

文章编号: 1006-4729(2012)02-0143-06

# 锂离子电池三元正极材料 [Li-Ni-Co-Mn-O] 的研究进展

徐群杰, 周罗增, 刘明爽, 潘红涛, 邓先钦

(上海电力学院 能源与环境工程学院, 上海 200090)

**摘要:** 从制备性能、改性和安全性能 3 个方面, 论述了锂离子电池三元正极材料 [Li-Ni-Co-Mn-O] 的研究现状, 指出了其产业化所面临的问题, 并给出了相应的对策。

**关键词:** 三元正极材料; 锂离子电池; 镍钴锰酸锂

**中图分类号:** O646.21      **文献标志码:** A

## Research Progress in Cathode Material of Li-Ni-Co-Mn-O for Lithium Ion Battery

XU Qun-jie, ZHOU Luo-zeng, LIU Ming-shuang, PAN Hong-tao, DENG Xian-qin

(School of Thermal Power and Environmental Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China)

**Abstract:** The present research progress of cathode material Li-Ni-Co-Mn-O for lithium ion batteries is reviewed. From the perspectives of the performance of the prepared materials, the improving methods and the battery safety performance, the present progress of research on cathode material Li-Ni-Co-Mn-O for lithium ion batteries are studied. The latest research hot spots and the industrialization issues in the current period are demonstrated and some counter-measures are proposed.

**Key words:** cathode material; lithium ion battery; Li-Ni-Co-Mn-O

随着石化能源的日益枯竭, 能源问题日益成为人们关注的焦点。目前, 寻找可替代的新能源以及可用于储能的新材料已经成为人们进行科学研究的重点之一。作为新能源的锂离子电池自问世以来就受到极大的关注, 它以电压高、容量大、无记忆效应和寿命长等优点被广泛应用于移动电话、数码相机和笔记本电脑等电子产品。另外, 锂

离子电池还作为替代能源的储能装置直接应用于电动车及混合电动车。

目前, 研究较多的含锂无机盐正极材料有 4 种<sup>[1]</sup>: 钴酸锂 (LiCoO<sub>2</sub>); 镍酸锂 (LiNiO<sub>2</sub>); 锰酸锂 (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>); 磷酸铁锂 (LiFePO<sub>4</sub>)。其中, 已经成功商业化的正极材料有钴酸锂、锰酸锂和磷酸铁锂。LiCoO<sub>2</sub> 和 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的原料成本较高, 放电比容量

收稿日期: 2011-07-04

通讯作者简介: 徐群杰(1969-), 男, 博士, 教授, 江苏丹阳人。主要研究方向为电化学及光谱电化学等。E-mail: xuqunjie@shiep.edu.cn.

基金项目: 上海市科委能力建设项目(09230501400, 10160502300)。

小且电化学稳定性较差,难以满足锂离子动力电池的要求<sup>[2]</sup>.而LiFePO<sub>4</sub>存在理论和实际比容量小,以及导电性差等缺点,使其难以进行大规模商业应用.

正极材料[Li-Ni-Co-Mn-O]在价格、热稳定性,以及循环稳定性方面具有优势,是目前高容量(首次放电容量高达140~200 mAh·g<sup>-1</sup>)电极材料的重要发展方向.Li-Ni-Co-Mn-O与LiCoO<sub>2</sub>同为a-NaFeO<sub>2</sub>型层状结构,属于R3m空间,放电范围较宽(2.5~4.6 V),是目前的研究热点.

## 1 Li-Ni-Co-Mn-O的制备

目前,研究较多的正极材料[Li-Ni-Co-Mn-O]为LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>,材料由OHZUKU<sup>[3]</sup>首次制备,采用固相法合成.该正极材料在3.5~4.2 V时,容量为150 mAh·g<sup>-1</sup>;在3.5~5.0 V时,容量为200 mAh·g<sup>-1</sup>.工作电压较LiCoO<sub>2</sub>低约0.2 V,但明显高于LiFePO<sub>4</sub>的工作电压.

HE等人<sup>[4]</sup>按计量比称取适量的乙酸锂、乙酸镍、乙酸钴和乙酸锰,在乙二酸和蔗糖过量的情况下,用固相法合成的LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>正极材料,在3.0~4.3 V电压范围和0.1 C放电倍率下,材料的首次放电比容量为162.4 mAh·g<sup>-1</sup>.

