聚丙稀微孔膜。实验电池在 Neware 公司生产的充放电测试仪上完成，测试温度为常温，充放电电压为 2.8~4.3 V。

2 结果与讨论

2.1 合成条件对材料振实密度的影响

氨水浓度与 pH 值均是制备 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 的重要影响因素。苏继桃等^[19]从理论上分析了 $\text{M}^{2+}-\text{NH}_3-\text{OH}^--\text{H}_2\text{O}$ 体系，指出 pH 值过低使沉淀不完全，pH 过高则易引入杂质相。氨水在前驱体制备过程中充当络合剂，它可以与 Ni、Co 和 Mn 离子优先结合形成络合物，延缓了氢氧化物直接沉淀，对 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 晶核的形成速度起到控制作用^[20]。

表 1 所列不同合成条件对前驱体振实密度的影响。从表 1 可以看出，当 pH<11 时，随着 pH 值的增加，振实密度增加；当 pH>11 时，随着 pH 值的增加振实密度降低。在较低 pH 值下，可能有部分氨水

表 1 合成条件对 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 振实密度的影响

Table 1 Tap density of $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ depending on different synthetic conditions

Sample No.	pH	$c(\text{NH}_3)/c(\text{M})$	Holding time/h	Tap density/(g·cm ⁻³)
Pop-1	10.5	1.5	3	1.11
Pop-2	11.0	1.5	3	1.27
Pop-3	11.5	1.5	3	1.22
Pop-4	12.0	1.5	3	1.16
Pop-5	11.0	1.0	3	1.21
Pop-6	11.0	2.0	3	1.18
Pop-7	11.0	2.5	3	1.06
Pop-8	11.0	1.5	0	0.89
Pop-9	11.0	1.5	9	1.27
Pop-10	11.0	1.5	15	1.26
Pop-11	11.0	1.5	21	1.28

络合物没有完全转变为氢氧化物沉淀, 从而造成沉淀不完全。在较高 pH 值下, 晶核的过饱和度高, 形成速率快, 而晶体生长速度慢, 因此, 形成的微晶结构粒度较小, 造成振实密度降低^[21]。

在一定的 pH 值下, 随着 $c(\text{NH}_3)/c(\text{M})$ 的增加, 振实密度逐渐增加, 当 $c(\text{NH}_3)/c(\text{M})=1.5$ 时, 振实密度达到 1.27 g/cm^3 ; 但当 $c(\text{NH}_3)/c(\text{M})>1.5$ 后, 随着 $c(\text{NH}_3)/c(\text{M})$ 的增加, 振实密度呈减小趋势。当 $c(\text{NH}_3)/c(\text{M})$ 较低时, 部分金属离子未能与氨水发生络合反应, 导致产生细碎的晶粒, 并使其振实密度降低; 当 $c(\text{NH}_3)/c(\text{M})$ 较高时, 将阻碍沉淀反应, 从而降低振实密度^[22]。

随着 t_h 的增长, 振实密度逐渐增加, 当 t_h 超过 3 h 时, 振实密度无明显变化。因此, 保持一定的 t_h 有利于晶体的进一步长大, 修饰晶体面貌, 使晶体粒径均匀。另外, 也有利于 Na^+ 和 Cl^- 等离子从晶体中脱出, 避免杂质离子进入前驱体中。

前驱体的振实密度与 pH、 $c(\text{NH}_3)/c(\text{M})$ 和 t_h 紧密相关。以高振实密度为目标, 在 $\text{pH}=11$ 、 $c(\text{NH}_3)/c(\text{M})=1.5$ 及 $t_h=3 \text{ h}$ 时, 可以制备出高振实密度的 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 前驱体。

2.2 前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 的结构

图 1 所示为 $\text{pH}=11$ 、 $c(\text{NH}_3)/c(\text{M})=1.5$ 及 $t_h=3 \text{ h}$ 时制备的 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ (Pop-2) 的 XRD 谱。从图 1 可以看出, 前驱体的衍射特征峰与 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的相符, 无杂质峰, 说明制备的前驱体为单一相的 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 前驱体^[23]。通过 ICP 检测, 前驱体中 $n(\text{Ni}):n(\text{Co}):n(\text{Mn})$ 为 $7.867:0.977:1.052$, 与理论比例近似, 摩尔比满足 $n(\text{Ni}):n(\text{Co}):n(\text{Mn})=8:1:1$ 。因此, 通过液相共沉淀法可以制备出满足化学计量比、无杂相的 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 前驱体。

