

新型层状 Li-Co-Ni-Mn-O 锂离子电池 正极材料的研究评述

张海朗^{1,2}, 周彤³

(1. 江南大学化工学院, 江苏 无锡 214036; 2. 江南大学轻工业化学电源研究所, 江苏 苏州 215006;
3. 广东省电力学校, 广东 广州 510520)

摘要:对近几年有关层状 Li-Co-Ni-Mn-O 作为锂离子电池新型正极材料的研究进行了分析, 比较了不同合成方法及组成对材料性能的影响, 并对层状 Li-Co-Ni-Mn-O 性能提出了进一步改进的措施; 认为应该发展低温合成方法, 优化和降低 Co 和 Ni 的含量, 掺杂一种或多种高价金属元素是很有前途的方法。

关键词:锂离子电池; 正极材料; 层状 Li-Co-Ni-Mn-O; 进展

中图分类号: TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)S1-0072-04

Study on layered Li-Co-Ni-Mn-O as a novel cathode material for Li-ion battery

ZHANG Hai-lang^{1,2}, ZHOU Tong³

(1. School of Chemical & Materials Engineering, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China;

2. Light Industrial Institute of Chemical Power Sources, Southern Yangtze University, Suzhou 215006, China;

3. Guang Dong Provincial School of Electrical Power, Guangzhou 510520, China)

Abstract: The researches in recent years on layered Li-Co-Ni-Mn-O as a novel cathode material for Li-ion battery are analyzed. The influences of different synthesis methods and composition on properties of layered Li-Co-Ni-Mn-O are compared, and the measures to improve the properties of layered Li-Co-Ni-Mn-O are put forward. The synthesis at low temperature is thought to be developed, and the contents of Co and Ni should be further lowered. It's pointed out that doping one or more kinds of metals with a high valence is considered to be a promising method.

Key words: Li-ion battery; positive electrode materials; layered Li-Co-Ni-Mn-O; progress

锂离子电池在现代社会的应用越来越广泛, 目前主要应用于手机用和笔记本电脑用的电池, 并在努力将其应用到电动车领域。锂离子电池的性能和价格主要由其正极材料决定, 目前使用的正极材料主要有 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ 和 LiMn_2O_4 。 LiCoO_2 是最初锂离子电池商业化所用的正极材料, 且仍是目前使用的主要正极材料, 这主要是因为其性能稳定, 容易合成。但其价格较高, 有一定毒性, 且 Co 资源有限, 而且 LiCoO_2 中 Li 的实际使用量只有 1/2。另一层状材料 LiNiO_2 是几乎与 LiCoO_2 同时商业化应用的锂离子电池正极材料, 二者的结构几乎相同。和 LiCoO_2 相比, LiNiO_2 的价格低, 毒性小, 容量大, 储量大。但和 LiCoO_2 相比它的使用量一直很少, 这主要是因为 LiNiO_2 不容易制备。具有立方称结构的尖晶石 LiMn_2O_4 存在容量容易衰减的缺点。随着锂离子电池用量和电动汽车对大容量锂离子

电池需求量的增加, 迫切需要发展具有高安全性、高能量密度、高功率、长循环、高环保及价廉的锂离子电池。由于层状结构有利于可逆地嵌入/脱出 Li^+ , 所以希望开发出更加低廉、容量更大、更加环保和性能更好的层状结构正极材料。研究发现, 与 LiCoO_2 和 LiNiO_2 结构相似的 LiMnO_2 有望成为符合上述要求的新一代正极材料, 但 LiMnO_2 不易合成, 循环性能不稳定。另外, 近年来对 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和 LiMnO_2 改进研究发现, 任何二者都可以形成仍是层状的固态溶液, 且电化学性能得到改进, 合成方法也得到简化。特别是三者形成的层状固态溶液 Li-Co-Ni-Mn-O 的性能更好, 已成为近年来锂离子电池正极材料的一大研究热点; 一些研究机构在该项研究中已处于中试阶段, 并在为商业化做准备。笔者领导的研究小组也在主持科技部攻关项目, 为此类材料的早日商业化而努力。为此, 本文将对其近