MARINOV Y等人<sup>[5]</sup>合成的LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>在3.0~4.3 V时放电容量为160 mAh·g<sup>-1</sup>,100次循环容量保持率为93.4%.SHAJU K M<sup>[6]</sup>和BECHAROUAK I<sup>[7]</sup>也分别制备出相同组分的正极材料,做成电池后,Li/LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>的放电容量为215 mAh·g<sup>-1</sup>(2.5~4.7 V,10 mAh·g<sup>-1</sup>);C/LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>在2.5~4.6 V电压范围内,1.5 C放电倍率下,充放电100次后,容量几乎保持不变,在5 C放电倍率下充放电200次后,容量衰减仅为18%.

中电科技集团公司第十八研究所<sup>[8]</sup>也采用固相法合成了LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>正极材料,该材料的加工性能优异,振实密度大于2.5 g/cm<sup>3</sup>.Li/LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>的可逆容量为163 mAh·g<sup>-1</sup>;C/LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>(062448型电池)的容量为650 mAh·g<sup>-1</sup>,在1 C放电倍率下,充放电1000次后,容量保持为原来的80%.虽然在循环过程中存在一定的波动,但是该电池的安全性良好.

除了上述的固相法以外,实验室内用于合成LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>正极材料的方法还有水热

法<sup>[9]</sup>,溶胶-凝胶法<sup>[10]</sup>,共沉淀法<sup>[11]</sup>,喷雾干燥法<sup>[12]</sup>等.其中,水热法和溶胶-凝胶法由于受制备方法的限制,不适合于大规模工业生产.水热法需要高温高压的苛刻条件,提高了工业生产的成本,且对反应设备材质的要求较高.而溶胶-凝胶法由于反应的合成工艺复杂,成本高,同样不适合于工业化生产.

LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>正极材料的合成方法不同,材料的性能也存在较大的差异.目前,能够获得性能优异的LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>正极材料的方法是喷雾干燥法.此法制备的粉体团较少,形貌好,颗粒单分散性好,适用于制备多元复合氧化物.PARK等人<sup>[13]</sup>采用超声喷雾高温热解法制备的LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>正极材料,在2.8~4.6 V电压范围和20 mAh·g<sup>-1</sup>电流密度下进行放电实验,材料的首次放电比容量高达188 mAh·g<sup>-1</sup>,50次循环后容量保持率为96%,证明该材料有良好的循环性能.文献[12]用喷雾干燥法得到LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>正极材料样品,充放电测试结果表明,在充电电流为20 mAh·g<sup>-1</sup>,充电截止电压为4.5 V时,首次充电容量为208 mAh·g<sup>-1</sup>.由于喷雾干燥法在控制材料化学计量组成、形貌、粒子大小和分布等方面有着巨大的优势,使得该方法制备的正极材料有着良好的电化学性能.

除了LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>正极材料的研究外,该体系其他计量比的正极材料也有一定的研究成果.国海鹏等人<sup>[14]</sup>制备了正极材料LiNi<sub>1/2</sub>Co<sub>1/6</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>并研究了其性能,采用固相法得出了具有Co含量梯度的层状LiNi<sub>1/2</sub>Co<sub>1/6</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>.通过XRD和SEM等方法进行表征,结果表明,该正极材料具有与LiNiO<sub>2</sub>类似的六方层状结构,且该层状结构显著,材料结晶度好,粒度均匀,粒径为亚微米结构.在2.5~4.2 V电压范围和0.1 C放电倍率下,充放电50次后,该材料的容量仍保持在171.2 mAh·g<sup>-1</sup>.蒲俊红等人<sup>[15]</sup>研究了LiMn<sub>0.5-x</sub>Co<sub>0.5-x</sub>Ni<sub>2x</sub>O<sub>2</sub>的性能,结果表明,随着Ni含量的增加,材料的层状结构越明显,Li<sup>+</sup>嵌入越容易,比容量呈线性增长,当放电倍率小于1 C时,材料表现出良好的放电性能.LiMn<sub>0.25</sub>Co<sub>0.25</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>的首次放电容量为125.8 mAh·g<sup>-1</sup>,在50~100次循环内,比容量基本保持不变.WANG G X等人<sup>[16]</sup>以NiO,Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,LiCO<sub>3</sub>为原材料,通过喷雾干燥法制备出Li-Mn-Co-Ni-O三元材料化合物,并

研究了  $\text{LiMn}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2$ ,  $\text{LiMn}_{0.2}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.55}\text{O}_2$ ,  $\text{LiMn}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$  等不同组分材料的性能,此类材料均为  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  型层状结构,在 3.0 ~ 4.5 V 电压范围内, $\text{LiMn}_{0.2}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.55}\text{O}_2/\text{C}$  的电池性能最好,首次充放电容量分别为  $214 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $180 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ .

