

镍钴锰三元正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 最新研究进展

肖冠, 陈鹏, 任婉, 廖世军

(华南理工大学化学与化工学院, 广东省燃料电池技术重点实验室,
广东省教育厅新能源技术重点实验室, 广东 广州 510641)

摘要:为解决镍钴锰三元材料存在的首次充放电效率低、大倍率性能不够理想等问题, 人们对这类材料进行掺杂和表面改性方面开展了大量的研究工作。综述了近年来锂离子电池镍钴锰三元正极材料的合成方法、掺杂以及表面修饰等方面的研究进展, 并简要概述了该材料的发展趋势。

关键词: 锂离子电池; $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$; 电化学性能; 掺杂; 表面修饰

中图分类号: TM912

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)05-0053-05

Recent development of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as cathode material of lithium ion battery

XIAO Guan, CHEN Peng, REN Wan, LIAO Shi-jun

(The Key Laboratory of Fuel Cell Technology of Guangdong Province & The Key Laboratory of New Energy, College of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: In order to increase the coulombic efficiency of the first cycle and the charge-discharge capacity at high current of the $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials, many attempts have been conducted. Here, the main synthesis methods, doping and surface modification of this kind of cathode materials are summarized. The development trends of this cathode material in the future are also discussed.

Key words: lithium ion battery; $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$; electrochemical properties; doping; surface modification

镍钴锰三元正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 因其具有比能量高、成本低、循环性能稳定、毒性小和安全性好等特点而受到广泛关注^[1-2], 被认为是最有希望取代成本高昂的钴酸锂 (LiCoO_2) 的一类正极材料。

Ohzuku 等^[3]对其结构进行了详细的研究, 其晶胞参数 a 和 c 分别为 0.283 和 1.388 nm, 锂离子占据 3a 位, 过渡金属离子占据 3b 位, 氧占据 6c 位, 并且锂离子与过渡金属离子会发生阳离子混排现象。

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的理论容量高达 278 mAh/g, 但是它的电导率很低, 制约了其电化学性能的进一步提高, 因此研究人员试图通过掺杂和表面修饰来改善其性能。通过元素的掺杂可以提高 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的电导率, 降低阻抗和极化效应, 提高材料的振实密度等; 而表面修饰则能防止电极材料与电解液进行反应, 阻止电极材料的相变, 降低阻抗和极化效应。

1 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的合成方法

目前用于镍钴锰三元材料的合成方法主要有固

相法^[4]、共沉淀法^[5-6]、溶胶凝胶法^[7-8]、喷雾干燥法^[9-10]等。

1.1 固相法

固相法制备工艺简单, 成本低廉, 但是难以使原料混合均匀, 故很难获得粒径均一、电化学性能稳定的材料。Tan 等^[4]使用 MnO_2 纳米棒为原料, 与 NiO 、 Co_2O_3 、 LiCO_3 混合研磨, 在 900°C 下焙烧得到大倍率充放电性能优异的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料。2.5~4.5 V 电压范围内, 1 000 mA/g 电流密度下, 首次放电容量为 136.9 mAh/g, 循环 30 圈后, 仍有 128.4 mAh/g 的容量。

1.2 共沉淀法

共沉淀法是目前最为普遍的方法, 可以使原料达到分子级的混合, 并且易于控制产物的粒径、形貌等。选择并控制合适的 pH、温度、搅拌速度、原料浓度等是制取性能优异的材料的关键。Deng 等^[5]以 NaOH 为沉淀剂、氨水为络合剂在 0°C 下搅拌 9 h 得到前驱体, 然后与 LiOH 混合焙烧得到三元材料, 其首次放电容量可达到 172 mAh/g。

Yang 等^[6]用碳酸盐共沉淀法制备了层状三元

材料,并探讨了不同锂源对材料的物理和电化学性能的影响。研究结果显示,当使用 LiOH 作为锂源时,有利于提高材料的振实密度,而以 Li_2CO_3 作为锂源时,材料有着更好的大倍率充放电性能。

1.3 溶胶凝胶法

溶胶凝胶法可以合成粒径较小的三元材料,并且可以降低材料的焙烧温度和焙烧时间,但是这种方法操作繁杂,并且材料的成本更高。Gangulibabu 等^[7]以玉米粉为胶凝剂制备出了 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 电极材料。在 2.5 ~ 4.6 V 的电压范围内,首次放电容量为 176 mAh/g,并且具有良好的循环稳定性,循环 100 圈后,其容量保持率为 93%。