收稿日期: 2005-11-20; 修回日期: 2006-04-11

作者简介: 张海朗(1964-), 男, 出站博士后, 教授, 研究方向为电化学、锂离子电池、镁离子电池、Ni-MH 电池、离子液体溶液化学及电池材料, 通讯联系人, 0510-85809391, zhl8868@vip.163.com, zhl8868@126.com。

年来相关的研究做一评述。

1 不同 Mn、Co、Ni 摩尔比的层状 Li-Mn-Ni-Co 的性能

Lu 等^[1]首次合成了 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x = 1/4, 3/8$), 其在 2.5 ~ 4.4 V 时具有 160 mAh/g 的容量, 在热稳定方面优于 LiCoO_2 。当 $x = 3/8$ 时, 最高截止电压降到 4.2 V, 循环稳定性得到提高。Chen 等^[2]合成了 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.3, y = 0.2$), 经验证它们是纯相的。所合成的 $\text{LiCo}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2$ 和 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_2$ 的电化学性能较好, 初始容量达 150 mAh/g。Wang 等^[3]合成了 $\text{LiMn}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{0.2}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.55}\text{O}_2$ 和 $\text{LiMn}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$, 循环稳定性一般, 具有 140 ~ 180 mAh/g 的容量, 放电电压低于 LiCoO_2 ; $\text{LiMn}_{0.2}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.55}\text{O}_2$ 具有与 LiCoO_2 和 LiNiO_2 相同的电化学行为。Koyama 等^[4]用“第一理论”研究了 $\text{Li}_{1-x}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) 的晶体结构和电子结构。 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 中 Co、Ni 和 Mn 的价态分别是 +3、+2 和 +4。对于 $\text{Li}_{1-x}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$, 充-放电氧化还原反应在 $0 \leq x \leq 1/3$ 、 $1/3 < x \leq 2/3$ 和 $2/3 < x \leq 1$ 分别对应于 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ 和 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 氧化-还原电对; 晶胞体积变化比 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和 LiMnO_2 的小。经计算预测其具有超晶格结构, 是有前景的正极材料。Kim 和 Chung^[5]研究了在电化学操作下过渡金属在层状 $\text{Li}[\text{Ni}、\text{Co}、\text{Mn}]\text{O}_2$ 中的作用。具有最低 Ni/

(Mn + Co) 摩尔比的 $\text{Li}[\text{Li}_{1/10}\text{Ni}_{2/10}\text{Co}_{3/10}\text{Mn}_{4/10}]\text{O}_2$ 在 30 次循环实验里具有最好的容量保持性。为获得良好的电化学性能, 应该降低 Ni/(Mn + Co) 摩尔比; 不充分的 Ni^{4+} 到 Ni^{2+} 的还原可能是首次循环容量损失的原因。

Oh 等^[6]合成了 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.33, x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.33$), 经验证它们是单相的, 放电容量随 Co 含量的增加而线性增加。 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 在 2.8 ~ 4.4 V 时具有 175 mAh/g 的初始容量, 进行到 30 次循环时仍具有很好的容量保持性, Co 的掺入使阻抗降低。Todorov 和 Numata^[7]研究了 Li 与 (Mn + Co + Ni) (简称 M) 摩尔比对 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 电化学性能的影响。结果表明, 增加 Li/M 摩尔比, 特别是 $1.10 < \text{Li}/\text{M}$ 摩尔比 < 1.15 时可以得到电化学性能很好的材料, 最佳 Li/M 摩尔比在 1.10 左右。Lee 等^[8]合成的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 在 2.8 ~ 4.3、2.8 ~ 4.4 V 和 2.8 ~ 4.5 V 时分别具有 159、168 mAh/g 和 177 mAh/g 的容量。在高温 (55℃) 条件下也有 168 mAh/g 的容量, 且循环性能很好。Li 等^[9]合成了 $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.1$), 发现 Co 的掺入似乎有利于相形成, 也使电池极化度降低, 可逆容量增加。这些材料表现出优异的循环稳定性和高倍率性能, 经 50 次循环后仍具有较高的容量, 特别是 $\text{LiNi}_{0.425}\text{Mn}_{0.425}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 在高温下表现出优异的循环稳定性。Cho 等^[10]通过对合成的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 用 X 射线光电子能谱

(上接第 71 页)

[18] Xu F, Sun R C, Sun X F, *et al.* Analysis and characterization of acetylated sugarcane bagasse hemicelluloses [J]. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 2004, 9(4): 1 - 16.