在最新的研究成果中<sup>[15-18]</sup>,不同含量的三元材料在 0.1 C 放电条件下,首次放电容量及 50 次循环后保持率的数据如表 1 所示.由表 1 可以看出, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  的放电容量和循环性能与其他不同含量的三元材料相比,具有一定的优势.

表 1 不同含量的三元材料在 0.1 C 放电条件下的首次放电容量及 50 次循环后的保持率

三元正极材料	首次放电容量 /mAh·g <sup>-1</sup>	50 次循环后保持率 /%
$\text{LiNi}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	125.8	87.28
$\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	151.5	92.00
$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	188.0	96.00
$\text{LiNi}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	174.9	95.30

## 2 Li-Ni-Co-Mn-O 的改性

为了获得电池性能更加优异的三元正极材料,对镍钴锰进行了掺杂和包覆<sup>[19]</sup>,目的是通过引入某些金属或元素以增加离子或电子的导电性,增加其结构的稳定性,从而使锂离子电池中金属锂的嵌入或脱嵌不会引起基体材料的崩塌.事实证明<sup>[20-24]</sup>,掺杂和包覆某些特殊物质,能够对三元材料起到正向的积极作用,并显著提高材料的电池性能.目前,掺杂的方法主要包括阳离子掺杂、F 离子掺杂和复合掺杂等.表面包覆剂主要包括金属氧化物 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  等)、氧化硅、各种锂盐 ( $\text{LiCoO}_2$  和  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ),以及某些单质 ( $\text{Ag}$  和  $\text{C}$ )<sup>[25]</sup> 等.

唐爱东等人<sup>[26]</sup>将三元材料前驱体  $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$  与硝酸镁、硝酸铝,以及氢氧化锂混合进行 500 °C 烧结,得到了单一层状晶型结构的 Al 和 Mg 掺杂的正极材料.  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  与  $\text{Li}^+$  离子的粒径大小相近,在结构中能起到明显的支持作用,能有效改善材料的循环性能.

LIN Bin 等人<sup>[27]</sup>通过干燥法制备了掺杂 Zr 的  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1-x/3}\text{Zr}_{x/3}]\text{O}_2$  ( $0 < x < 0.05$ ) 粉末状正极材料,通过对该粉末进行 XRD, SEM, 以及充放电测试得知,在不降低该三元正极材料放

电容量的条件下,在材料中掺杂 Zr 的方法可以延长材料的循环寿命.

丁怀燕等人<sup>[28]</sup>对  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  进行 Ti/F 复合掺杂,减少了阳离子的混排,有利于提高层状材料的稳定性,在 3.0 ~ 4.3 V 电压范围以及 0.1 C 放电倍率下,材料的首次放电比容量为  $165.23 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,20 次循环后容量的保持率为 94.9%.

PARK B C 等人<sup>[29]</sup>进行了  $\text{AlF}_3$  包覆  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  颗粒的研究.结果表明, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  与  $\text{AlF}_3$  包覆  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  颗粒的结构几乎相同,但是由于  $\text{AlF}_3$  的存在,提高了  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  的循环性、离子传送速率和材料的热稳定性等电化学性能.

LIN 等人<sup>[30]</sup>将  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  粉体均匀分散在柠檬酸-乙醇溶液中,之后真空,以便让柠檬酸渗透到多孔粉体的孔隙中去,高温焙烧后获得碳包覆的  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  材料.该复合材料保持了  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  的原有层状结构,虽然比表面积有所下降,但材料的循环性能和比容量都有了很大的提高.这种性能改善的原因主要是由于碳包覆增加了材料的电导率,减少了电极化程度,有效地防止了高电流密度充电条件下的氧流失,可使材料的高倍率循环稳定性得到提高.

现有的研究成果证明,掺杂和包覆是提高材料实际容量的一种行之有效的方法.因此,掺杂和包覆技术作为改善材料性能的一种重要手段将继续在锂离子电池正极材料改性中扮演重要角色.