2.3 合成温度对样品电化学性能的影响

将 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 前驱体 (Pop-2) 与 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 按摩尔比 $n(\text{Li})/n(\text{Ni+Co+Mn})$ 为 $1.05:1$ 混合, 将混后料置于管式炉内分别在 700 、 750 和 800 $^\circ\text{C}$ 合成 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 材料。

图 2 所示为不同温度下合成材料在 0.1 C 时的首次充放电曲线。从图 2 可以看出, 750 $^\circ\text{C}$ 合成的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 在 0.1 C 时的初始放电容量为 $186.748 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 高于 700 和 800 $^\circ\text{C}$ 时的 172.947 和 $180.235 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。

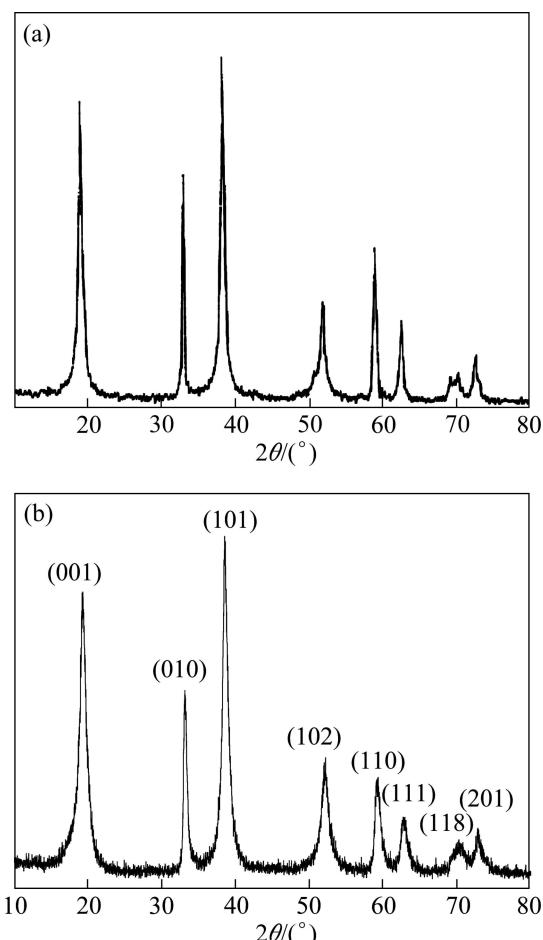


图 1 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 及 $\text{pH}=11$ 、 $c(\text{NH}_3)/c(\text{M})=1.5$ 及 $t_h=3 \text{ h}$ 时制备的 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ (a) and $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ particles synthesized at $\text{pH}=11$, $c(\text{NH}_3)/c(\text{M})=1.5$ and $t_h=3 \text{ h}$ (b)

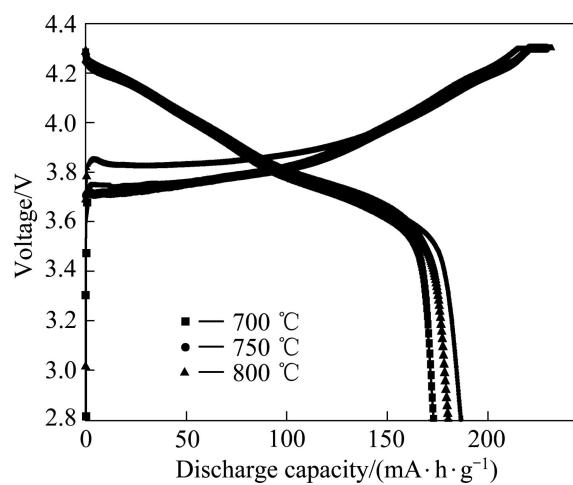


图 2 不同温度下合成的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 在 0.1 C 时的首次充放电曲线