[19] Chavan S P, Anand R, Pasupathy K, *et al.* Catalytic acetylation of alcohols, phenols, thiols and amines with zeolite H-FER under solventless conditions [J]. *Green Chemistry*, 2001, 3(6): 320 - 322.

[20] Karimi B, Seradj H. *N*-bromosuccinimide (NBS), a novel and highly effective catalyst for acetylation of alcohols under mild reaction conditions [J]. *Synlett*, 2001, 4(7): 519 - 520.

[21] Sun R C, Fang J M, Tomkinson J, *et al.* Acetylation of wheat straw hemicelluloses in *N,N*-dimethylacetamide/LiCl solvent system [J]. *Industrial Crops and Products*, 1999, 10(3): 209 - 218.

[22] Vincendon M. Xylan derivatives: Benzyl ethers, synthesis, and characterization [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 67(3): 455 - 460.

[23] Lukanoff B. Characterization of hemicellulose from spent liquors and derivatives based on them [J]. *Khlim Drev*, 1991, 4(1): 45 - 47.

[24] Sun R C, Sun X F, Zhang F Y. Succinoylation of wheat straw hemicellu-

loses in *N,N*-dimethylformamide/lithium chloride systems [J]. *Polymer International*, 2001, 50(7): 803 - 811.

[25] Sun R C, Sun X F, Bing X. Succinoylation of wheat straw hemicelluloses with a low degree of substitution in aqueous systems [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 83(4): 757 - 766.

[26] Ebringerová Z, Hromádková A, Malovíková V, *et al.* Structure and properties of water-soluble *p*-carboxybenzyl polysaccharide derivatives [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 78(6): 1181 - 1199.

[27] Antal M, Ebringerová A. Struktur und papierherstellung von amionalkylxylanen [J]. *Das Papier*, 1997, 51(5): 223 - 226.

[28] Ebringerová Z, Hromádková M, Kačuráková M, *et al.* Quaternized xy-lans: Synthesis and structural characterization [J]. *Carbohydrate Polymers*, 1994, 24(4): 301 - 308.

[29] Antal M, Ebringerová A, Micko M M, *et al.* Hemi-cellulosen aus espenholz-mehl and ihr einsatz in der papierherstellung [J]. *Das Papier*, 1991, 45(5): 232 - 235.

[30] Ebringerová A, Belicová A, Ebringer L. Antimicrobial activity of quaternized heteroxy-lans [J]. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 1995, 10: 640 - 643. ■

(XPS)测试,显示其中 Ni、Mn 和 Co 的价态分别是 +2、+4 和 +3;容量损失小,放电容量也很高,在 2.8~4.5 V 时的放电容量为 186.7 mAh/g;在 2.5 C 下进行 30 次循环后仍有 143 mAh/g 的容量。Na 等^[11]合成了 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{(1-x-y)}\text{O}_2$,合成的样品是纯相的,其中 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 进行了近 80 次循环仍具有 175 mAh/g 的容量和好的循环性能。掺 Si 由于增加了晶格常数并降低了阻抗,因此可以改善倍率容量、比容量和循环性能。

Liao 等^[12]合成了 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.4-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.15, 0.20, 0.25$),所组装的模拟电池的初始容量都较高,在 3.0~4.3 V 间达 165~180 mAh/g,循环 20 次后容量仍保持在 90%。随 Mn 含量的增加,材料颗粒减小。Whitfield 等^[13]研究了 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的可能超结构和阳离子的无序,结果表明,所合成的样品并没有超结构。Gan 等^[14]合成的 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{2+\delta}$ 经 45 次循环后仍是层状结构, Ni、Mn 和 Co 的价态分别是 +3、+4 和 +3,循环 50 次后容量几乎没减少;以 120 mAh/g 电流放电,循环 100 次后容量降低 7.2%,表现出非常好的循环性能和高倍率容量,热稳定性几乎等同于 LiCoO_2 。Cao 等^[15]合成了 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$,50 次循环后容量为 151.6 mAh/g,120 次循环后仍有 135 mAh/g 的容量。