## 3 Li-Ni-Co-Mn-O 的安全性

电池的安全性能实验主要包括过充实验、热冲击实验,常温短路实验等.过充实验是通过电池 3C 恒流充电到 10 V,观察其容量、内阻和形状的变化,合格标准是电池不漏液、不冒烟、不起火、不爆炸、防爆口未打开.热冲击实验是将电池 1C 充电至截止电压,在恒压充电至电流小于 20 mA 后,放入 150 °C 的热箱中恒温 10 min,该实验合格的标准为电池不冒烟、不起火、不爆炸.常温短路实验是将电池充电至截止电压后,再恒压充电至电流小于 20 mA,将电池人为短路,测试合格的标准是电池不漏液、不冒烟、不起火、不爆炸、防爆口未打开,以及最高温度不得超过 130 °C.

胡国荣等人<sup>[25]</sup>以  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  为正极

材料,负极材料为石墨化中间相碳微球,装配成413450型锂离子电池,测试该电池的 electrochemical 性能及安全性.在安全性实验中,过充实验无不合格现象.刚开始充电时,电压成直线上升趋势,过充时,出现鼓壳和发烫现象.但在电池冷却后,电池端电压恢复到正常水平,过充实验合格.热冲击实验中,电池电压最后回零,电池最高温度达160℃.电池耐热冲击性能良好,测试过程中未出现不合格现象.常温短路实验中,电池温度未超标,实验后的电池内阻为无穷大,表明短路过程中电池的工作回路为短路,该项实验通过.

单一层状的  $\text{LiMeO}_2$  ( $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ ) 正极材料由于其自身的缺陷,无法满足锂离子电池正极材料在电池循环性能及安全性能上的发展要求.如  $\text{LiCoO}_2$  由于其自身的缺陷,使其仅有50% (140  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右)的理论容量可以使用<sup>[31]</sup>,且制备困难,对环境有害,不易大规模应用;  $\text{LiNiO}_2$  中低自旋  $\text{Ni}^{3+}: d^7(t_{2g}^6 e_g^1)$  离子的 Jahn-Teller 扭曲产生的结构变化、充放电过程中不可逆相变的发生、高温条件下氧析出时的放热反应<sup>[32]</sup>等使其热稳定性差,存在较大的安全隐患;层状  $\text{LiMnO}_2$  自身表现在热力学上的亚稳定性和充放电过程中从层状向尖晶石结构的转变<sup>[33]</sup>导致了其循环性能和稳定性较差.

在  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  正极材料中,Co, Ni, Mn 分别以 +3, +2, +4 价存在<sup>[34]</sup>.在充放电过程中,除了  $\text{Co}^{3+/4+}$  的电子转移外,还存在  $\text{Ni}^{2+/3+}$  和  $\text{Mn}^{3+/4+}$  的电子转移,这不仅使材料具有了较高的比容量<sup>[35]</sup>,同时  $\text{Mn}^{4+}$  的存在稳定了材料的结构,解决了材料循环和存储稳定性的问题<sup>[36]</sup>,从而改善了  $\text{LiMeO}_2$  的综合性能,并大大提高了正极材料的安全性能.

#### 4 Li-Ni-Co-Mn-O 产业化面临的问题及对策

目前,锂离子电池三元正极材料是研究的热点,并具有广阔的应用前景.国外已经有公司将三元材料  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  应用到圆柱形电池上,并且有向动力电池正极材料发展的趋势.这种  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  正极材料有可能会替代  $\text{LiCoO}_2$  成为新型的锂离子电池正极材料<sup>[37-41]</sup>.随着新材料和新技术的应用,锂离子电池的性能会有进一步的提高,电池成本将有望有较大幅度的

下降,应用领域也将逐步扩大.日本在进行了近20年的研究后,才有目前锂离子电池大规模产业化的局面.我国的起步较晚,从技术层面讲,应由易到难.我国已在手机、笔记本电脑等小型锂离子电池方面积累了大量的产业化经验,应该以此为起点逐步向动力锂离子电池组方面发展,才能在大型动力电池研究方面取得技术和产业化突破.