Fig.2 Initial charge-discharge (0.1 C rate) curves of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ synthesized at different temperatures

图3所示为不同温度下合成的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 在1 C时的循环性能曲线。从图3可以看出,750 °C合成的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 在1 C时的放电容量为165.74 mA·h/g,40次循环后放电容量为145.76 mA·h/g,容量保持率为87.95%。700和800 °C合成的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 在1 C时的放电容量分别为151.433和165.55 mA·h/g,40次循环后容量保持率分别为82.19%和77.72%。

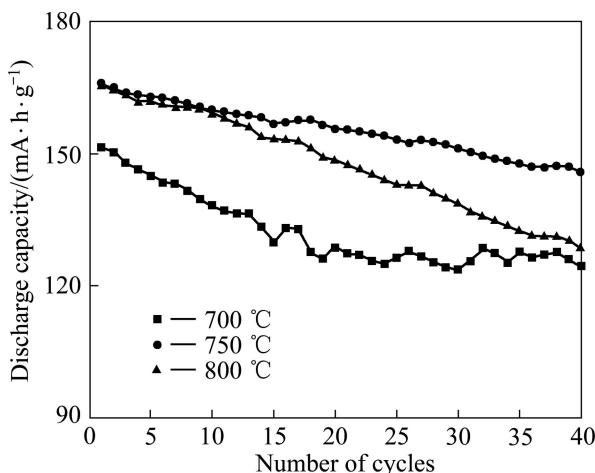


图3 不同温度下合成的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 在1 C时的循环性能

Fig.3 Cycling performance (0.1 C rate) of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ synthesized at different temperatures

综合图2与3可知,750 °C合成的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的性能最优。为了分析其原因,从产物的XRD谱与SEM像进行分析。

2.4 样品的结构和形貌

在XRD谱中,(006/102)与(108/110)衍射峰的明显分裂表示材料层状结构的完整性^[24]。 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 表示阳离子混排程度^[25],一般认为,当 $I_{(003)}/I_{(104)}>1.2$ 时,产物的阳离子混排度较小,材料层状结构良好,电化学性能优异。

图4所示为不同温度下焙烧15 h合成的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的XRD谱。从图4可以看出,各温度合成的样品衍射谱相近,衍射峰明显,均具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构,其中,Li和过渡金属分别占据3a和3b位;XRD谱中不存在杂质峰,说明产物相单一。700 °C合成样品的(006/102)与(108/110)两对衍射峰分裂不明显,初步判断该样品的层状结构不完整;根据衍射数据计算出 $I_{(003)}/I_{(104)}=1.13$,阳离子混排的情况较

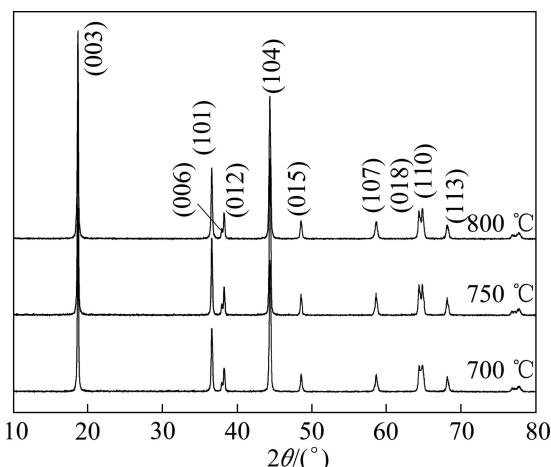


图4 不同温度下焙烧15 h合成的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的XRD谱

Fig.4 XRD patterns of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ synthesized at different temperatures for 15 h

严重,从而导致材料的电化学性能变差。750和800 °C合成样品的(006/102)与(108/110)两对衍射峰均明显分裂,层状结构完整, $I_{(003)}/I_{(104)}$ 分别为1.49和1.21,阳离子混排程度小。750 °C合成样品的 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 最大,电化学性能最佳。