从以上研究结果来看, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 是比较好的电极材料,对 Mn 含量大的材料研究得较少,掺杂其他金属元素的研究几乎没有。对降低 Co 和 Ni 含量的研究应该具有重要的意义。

2 不同合成方法对层状 Li-Mn-Ni-Co 性能的影响

Ohzuku 和 Makimura^[16]在空气中在 1 000℃ 下用“固态法”成功合成了 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$,其在 3.5~4.2 V 具有 150 mAh/g 的容量,在 3.5~5.0 V 具有 200 mAh/g 的容量。Yabuuchi 和 Ohzuku^[17]在空气气氛中在 1 000℃ 下合成了 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$,在 2.5~4.6 V 具有 200 mAh/g 的容量,而且能达到相当高的放电倍率。Chen 等^[2]于 850℃ 和 900℃ 下在空气中用“共沉淀法”合成了 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.3, y = 0.2$),经验证它们是纯相的。Wang 等^[3]用高温固态“喷射-干燥法”合成了 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$,循环稳定性有所提高。Li 等^[18]使用“喷射-干燥法”和“乙酸盐分解法”研究了合成方法对

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 电化学性能的影响,结果表明,不同的合成方法合成的样品颜色不同,形貌(如形状、颗粒大小、比表面)不同,电化学性能(如首次充电曲线、可逆容量和倍率容量)也不同。用“喷射-干燥法”合成的产品优点多,如无 4.5 V 充-放电电压平台,性能受制备温度影响小。Oh 等^[6]用“超声喷射热解法”成功合成了 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.33$),经验证它们是纯相的。Li 等^[18]首次用“喷射干燥法”合成了 $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.1$),这些材料表现出优异的循环稳定性和高倍率性能;经 50 次循环后仍具有较高的容量。Lee 等^[8]用“共沉淀法”在氮气气氛下合成了 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 球形材料,并优化了合成方法。结果表明,合成条件对样品影响很大。

Cho 等^[10]用碳酸盐“共沉淀法”合成了 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$,并考察了合成条件对结构和电化学性能的影响。结果发现,可以在较低的温度(750℃)下合成 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$,合成的材料是球形的,且形貌可控。在 800℃ 下合成的样品的容量损失小,放电容量也很高。Na 等^[11]用一个简单的基于溶液的方法在空气气氛中合成了 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$,经验证合成的样品是纯相的,所合成的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 具有高的容量和好的循环性能。Liao 等^[12]用“固态法”在氧气气氛中在 890~950℃ 下合成了 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.4-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.15, 0.20, 0.25$),用其所组装的模拟电池的初始容量都很高。随 Mn 含量的增加,材料颗粒减小。Gan 等^[14]用“固态法”在空气中合成了 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{2+\delta}$,产品表现出非常好的循环性能和高倍率容量,热稳定性几乎等同于 LiCoO_2 。Cao 等^[15]用“共沉淀法”在空气中合成了 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$,最佳合成温度是 800~900℃。

从上述研究来看,该类正极材料合成方法主要有“共沉淀法”、“超声喷射热解法”、“喷射-干燥法”和高温“固态法”等;其中“喷射-干燥法”是较好的方法,但合成温度至少在 800℃ 以上,所以应该发展低温合成方法,比较空气和氧气气氛里合成的样品的差别,并找出优化的煅烧时间。

3 结语和展望

从最近有关研究可以看出,层状 Li-Co-Ni-Mn 材料是很有开发价值的锂离子电池正极材料,特别是 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 具有很多优点:很高的容量,很好的循环稳定性、高倍率性

能、热稳定性,在较高的温度下也有良好的循环稳定性,所以特别适合作为电动汽车用锂离子电池的正极材料。但合成方法还有必要优化,如目前的煅烧温度还较高,有必要找出低温合成方法;合成步骤还不简化,不利于工业化生产。应尽量找出稳定又方便的合成方法,尽量降低 Ni 特别是 Co 的含量。应该进行掺杂研究,找出合适的掺杂元素和掺杂量,特别是应进行高价元素的掺杂研究,以得到性能优异、价格低廉和环保的材料。