能够实现产业化的正极材料制备方法主要有固相法、共沉淀法及喷雾干燥法等.固相法的特点是反应条件易于控制,反应污染少,工艺简单等.但是固相法主要存在的问题是反应时间长,反应步骤多,耗能较大,难以控制化学计量比,易生成杂相,因此产物的电化学性能不是很稳定.共沉淀法已经开始小规模应用,该法具有操作简单、条件易于控制、得到的粒径小、组分均匀、重现性好等特点.共沉淀法工业应用的限制主要在各个工艺参数的精确控制上,共沉淀的反应物浓度、温度、pH值、加料速率和搅拌速率等工艺参数会对制备材料的性能产生较大的影响.喷雾干燥法<sup>[12]</sup>也是目前材料工业化制备比较看好的一种方法.该法制备的材料十分均匀,颗粒细微,在材料的组成、形貌和大小分布上具有优势,并且可以自动化控制,可连续生产,制备能力强.该方法暂时无法大规模产业化应用的主要缺陷在于工艺过程复杂,在仪器设备设计、实际工艺操作和控制中具有相当大的难度.

为了实现三元正极材料的大规模生产,推动正极材料 [Li-Ni-Co-Mn-O] 的产业化,主要的工作应集中在以下几个方面:

- (1) 优化合成方法,改进合成技术,制备性能优良的三元材料,并实现工业生产;
- (2) 整合合成工艺并严格控制所需三元材料的计量比,提高材料的放电电压平台;
- (3) 通过掺杂某些元素或者包覆某些材料等,提高三元材料的电化学性能,进一步提升整体的电池性能,满足高能量、小型化的要求;
- (4) 加快三元材料充放电的机理研究,以指导工业生产.

#### 5 结 语

新的时代对能源、环保、可持续发展提出了新的课题,促使人们寻找石化能源的替代物,以改变人们对石化能源的过分依赖.锂离子电池自成功

应用以来,被寄予厚望.多元氧化物复合的锂离子电池镍钴锰三元正极材料具有优异的电化学性能和性价比,以及明显的协同效应,有望取代 $\text{LiCoO}_2$ 成为新一代锂离子电池的正极材料.因此,目前应综合Ni、Co、Mn 3种过渡金属各自的优势,抑制其副作用,以发挥3种金属的优点,优化该三元材料的整体性能,满足商业化的要求.