Gao 等^[8]以镍钴锰的乙酸盐为原料,柠檬酸为螯合剂,在 900℃ 下焙烧 24 h 得到性能优异的电极材料。当充电截止电压为 4.4 V 时,其首次放电容量为 197.9 mAh/g,而当充电截止电压上升到 4.6 V 时,其首次放电容量则达到 243 mAh/g,并且具有较好的循环性能。

1.4 喷雾干燥法

喷雾干燥法需要的制备时间较短,焙烧温度相对较低。使用喷雾干燥法可以制备出窄粒径分布的球形粉体材料。Shui 等^[9]将乙酸钠和镍钴锰的乙酸盐溶于去离子水中,然后进行喷雾干燥,850℃ 焙烧后得到三元材料,电流密度为 0.1 C 时其首次放电容量为 159.3 mAh/g。

Kim 等^[10]用喷雾干燥法制备出了粒径为 56 ~ 101 nm 的纳米级电极材料。当焙烧温度为 700℃ 时,材料的首次放电容量最高,为 174 mAh/g。当焙烧温度为 800℃ 时,材料的循环性能相对稳定,循环 20 圈后,其放电容量由 168 mAh/g 衰减到 120 mAh/g。

2 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的掺杂

与 LiCoO_2 一样, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 也为 α - NaFeO_2 层状结构,属于 R3m 空间点群,其晶体结构模型如图 1 所示。向三元正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 中掺杂适量的其他元素能够使材料的结构更加稳定,改善材料的热稳定性、循环性能和倍率性能,但是掺杂后的材料由于活性成分的减少,可能会导致材料的放电容量减小,也可能对 Li 离子的扩散有一定的阻碍作用。目前用于掺杂的元素主要有 Al、Fe、Mg、Cr、F、B、Mo、Zr 等。

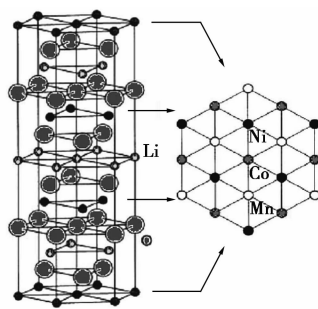


图 1 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的结构模型

2.1 Al 离子掺杂

Al 离子掺杂在 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 三元材料的改性研究中占有重要的地位。Al 离子的掺杂能够减小电极材料与电解液间的反应活性。Ding 等^[11]制备出了平均直径 < 100 nm 的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.08$) 纳米纤维,有着良好的电化学性能。在 0.1 C 倍率下,当 $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ 时,其初始放电容量分别为 166.32、172.80、180.14、186.59、175.78 mAh/g。循环 30 圈后, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.06}\text{Al}_{0.06}\text{O}_2$ 纳米纤维的放电容量仍有 178.03 mAh/g,即使在 2.0 C 的放电倍率下, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-0.06}\text{Al}_{0.06}\text{O}_2$ 纳米纤维材料的可逆容量达到 150.62 mAh/g,显示出良好的高倍率性能。

2.2 Fe 离子掺杂

Fe 离子的掺杂有利于提高电极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的放电容量和电化学循环稳定。

Li 等^[12]也对 Fe 离子的掺杂对电极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的电化学性能的影响进行了研究。他们通过共沉淀法制备出了具有 α - NaFeO_2 结构的正极材料 $\text{LiNi}_{(1/3-x)}\text{Fe}_x\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($x = 0, 0.05$),通过循环伏安和电化学阻抗谱对材料的 Li 离子的嵌入嵌出反应测试表明,Fe 掺杂后的正极材料的结构更加稳定,更有利于 Li 离子的嵌入嵌出。在电压范围为 2.5 ~ 4.5 V 以及 0.5 C 的倍率下, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的初始容量为 146.2 mAh/g,大于 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的初始容量(131.4 mAh/g),并且有着更高的放电电压。同时,Fe 离子掺杂后的材料的容量保持率为 87.3%,也大于未掺杂的材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的容量保持率 86.7%。容量和容量保持率的提高可能是由于在正极材料中形成了 Fe—O 键,使得 Li 离子能够嵌入其中。