参考文献

- [1] Lu Z H, MacNeil D D, Dahn J R. Layered $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$ cathode materials for Lithium-ion batteries[J]. *Electrochem Solid-State Letters*, 2001, 4(12): A200 - A203.
- [2] Chen Y, Wang G X, Konstantinov K, *et al.* Synthesis and characterization of $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ as a cathode material for secondary lithium batteries[J]. *J Power Sources*, 2003, 119/120/121: 184 - 188.
- [3] Wang G X, Bewlay S, Yao J, *et al.* Multiple-ion-doped lithium nickel oxides as cathode materials for lithium-ion batteries [J]. *J Power Sources*, 2003, 119/120/121: 189 - 194.
- [4] Koyama Y, Tanaka I, Adachi H, *et al.* Multiple-ion-doped lithium nickel oxides as cathode materials for lithium-ion batteries [J]. *J Power Sources*, 2003, 119/120/121: 644 - 648.
- [5] 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 operation[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49(21): 3573 - 3580.
- [6] Oh S W, Park S H, Park C-W, *et al.* Structural and electrochemical properties of layered $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ positive materials synthesized by ultrasonic spray pyrolysis method[J]. *Solid State Ionics*, 2004, 171(3/4): 167 - 172.
- [7] Todorov Y M, Numata K. Effects of the Li: (Mn + Co + Ni) 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]. *Electrochimica Acta*, 2004, 50(2/3): 495 - 199.
- [8] Lee M H, Kang Y J, Myung S T, *et al.* Synthetic optimization of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ via co-precipitation [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 50(4): 939 - 948.
- [9] Li D-Ch, Noguchi H, Yoshio M. Electrochemical characteristics of $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x \leq 0.1$) prepared by spray dry method [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 50(2/3): 427 - 430.
- [10] Cho Y H, Park S M, Yoshio M, *et al.* Effects of synthesis condition on the structural and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ prepared by carbonate co-precipitation method [J]. *J Power Sources*, 2005, 142(1/2): 306 - 312.
- [11] Na S H, Kim H S, Moon S I. The effect of Si doping on the electrochemical characteristics of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ [J]. *Solid State Ionics*, 2005, 176(3/4): 313 - 317.
- [12] 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]. *J Power Sources*, 2005, 143(1/2): 212 - 218.
- [13] Whitfield P S, Davidson I J, Cranswick L M D, *et al.* Investigation of possible superstructure and cation disorder in the lithium battery cathode material $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ using neutron and anomalous dispersion powder diffraction [J]. *Solid State Ionics*, 2005, 176(5/6): 463 - 471.
- [14] Gan Ch L, Hu X H, Zhan H, *et al.* Synthesis and characterization of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{2+\sigma}$ as a cathode material for secondary lithium batteries [J]. *Solid State Ionics*, 2005, 176(7/8): 687 - 692.
- [15] Cao H, Zhang Y, Zhang J, *et al.* Synthesis and electrochemical characteristics of layered $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material for lithium-ion batteries [J]. *Solid State Ionics*, 2005, 176(13/14): 1207 - 1211.
- [16] 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]. *Chemistry Letters*, 2001, 11(5): 642 - 643.
- [17] Yabuuchi N, Ohzuku T. Novel lithium insertion material of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for advanced lithium-ion batteries [J]. *J Power Sources*, 2003, 119/120/121: 171 - 174.
- [18] Li D Ch, Muta T, Zhang L Q, *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]. *J Power Sources*, 2004, 132(1/2): 150 - 155. ■

中电电气集团有限公司

主要产品: 光伏科技、电力变压器、绝缘材料、微波仪表
电 话: 025 - 83275378
传 真: 025 - 83275377
<http://www.ceeg.cn>

温州中翔轻工机械厂

主要产品: ZB3A 型不锈钢转子泵; WPL 型高效配料机; 高剪切乳化均质机组; WRH 型高剪切乳化机; WRL 型高剪切均质乳化机; WRF 高剪切分散机; FK 型电加热反应锅
电 话: 0577 - 81798568 86829696
传 真: 0577 - 86810434