#### 参考文献:

- [1] 梁风,戴永年,易惠华,等. 纳米级锂离子电池正极材料 $\text{LiFePO}_4$  [J]. 化学进展, 2008, 20(10): 1 606-1 611.
- [2] L Bin, W Zhao-yin, W Xiu-yan, *et al.* Preparation and characterization of carbon coated  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  cathode material for lithium ion battery [J]. *Solid State Electrochem*, 2010, 10(14): 1 807-1 811.
- [3] OHZUKU T, MAKIMURA Y. Layered lithium insertion material of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  for lithium-ion batteries [J]. *Chem. Lett.*, 2001, 30(17): 642-643.
- [4] H Yu-shi, M Zi-feng, L Xiao-zeng, *et al.* Synthesis and characterization of submicron-sized  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  by a simple self-propagating solid-state metathesis method [J]. *Journal of Power Sources* 2007, 163(2): 1 053-1 058.
- [5] TODOROV Y M, NUMATA K. Effect of the Li: (Ni + Co + Mn) molar ratio on the electrochemical properties of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  cathode material [J]. *Electrochim Acta*, 2004, 50(2-3): 495-499.
- [6] SHAJU K M, SUBBA RAO G V, CHOWDARI B V R. Performance of layered  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  as cathode for Li ion batteries [J]. *Electrochim. Acta*, 2002, 48(2): 145-151.
- [7] BECHAROUAK I, SUN Y K, LIU J *et al.*  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  as suitable cathode for high power applications [J]. *Power Sources*, 2003, 123(2): 247-252.
- [8] 樊勇利,唐致远,王瑞忠. 锂离子电池正极材料Li-Ni-Co-Mn-O化合物研究[J]. 电源技术, 2006, 13(5): 414-418.
- [9] MYUNG S T, LEE M H, KOMABA S, *et al.* Hydrothermal synthesis of layered  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  as positive electrode material for lithium secondary battery [J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50(24): 4 800-4 806.
- [10] KIM J H, PARK C W, SUN Y K. Synthesis and electrochemical behavior of  $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.35-x/2}\text{Co}_x\text{Mn}_{0.55-x/2}]\text{O}_2$  cathode materials [J]. *Solid State Ionics*, 2003, 164(1-2): 43-49.
- [11] 闻雷,其鲁,徐国祥,等. 层状 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料的合成 [J]. 北京大学学报, 2006, 42(1): 12-17.
- [12] L De-cheng, M Takahisa, Z Lian-qi, *et al.* Effect of synthesis method on the electrochemical performance of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  [J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 132(1-2): 150-155.
- [13] PARK S H, YOON C S, KANG S G, *et al.* Synthesis and structural characterization of layered  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  cathode materials by ultrasonic spray pyrolysis method [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49(4): 557-563.
- [14] 国海鹏,贾梦秋,廖煜焰,等. 锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Co}_{1/6}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的制备与性能[J]. 过程工程学报, 2008, 8(4): 808-813.
- [15] 蒲俊红,陈猛,徐宇虹,等. 正极材料 $\text{LiMn}_{0.5-x}\text{Co}_{0.5-x}\text{Ni}_{2x}\text{O}_2$ 的性能研究[J]. 电池, 2007, 37(2): 112-114.
- [16] WANG G X, BEWLAY S, JANE Y, *et al.* Multiple-ion-doped lithium nickel oxides as cathode materials for lithium-ion batteries [J]. *Power Sources*, 2003(2): 189-194.
- [17] 苏继桃,苏玉长,赖智广,等. 锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的制备及性能[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2008, 39(1): 18-22.
- [18] CHOI J, MANTHIRAM A. Structural and electrochemical characterization of the layered  $\text{LiNi}_{0.5-y}\text{Mn}_{0.5-y}\text{Co}_y\text{O}_2$  ( $0 \leq y \leq 1$ ) cathodes [J]. *Solid State Ionics*, 2005(29-30): 2 251-2 256.
- [19] MARIE K, MAREK M, VENKAT S, *et al.* Studies of local degradation phenomena in composite cathodes for lithium-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(17): 5 422-5 429.
- [20] 黄原君,高德淑,李朝晖.  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的Si/F复合掺杂及电化学性能[J]. 无机化学学报, 2007, 23(3): 466-472.
- [21] 李义兵,陈白珍,徐徽,等.  $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$  (M = Al, Mg, Ti) 正极材料的制备及性能[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(8): 1 474-1 479.
- [22] J Guo, L Fang-jiao, H Tang-yuan. Effect of structural and electrochemical properties of different  $\text{Cr}_2$  doped contents of  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$  [J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(28): 6 275-6 280.
- [23] PENG Z D, DENG X R, DU K, *et al.* Coating of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  cathode materials with alumina by solid state reaction at room temperature [J]. *J. Cent. South Univ. Technol.*, 2008, 15(1): 34-38.
- [24] W Meng, C Yun-bo, W Feng, *et al.* Improvement of the electrochemical performance of  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$  cathode material by chromium doping [J]. *Science China*, 2010, 53(12): 3 214-3 220.
- [25] 胡国荣,谭显艳,高旭光,等.  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料的413450型电池的性能研究[J]. 电池, 2006, 36(2): 90-91.
- [26] 唐爱东,王海燕,吴晓,等. 掺杂锂镍钴锰氧材料的合成及电化学性能[J]. 电源技术, 2007, 31(12): 959-962.
- [27] L Bin, W Zhao-yin, G Zhong-hua. Preparation and electrochemical properties of  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1-x/3}\text{Zr}_{x/3}]\text{O}_2$  cathode materials for Li-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 174(2): 544-547.
- [28] 丁燕怀,张平,姜勇,等. Ti/F复合掺杂改进 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料的电化学性能[J]. 高等学校化学学报, 2007, 28(10): 1 839-1 841.
- [29] PARK B C, KIM H B, MYUNG S T, *et al.* Improvement of