2.3 Mg 离子掺杂

和 Al 离子相似,当 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 三元电

极材料中掺杂 Mg 离子后,材料的不可逆容量有所降低。但是掺杂的离子半径与过渡金属离子半径相近,在材料中起稳定结构的作用,同时还能有效地抑制阳离子混排现象^[13]。Kim 等^[14]用氢氧化物共沉淀法制备了 Mg 掺杂的球形三元正极材料 $\text{LiNi}_{1/3-z}\text{Co}_{1/3-z}\text{Mn}_{1/3-z}\text{Mg}_z\text{O}_2$ ($z=0,0.04$)。精细结构分析结果表明,当 Mg^{2+} 取代 Mn^{4+} 时,Mg 离子掺杂能大幅降低 Li^+ 与 Ni^{2+} 在 3b 位置的混排;特别是当 Mg 离子取代 Co 或者 Mn 的位置时,可以提高材料振实密度。

2.4 Cr 离子掺杂

Sun 等^[15]用共沉淀法制备出了不同 Cr 含量的电极材料 $\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.3-x}\text{Cr}_x\text{Mn}_{0.35}\text{O}_2$ 。当 Cr 含量分别为 0 和 0.1 时, $\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.3-x}\text{Cr}_x\text{Mn}_{0.35}\text{O}_2$ 正极材料的比表面积由 $4.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 减小到 $1.8 \text{ m}^2/\text{g}$,而振实密度则由 $2.3 \text{ g}/\text{cm}^2$ 增加至 $3.1 \text{ g}/\text{cm}^2$,因此 Cr 离子的掺杂有利于提高该电极材料的体积能量密度。虽然 Cr 离子的引入降低了首次放电容量,但随着 Cr 含量的升高, $\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.3-x}\text{Cr}_x\text{Mn}_{0.35}\text{O}_2$ 材料的循环性能得到了显著的提高,在 2.5~4.3 V 的电压范围内,循环 35 圈后,Cr 掺杂的电极材料仍然保持有 94% 的容量。

为了提高电极材料在高充电截止电压 4.6 V 下的电化学性能,Liu 等^[16]制备了 Mg、Cr、Al 分别掺杂的电极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mn}_{1/3}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Cr}, \text{Al}; x = 0.05$)。XRD 分析结果显示, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{Mn}_{1/3}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Cr}, \text{Al}; x = 0.05$) 晶体为层状结构,并且和 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 一样都属于 R3m 空间群。恒电流充放电测试表明,在较高的充电截止电压 4.6 V 下,Cr 离子掺杂的样品有着优异的循环性能。在 2.8~4.6 V 的电压范围内,循环 50 圈后,电极材料的容量损失仅为 3%。该电极材料在高电压下循环性能的提高可能是由于掺杂后的材料颗粒度的增大和电荷转移电阻增加的缘故。

2.5 F 离子掺杂

在 F 离子掺杂的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 电极材料中,F 取代 O 后,过渡金属离子平均价态降低,平均半径增大,Li—F 键使氧原子层排斥力增大,晶格常数增大^[17],使材料的结构更加稳定,表现出一些优异的性能。Dai 等^[18]通过氢氧化物共沉淀法制备出了均匀的球形 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_{2-\delta}\text{F}_\delta$ 材料。XRD 数据显示,随着 F 掺杂量的增加,没有杂相峰的出现,并且 c/a 值增大。在 2.8~4.6 V 范围内,F 的掺杂能够有效地提高电极材料的循环性能。循环

50 圈后, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的容量只为初始放电容量的 76%,而 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_{1.96}\text{F}_{0.04}$ 的容量保持率则为其最高放电容量 ($186 \text{ mAh}/\text{g}$) 的 96%。

2.6 其他元素掺杂

Ding 等^[19]为了提高电极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的电化学性能,在 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 掺杂 Zr 离子方面做了尝试,合成了不同 Zr 掺杂量的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ($x = 0,0.01,0.025,0.05$)。由于掺杂后的材料的晶格常数 a 和 c 较未掺杂前有所增大,并且 Zr—O 键的强度大于 Mn—O 键的强度,因此少量掺杂 Zr 的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 电极材料能够极大地提高锂离子的扩散效率,并且能够提高晶体的结构稳定性。这就使其在电化学循环过程中有着优异的循环性能和倍率性能。且当 $x = 0.01$ 时,电极材料的电化学性能表现最好,循环 100 圈后,仍有 92.7% 的容量保持率,倍率性能方面,在 8 C 的倍率下,循环 30 圈后,其容量可达到 $133.9 \text{ mAh}/\text{g}$ 。