图5所示为不同温度下合成样品 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的SEM像。从图5可以看出,700 °C合成样品颗粒粒径均一性差,分布不均匀;750 °C合成的样品颗粒粒径均一,分布均匀;800 °C合成样品出现大块团聚,可能是晶粒熔化粘结造成的,这种现象不利于电解液的充分浸润,造成锂离子脱嵌困难^[26],从形貌方面解释了800 °C合成样品性能较750 °C样品差的原因。

从图5(c)可以看出,750 °C合成样品为类球形,平均粒径为3 μm,每个颗粒均由粒径为0.1~0.2 μm的一次粒子紧密堆积而成。

2.5 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的倍率性能

对750 °C下合成性能优良的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 进行不同倍率的充放电实验。图6和7所示分别为不同倍率下 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的放电容量曲线和循环性能。从图6和7可以看出,0.5、1和2 C时的放电容量高,充放电循环可逆性好。 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 在0.5和2 C时的放电容量分别为173.714和155.83 mA·h/g,40次循环后,容量保持率分别为98.32%和88.72%,循环性能良好。

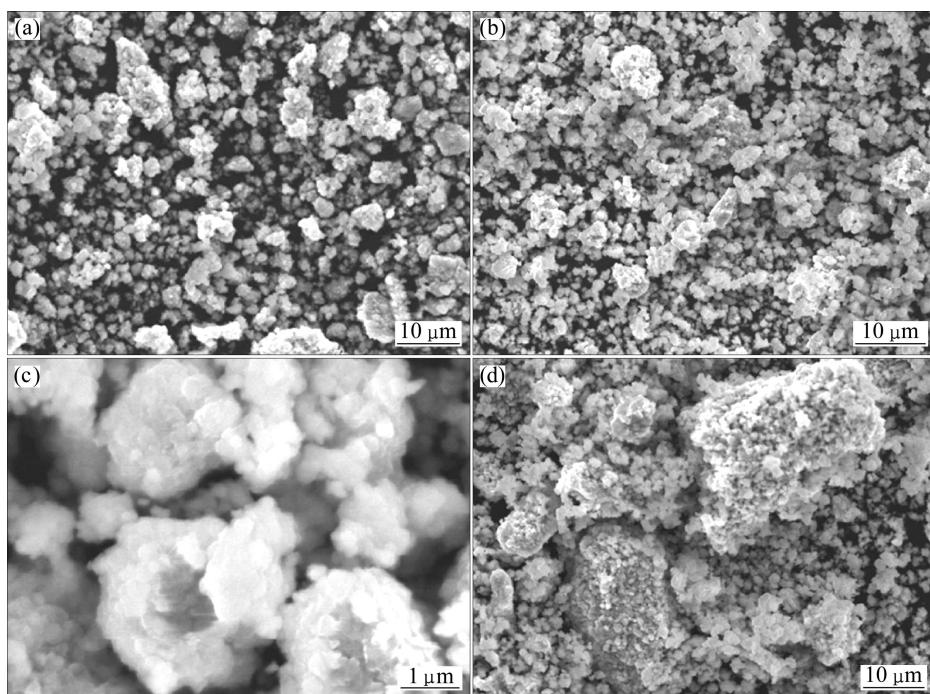


图5 不同温度下合成样品 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的SEM像

Fig.5 SEM images of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ synthesized at different temperatures: (a) 700 °C; (b) 750 °C; (c) 750 °C; (d) 800 °C

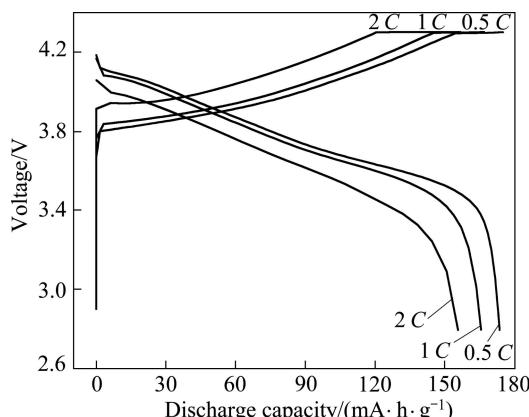


图6 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 在 0.5、1 和 2C 时的充放电曲线

Fig.6 Charge-discharge curves of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ at 0.5, 1 and 2 C