- structural and electrochemical properties of  $\text{AlF}_3$  coated  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$  cathode materials on high voltage region [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 178(2): 826-831.
- [30] L Bin, W Zhao-yin, H Jin-duo, *et al.* Electrochemical properties of carbon-coated  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  cathode material for lithium-ion batteries [J]. *Solid State Ionics*, 2008, 179(27-32): 1750-1753.
- [31] CHEBIAM R V, KANNAN A M, PRADO F, *et al.* Comparison of the chemical stability of high energy density cathodes of lithium-ion batteries [J]. *Electrochem Commun*, 2001, 3(11): 624-627.
- [32] LIAO P Y, DUH J G, SHEEN S R. Microstructure and electrochemical performance of  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.4-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  cathode materials [J]. *Power Sources*, 2005, 143(1-2): 212-218.
- [33] DAHN J R, FULLER E W, OBROVAC M, *et al.* Thermal stability of  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  and  $\text{LiMnO}_2$  and consequences for the safety of Li-ion cells [J]. *Solid State Ionics*, 1994, 69(3-4): 265-270.
- [34] CHOI J, MANT hiram A. Comparison of the electrochemical behaviors of stoichiometric  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  and lithium excess  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  [J]. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2004, 7(10): 365.
- [35] 韦旒妮, 赖琼钰. 层状  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  正极材料的合成及电化学性能研究 [J]. *无机化学学报*, 2005, 21(7): 999.
- [36] KIM J-M, TCHUNG H. Role of transition metals in layered  $\text{Li}[\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}]\text{O}_2$  under electrochemical operation [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49(21): 3573-3580.
- [37] 王健, 钟胜奎, 刘乐通. 锂离子电池正极材料  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  研究进展 [J]. *化工新型材料*, 2009, 37(9): 18-21.
- [38] 吴宇平, 张汉平, 吴锋, 等. 聚合物锂离子电池 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 24-36.
- [39] DENG C, LIU L, ZHOU W, *et al.* Effect of synthesis condition on the structure and electrochemical properties of  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  prepared by hydroxide co-precipitation method [J]. *Electrochim. Acta*. 2008, 53(5): 2441-2447.
- [40] DING C X, MENG Q S, WANG L, *et al.* Synthesis, structure, and electrochemical characteristics of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  prepared by thermal polymerization [J]. *Mater. Res. Bull.*, 2009, 44(3): 492-498.
- [41] L Hong-jian, C Guang, Z Bin, *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(3-4): 115-120.

(编辑 白林雪)

## (上接第 142 页)

- [17] 王世梅, 周立祥, 黄峰源. 酵母菌与两种硫杆菌复合对污泥中三价铬的去除 [J]. *中国环境科学*, 2006, 26(2): 197-200.
- [18] 周立祥, 周顺桂, 王世梅, 等. 制革污泥中铬的生物脱除及其对污泥的调理作用 [J]. *环境科学学报*, 2004, 24(6): 1014-1020.
- [19] 周立祥, 方迪, 周顺桂, 等. 利用嗜酸性硫杆菌去除制革污泥中铬的研究 [J]. *环境科学*, 2004, 25(1): 62-64.
- [20] 马宏瑞, 李健, 刘海燕, 等. 制革污泥生物淋滤液组份特征及对鞣革质量的影响 [J]. *环境科学学报*, 2006, 26(5): 870-875.
- [21] 黄宁选, 马宏瑞, 李健, 等. 制革污泥生物淋滤液中有有机物性质及对鞣制的影响 [J]. *陕西科技大学学报*, 2007, 25(3): 17-20.
- [22] 马宏瑞, 李健, 安会然, 等. 制革污泥生物淋滤液鞣革回用可行性研究 [J]. *中国皮革*, 2005, 34(19): 38-40.
- [23] 孙永会, 马宏瑞, 李冬雪. 制革污泥中铁和铬的连续萃取分离工艺研究 [J]. *中国皮革*, 2008, 37(7): 50-53.
- [24] 马宏瑞, 李冬雪. 十二胺萃取分离制革污泥淋滤液中铁和铬的方法研究 [J]. *中国皮革*, 2007, 36(5): 43-45.
- [25] 马宏瑞, 李冬雪, 石季峰. 有机磷萃取分离制革污泥淋滤液中 Cr 和 Fe [J]. *环境化学*, 2007, 26(4): 508-511.
- [26] 马宏瑞, 李冬雪. 有机磷和十二胺对制革废液中  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的萃取分离研究 [J]. *环境工程*, 2007, 25(4): 91-94.
- [27] 徐娜, 章川波, 强西怀, 等. 制革污泥固化用建材初探 [J]. *中国皮革*, 2009, 38(13): 32-34.
- [28] 刘洁, 李彦春, 杜毅, 等. 制革污泥制备陶粒的性能研究 [J]. *中国皮革*, 2011, 40(9): 1-5.
- [29] 刘洁. 制革污泥制备陶粒的研究 [D]. 济南: 山东轻工业学院, 2011.

(编辑 苏娟)