3 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的表面修饰

表面修饰是提高锂离子电池正极材料的循环性能、倍率性能和热稳定性的有效方法。能够用来对正极材料进行表面修饰的材料包括碳、金属氧化物、金属碳酸盐、金属铝酸盐、金属磷酸盐以及与电解液的反应活性较低的正极材料等。一般的,表面修饰改进电极材料的性能的机理是:修饰层能够在电极材料表面形成一层保护膜,阻止电极材料与电解液间的副反应并促进电荷的传导^[20]。

3.1 Al_2O_3 包覆

Al_2O_3 的化学性质很稳定,能够与电解液中微量的 HF 发生如下反应:



能有效防止电极活性材料与 HF 反应进而影响电极材料的性能。另一方面,由于 Al_2O_3 的锂离子传导效率低,因此其过多地包覆在电极材料表面虽然能够很好地保护电极材料,但是也会降低电极材料的能量密度和倍率性能^[20]。

Kim 等^[21]研究了不同的 Al_2O_3 包覆量对 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 电极材料的性能的影响。当包覆的 Al_2O_3 的质量分数为 3% 时,电极材料的比容量和循环性能都有所提高,但是热稳定性得到了极大的提高;当包覆的质量分数为 5% 时,电极材料的比容量以及放电容量都有一定的下降。

3.2 ZrO_2 包覆

Hu 等^[22]在 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 电极材料的表

面均匀地包覆了厚度为 10 ~ 25 nm 的 ZrO_2 。电极材料表面的 ZrO_2 能够减少活性材料与电解液的直接接触,防止电解液中的 HF 腐蚀电极活性材料。另外 ZrO_2 的包覆也能抑制电池在充放电过程中阻抗的增加,因此经过表面修饰的电极材料的循环性能得到了改善。

3.3 TiO_2 包覆

Chen 等^[23]同样在 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 电极材料表面包覆了一层 TiO_2 ,相对于未作任何处理的电极材料 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$,经过表面修饰的电极材料的 006/102 以及 108/110 峰的分裂更加明显,说明修饰后的电极材料有着更好的层状结构。电化学测试表明,在 2.3 ~ 4.5 V 电压范围内,修饰后的电极材料的首次充放电容量为 168.8 和 160.0 mAh/g,而未经过处理的电极材料的首次充放电容量分别为 172.4 和 156.1 mAh/g,虽然经过表面修饰的电极材料的首次充电容量有所降低,但是其有更高的库仑效率,首次放电容量更高。经过 60 圈的循环后,其放电容量为 147.0 mAh/g,库仑效率达到了 94.0%。

3.4 碳包覆

碳材料因其价格便宜,容易包覆在材料上,故其经常用在其他电极材料的表面修饰上。但是由于碳容易在其表面形成一层 SEI 膜,因此会导致一部分的不可逆容量的损失^[24]。Guo 等^[25]通过热解聚乙烯醇制备了一系列不同碳包覆量的电极材料 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 。当碳包覆量为 1% (质量分数)时,电极材料表现出最好的电化学性能。在 2.8 ~ 4.4 V 范围内,循环 40 圈后,容量保持率为 96.3%,相对于原 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 有所改善。但是当碳包覆量 > 1% 时,电极材料的容量保持率会下降,可能是由于包覆量的增加使锂离子嵌入嵌出的路径增长,而且减少了锂离子的嵌出量^[26]。

3.5 其他材料的包覆

Guo 等^[27]将商业的电极材料 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 加入到 $AgNO_3$ 溶液中,蒸干溶液的水分,然后在 500℃ 的温度下煅烧,得到 Ag 包覆量为 6.6% (质量分数)的 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 电极材料。在 2.8 ~ 4.4 V 的电压范围内 (电流密度为 20 mA/g),经过表面修饰的电极材料的初始放电容量为 169 mAh/g,经过 50 圈的循环后仍然保持有 160 mAh/g 的容量,容量保持率为 94.7%;而未经过表面修饰的商业电极材料的初始放电容量为 165 mAh/g,循环 50 圈后的容量保持率为 86.7%。在高的电流密度下,2 种材料的容量衰减得都很快,但是 Ag 包覆的电极材

料的性能仍然优于商业电极材料。

Li 等^[28]制备了不同 SrF_2 包覆量的 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 电极材料,电极材料的表面均匀地包覆着颗粒尺寸为 10 ~ 50 nm 的 SrF_2 晶体。当 SrF_2 的包覆量为 2.0% (摩尔分数)时,电极材料的电性能表现最好。经过表面修饰的电极材料的初始容量和比容量都略有降低,但是在 2.5 ~ 4.6 V 的电压范围内的循环性能得到了改善,其初始放电容量为 165.7 mAh/g,循环 50 圈后其容量保持率为 86.9%,而原 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 电极材料的容量保持率为 79.3%。