3 结论

1) 采用液相共沉淀法制备 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 前驱体, 最优条件为 $\text{pH}=11$, $c(\text{NH}_3)/c(\text{M})=1.5$, 陈化时间 $t_h=3$ h。 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 的特征峰与 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的相符合, 无杂质峰; ICP 测试表明, 前驱体中 Ni、Co 和 Mn 的摩尔比为 8:1:1。

2) 合成的微米级 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 材料具有优良的电化学性能、完整的层状结构, 阳离子混排度低, 颗粒粒径约为 3 μm 。

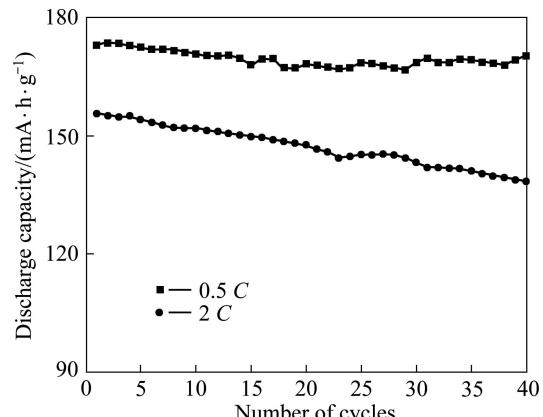


图7 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 在 0.5 和 2C 时的循环性能

Fig.7 Cycling performances of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ at 0.5 and 2 C

3) $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 在 2.8~4.3 V 充放电范围及 0.5 C 的充放电倍率下, 放电容量为 173.714 mA·h/g, 40 次循环后容量保持率为 98.32%。

REFERENCES

- [1] GOODENOUGH J B, KIM Y G. Challenges for rechargeable Li batteries[J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(3): 587–603.
- [2] ZHENG Jun-chao, LI Xin-hai. LiFePO₄ with enhanced performance synthesized by a novel synthetic route[J]. Journal of Power Sources, 2008, 184(2): 574–577.
- [3] DELMAS C, MENETRIER M, CROGUENNEC L,