4 结语

层状三元正极材料 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 由于其优异的电化学性能、良好的热稳定性、较低的生产成本而受到研究人员和锂电行业的广泛关注,是下一代锂离子电池正极材料的有利竞争者。但是其性能还不能满足电动汽车和混合动力汽车对电极材料的要求。未来的研究重点在于合成具有特定形貌高振实密度的三元材料,改善高低温和高截止电压下的循环稳定性和倍率性能,降低合成成本等。

参考文献

- [1] Kerlau M, Marcinek M, Srinivasan V, *et al.* Studies of local degradation phenomena in composite cathodes for lithium-ion batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2007, 52(17): 5422 - 5429.
- [2] Ding Y H, Zhang P, Jiang Y, *et al.* Effect of rare earth elements doping on structure and electrochemical properties of $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ for lithium-ion battery[J]. *Solid State Ion*, 2007, 178(13/14): 967 - 971.
- [3] Ohzuku T, Makimura Y. Layered lithium insertion material of $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ for lithium-ion batteries [J]. *Chem Lett*, 2001, 30(7): 642 - 643.
- [4] Tan L, Liu H W. High rate charge-discharge properties of $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ synthesized via a low temperature solid-state method [J]. *Solid State Ion*, 2010, 181(33/34): 1530 - 1533.
- [5] Deng C, Zhang S, Fu B L, *et al.* Synthetic optimization of nanostructured $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ cathode material prepared by hydroxide coprecipitation at 273 K [J]. *J Alloy Compd*, 2010, 496(1/2): 521 - 527.
- [6] Yang S Y, Wang X Y, Yang X K, *et al.* Influence of Li source on tap density and high rate cycling performance of spherical $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ for advanced lithium-ion batteries [J]. *J Solid State Electrochem*, 2012, 16(3): 1229 - 1237.
- [7] Gangulibabu, Bhuvanewari D, Kalaiselvi N. Comparison of corn starch-assisted sol-gel and combustion methods to prepare $LiMn_xCo_yNi_zO_2$ compounds [J]. *J Solid State Electrochem*, 2013, 17(1): 9 - 17.