- SAADOUNE I. An overview of the Li(Ni, M)O₂ systems: Syntheses, structures and properties[J]. *Electrochimica Acta*, 1999, 45(1/2): 243–253.
- [4] YUE Hong-jun, HUANG Xing-kang, LÜ Dong-ping, YANG Yong. Hydrothermal synthesis of LiMn₂O₄/C composite as a cathode for rechargeable lithium-ion battery with excellent rate capacity[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(23): 5363–5367.
- [5] LIU Z L, YU A S, LEE J Y. Synthesis and characterization of LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO₂ as the cathode materials of secondary lithium batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 81/82: 416–419.
- [6] LIAO P Y, DUH J G, SHEEN S R. Effect of Mn content on the microstructure and electrochemical performance of LiNi_{0.75-x}Co_{0.25}Mn_xO₂ cathode materials[J]. *Journal of the Electrochemical Society A*, 2005, 152(9): 1695–1700.
- [7] OHZUKU T, MAKIMURA Y. Layered lithium insertion material of LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ for lithium-ion batteries[J]. *Chemistry Letters*, 2001, 30(7): 642–643.
- [8] SHAJU K M, SUBBA RAO G V, CHOWDARI B V R. Performance of layered Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ as cathode for Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 48(2): 145–151.
- [9] YABUCHI N, OHZUKU T. Novel lithium insertion material of LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂ for advanced lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 119/121: 171–174.
- [10] KIM M H, SHIN H S, SHIN D, SUN Y K. Synthesis and electrochemical properties of LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ and LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ via co-precipitation[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 159: 1328–1333.
- [11] 王希敏, 王先友, 易四勇, 曹俊琦. 层状锂离子电池正极材料LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂的制备及性能[J]. *过程工程学报*, 2007, 7(4): 817–821.
WANG Xi-min, WANG Xian-you, YI Si-yong, CAO Jun-qi. Synthesis and characteristics of layered LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ cathode material for lithium rechargeable batteries[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2007, 7(4): 817–821.
- [12] WOO S W, MYUNG S T, BANG H, KIM D W, SUN Y K. Improvement of electrochemical and thermal properties of LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ positive electrode materials by multiple metal (Al, Mg) substitution[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(15): 3851–3856.
- [13] SUN Y K, MYUNG S T, PARK B C, PRAKASH J. High-energy cathode material for long-life and safe lithium batteries[J]. *Nature Materials*, 2009, 8: 320–324.
- [14] CHERALATHAN K K, KANG N Y, PARK S H, LEE Y J, CHOI W C. Preparation of spherical LiNi_{0.8}Co_{0.15}Mn_{0.05}O₂ lithium-ion cathode material by continuous co-precipitation[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195: 1486–1494.
- [15] WANG Zhao-xiang, SUN Yu-cheng, CHEN Li-quan, HUANG Xue-jie. Electrochemical characterization of positive electrode material LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ and compatibility with electrolyte for lithium-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society A*, 2004, 151(6): 914–921.
- [16] LUO Xu-fang, WANG Xian-you, LIAO Li, GAMBOA S, SEBASTIAN P J. Synthesis and characterization of high tap-density layered LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ cathode material via hydroxide co-precipitation[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 158: 654–658.
- [17] SCLAR H, KOVACHEVA D, ZHECHEVA E, STOYANOVA R, LAVI R, KIMMEL G. On the performance of LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ nanoparticles as a cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society A*, 2009, 156(11): 938–948.
- [18] DENG C, ZHANG S, FU B L, YANG S Y, MA L. Synthetic optimization of nanostructured LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ cathode material prepared by hydroxide co-precipitation at 273 K[J]. *Journal of Alloys and Compound*, 2010, 496: 521–527.
- [19] 苏继桃, 苏玉长, 赖智广. 制备镍、钴、锰复合氢氧化物的热力学分析[J]. *电池工业*, 2008, 13(1): 18–22.
SU Ji-tao, SU Yu-chang, LAI Zhi-guang. Thermodynamic analysis of preparation of multiple hydroxide of Ni, Co and Mn[J]. *Chinese Battery Industry*, 2008, 13(1): 18–22.
- [20] 胡国荣, 刘艳君, 彭忠东, 杜柯. 控制结晶法合成球形正极材料 LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ 及其电化学性能[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(1): 59–67.
HU Guo-rong, LIU Yan-jun, PENG Zhong-dong, DU Ke. Synthesis and properties of spherical cathode materials LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ by controlled crystallization method[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17(1): 59–67.
- [21] 冷拥军, 张鉴清, 成少安, 曹楚南. 高堆积密度球形氢氧化镍制备及其理论分析[J]. *化学学报*, 1998, 56: 557–563.
LENG Yong-jun, ZHANG Jian-qing, CHENG Shao-an, CAO Chun-nan. Preparation and theoretical analysis of spherical nickel hydroxide with high tapping density[J]. *Acta Chimica Sinica*, 1998, 56: 557–563.
- [22] 邓新荣. 锂离子电池镍系正极材料的制备及室温固相表面包覆技术研究[D]. 长沙: 中南大学, 2008: 31–33.
DENG Xin-rong. Study on the preparation of nickel-based cathode materials for lithium-ion batteries and the surface coating technology by solid state reaction at room temperature[D]. Changsha: Central South University, 2008: 31–33.
- [23] CHANG Z R, LI G G, ZHAO Y J, DING Y C. Influence of preparation conditions of spherical nickel hydroxide on its electrochemical properties[J]. *Journal of Power Sources*, 1998, 74: 252–254.
- [24] LIAO P Y, DUH J G, SHEU S R. Structural and thermal properties of LiNi_{0.6-x}Mg_xCo_{0.25}Mn_{0.15}O₂ cathode materials[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 183: 766–770.
- [25] CHOI Y M, PYUN S I, MOON S I. Effects of cation mixing on the electrochemical lithium intercalation reaction into porous Li_{1-x}Ni_{1-x}Co_xO₂ electrodes[J]. *Solid State Ionics*, 1996, 89(1/2): 43–52.
- [26] WU She-huang, YANG Chi-wei. Preparation of LiNi_{1-x}Co_xO₂ based cathode materials for lithium batteries by a co-precipitation method[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 146: 270–274.

(编辑 陈卫萍)