- [8] Gao P, Yang G, Liu H D, *et al.* Lithium diffusion behavior and improved high rate capacity of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as cathode material for lithium batteries[J]. *Solid State Ion*, 2012, 207(2): 50 - 56.
- [9] Shui M, Gao S, Shu J, *et al.* $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials for LIB prepared by spray pyrolysis I: The spectral, structural, and electro-chemical properties[J]. *Ionics*, 2013, 19(1): 41 - 46.
- [10] Kim J H, Yi J H, Ko Y N, *et al.* Electrochemical properties of nano-sized $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ powders in the range from 56 to 101 nm prepared by flame spray pyrolysis[J]. *Mater Chem Phys*, 2012, 134(1): 254 - 259.
- [11] Ding Y H, Zhang P, Long Z L, *et al.* Morphology and electrochemical properties of Al doped $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ nanofibers prepared by electrospinning[J]. *J Alloy Compd*, 2009, 487(1/2): 507 - 510.
- [12] Li H J, Chen G, Zhang B, *et al.* Advanced electrochemical performance of $\text{LiNi}_{(1/3-x)}\text{Fe}_x\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as cathode materials for lithium-ion battery[J]. *Solid State Commun*, 2008, 146(3/4): 115 - 120.
- [13] Kang S H, Kim J, Stoll M E, *et al.* Layered $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{M}_{2x})\text{O}_2$ ($\text{M}' = \text{Co}, \text{Al}, \text{Ti}; x = 0, 0.025$) cathode materials for Li-ion rechargeable batteries[J]. *J Power Sources*, 2002, 112(1): 41 - 48.
- [14] Kim G H, Myung S T, Kim H S, *et al.* Synthesis of spherical $\text{Li}[\text{Ni}_{(1/3-z)}\text{Co}_{(1/3-z)}\text{Mn}_{(1/3-z)}\text{Mg}_z]\text{O}_2$ as positive electrode material for lithium-ion battery[J]. *Electrochim Acta*, 2006, 51(12): 2447 - 2453.
- [15] Sun Y, Xia Y, Noguchi H. The improved physical and electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.35}\text{Co}_{0.3-x}\text{Cr}_x\text{Mn}_{0.35}\text{O}_2$ cathode materials by the Cr doping for lithium ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2006, 159(2): 1377 - 1382.
- [16] Liu L, Sun K N, Zhang N Q, *et al.* Improvement of high-voltage cycling behavior of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathodes by Mg, Cr, and Al substitution[J]. *J Solid State Electrochem*, 2009, 13(9): 1381 - 1386.
- [17] Shin H, Park S, Yoon C, *et al.* Batteries, fuel cells, and energy conversion-effect of fluorine on the electrochemical properties of layered $\text{Li}(\text{Ni}_{0.43}\text{Co}_{0.22}\text{Mn}_{0.35})\text{O}_2$ cathode materials via a carbonate process[J]. *Electrochem Solid State Lett*, 2005, 8(11): 559.
- [18] Dai K H, Xie Y T, Wang Y J, *et al.* Effect of fluorine in the preparation of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ via hydroxide co-precipitation[J]. *Electrochim Acta*, 2008, 53(8): 3257 - 3261.
- [19] Ding C X, Bai Y C, Feng X Y, *et al.* Improvement of electrochemical properties of layered $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ positive electrode material by zirconium doping[J]. *Solid State Ion*, 2011, 189(1): 69 - 73.
- [20] Chen Z H, Qin Y, Amine K, *et al.* Role of surface coating on cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(3): 7606 - 7612.
- [21] Kim H S, Kim K T, Kim Y S, *et al.* Effect of a surface treatment for $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material in lithium secondary batteries[J]. *Met Mater-Int*, 2008, 14(1): 105 - 109.
- [22] Hu S K, Cheng G H, Cheng M Y, *et al.* Cycle life improvement of ZrO_2 -coated spherical $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material for lithium ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2009, 188(2): 564 - 569.
- [23] Chen Y D, Zhao Y, Lai Q Y, *et al.* Preparation of TiO_2 -coated $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ by electrostatic self-assembly method and its properties[J]. *Ionics*, 2008, 14(1): 53 - 58.
- [24] Goodenough J B, Kim Y. Challenges for rechargeable Li batteries[J]. *Chem Mat*, 2009, 22(3): 587 - 603.
- [25] Guo R, Shi P F, Cheng X Q, *et al.* Synthesis and characterization of carbon-coated $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material prepared by polyvinyl alcohol pyrolysis route[J]. *J Alloy Compd*, 2009, 473(1/2): 53 - 59.
- [26] Kim H S, Kong M, Kim K, *et al.* Effect of carbon coating on $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material for lithium secondary batteries[J]. *J Power Sources*, 2007, 171(2): 917 - 921.
- [27] Guo R, Shi P F, Cheng X Q, *et al.* Effect of Ag additive on the performance of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material for lithium ion battery[J]. *J Power Sources*, 2009, 189(1): 2 - 8.
- [28] Li J G, Wang L, Zhang Q, *et al.* Electrochemical performance of SrF_2 -coated $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials for Li-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2009, 190(1): 149 - 153. ■

中国石化自主研发元坝净化技术

西南油气田元坝净化厂采用中国石化具有自主运作权的天然气净化技术研发顺利, 目前已通过总部中期评审。该技术是元坝净化厂建设和运营的关键技术, 也是中国石化“十条龙”科技攻关项目, 有多项技术创新, 目前室内实验已全部完成, 部分小型工业试验已完成, 部分溶剂在普光现场试验取得较好效果。

元坝净化厂位于四川省苍溪县, 是我国建设的第3座大型高含硫天然气净化厂, 建成后年处理酸性气能力40亿 m^3 。元坝天然气净化技术采用复合溶剂法脱硫、常规克劳斯非

常规分流法硫磺回收、加氢还原吸收尾气处理、溶剂串级利用及再生等工艺路线, 借鉴了普光净化厂的先进经验, 又采用了许多新工艺, 使元坝净化厂总硫回收率达99.8%以上, 能实现安全环保节能运营, 完全满足国内排放要求, 为把元坝气田建成我国一流的现代化大气田奠定了坚实基础。

该技术研发牵头单位中国石化工程建设公司, 参加单位主要有西南油气分公司、南化集团研究院、中石化北京化工研究院等。截至2014年4月25日, 元坝净化厂整体建设进度为48%, 计划年底建成投产。(张力)