

# 锂离子正极材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ 的制备及电化学性能

刘建本<sup>a\*</sup> 莫如宝<sup>b</sup> 吴显明<sup>a</sup>

(<sup>a</sup>吉首大学化学化工学院 吉首 416000; <sup>b</sup>酒鬼酒股份有限公司 吉首 416000)

**摘要** 以化学法合成  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  系列正极材料 ( $0 \leq x \leq 0.1$ ); 用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜和充放电仪研究系列产物的晶体微观结构、表面形貌以及电化学性能, 研究不同 Al 含量掺杂对材料性能的影响。结果表明, 合成的材料均属于六方晶系, R3m 空间群, 保持  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  层状结构相;  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  的首次放电容量 166.30 mA·h/g, 在 2.5 ~ 4.5 V 区间 60 次循环后比容量衰竭率为 4.43%。通过对比  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  和  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  的电极阻抗, 分析它们的电化学循环机理, 可知掺杂 Al 后的正极材料适合大倍率放电。

**关键词** 锂离子电池, 正极材料,  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ , 电化学性能

中图分类号: O646; TM911

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2014)04-0462-07

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2014.30270

锂离子电池因具有比能量高、循环性能好、自放电小和无记忆效应等优点, 近些年在数码相机、笔记本电脑、电动车及军用通信等领域得到广泛应用<sup>[1]</sup>。正极材料是锂离子电池的关键材料之一。目前, 研究较多的正极材料主要有层状  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$  及三元材料  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ <sup>[2-4]</sup> 等。 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  作为  $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x)_2$  体系(简称三元系)的一个特殊例子, 已经被广泛地认可为是锂离子电池最有前景的正极材料。由镍、钴、锰以特殊比例组成的这种化合物同  $\text{LiCoO}_2$  相比, 其最大的优点在于它具有更大的可逆比容量、更好的循环性能、更低的损耗和低毒性, 最重要的是安全性能有保障<sup>[5-8]</sup>。

为了得到性能优良的正极材料, 阴阳离子掺杂和表面包覆等手段是提高  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  正极材料循环稳定性的关键方法。掺杂作为改善电极材料性能的一个重要手段, 在正极材料的改性研究中被广泛采用<sup>[9-16]</sup>。掺杂目的在于使掺杂离子进入晶格, 取代原材料中的部分离子, 稳固原材料结构, 使材料在充放电过程中保持结构的稳定性; 适当掺杂还能改善材料的循环性能; 对材料的电导率和锂离子迁移速率也可产生有利影响<sup>[17]</sup>。

正极材料的合成方法较常见的有: 固相合成法、溶胶凝胶法、水热合成法和共沉淀法等<sup>[18-19]</sup>。其中共沉淀法能使原材料进行分子级接触, 是一种优良的合成方法。pH 值、搅拌速率以及沉淀试剂种类、浓度的选择决定了最终产物的性能, 共沉淀法在合成特定形貌的正极材料中被广泛应用。

关于利用草酸钠作为沉淀剂来制备铝离子掺杂三元系正极材料, 目前还未见相关报道, 为了探寻并研究  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  的组成和优越性, 本实验利用草酸钠共沉淀法制备了  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ , 并对其晶体结构、表面形貌以及电化学性能进行了测试研究。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

$\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (天津市博迪化工有限公司),  $\text{NiSO}_4\cdot6\text{H}_2\text{O}$  (广东红旗区化学厂),  $\text{CoSO}_4\cdot7\text{H}_2\text{O}$  (湖南湘

中地质试验研究所),  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (广东汕头市西陇化工厂),  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (中国上海世纪一厂),  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (天津市博迪化工有限公司), 以上试剂均为分析纯。乙炔黑(广东省化工进出口公司), 聚偏氟乙烯(法国阿托化学), *N*-甲基-2-吡咯烷酮(南京京龙化工厂); 电解液为 1 mol/L  $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC}$  (1:1 体积比)(深圳宙邦化工); 以上试剂均为电池级。微孔聚丙烯膜隔膜 Celgard 2400(美国 Celgard 公司); 金属锂片; 镍网; 纽扣式金属电池壳。

D/max-gA 型 X 射线粉末衍射仪(日本 Rigaku 公司); JSM-5600LV 型扫描电子显微镜(日本 JEOL 公司); CHI660B 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司); BTS-51 型电池测试系统(新威尔多电子设备有限公司)。

## 1.2 正极材料的合成

将金属盐  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  分成一组, 而沉淀剂  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  为另一组, 按照  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$ ) 来计量, 分别溶于蒸馏水, 并转移到不同的 2 个滴液漏斗中, 插入 500 mL 的内置磁搅拌子的圆底三颈烧瓶上, 于集热式恒温加热磁力搅拌器上, 调节搅拌器的转速(200 r/min)以及 2 种溶液的滴加速度(120 滴/min), 以维持溶液的 pH 值为 11 左右, 整个反应过程在 60 °C 中进行<sup>[20]</sup>。当 2 种溶液滴加完成后, 继续快速搅拌 1.5 h, 陈化 18 h。沉淀物抽滤, 洗净后于 100 °C 下干燥 8 h, 得到前躯体  $(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ 。

取上述前躯体加入稍过量 5% (质量分数) 的  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 充分研磨均匀后于管式电阻炉中 450 °C 下分解 8 h, 冷却至室温后取出分解产物, 研磨均匀后移入管式电阻炉, 缓慢升温至 800 °C, 煅烧 12 h, 再次自然冷却至室温, 研磨均匀得后到所需正极材料。

## 1.3 电池的组装

以 *N*-甲基-2-吡咯烷酮为溶剂, 将原料按质量比 [ $m(\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2) : m(\text{乙炔黑}) : m(\text{PVDF}) = 8 : 1 : 1$ ] 混合均匀, 涂覆在预处理过的铝箔上, 置于 120 °C 真空干燥箱保温 12 h 后取出, 用专用模具裁成直径为 1.2 cm 的圆片。在 Ar 气保护的手套箱中, 以金属锂片为负极, Celgard2400 微孔聚丙烯膜为隔膜, 以 1 mol/L  $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC}$  (1:1, 体积比) 为电解液, 组装成 Al2025 型扣式电池。

## 1.4 材料表征及电性能测试

样品粉末用 X 射线粉末衍射仪进行物相分析 ( $\text{CuK}\alpha$  辐射, 40 kV, 100 mA, 步宽 0.02°, 扫描速度 0.5°/min, 扫描范围(2 $\theta$ ) 为 0° ~ 90°)。用扫描电子显微镜在 20 kV 下观察样品的表面形貌。用电池性能测试仪对电池进行充放电、循环性能测试, 用电化学工作站进行循环伏安测试(扫描速率 200  $\mu\text{V}/\text{s}$ ) 和交流阻抗(10 MHz ~ 100 kHz) 研究。

# 2 结果与讨论

## 2.1 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ 的表征

2.1.1 扫描电子显微镜(SEM) 测试及结果分析 正极材料的晶粒尺寸对性能有很大影响。小晶粒比表面积大, 有利于锂离子的扩散, 易与电解液发生反应; 大颗粒抗电解液的腐蚀能力增强, 但锂离子的扩散阻力增大。因此, 理想正极材料应该结晶完整, 并有适当的晶粒尺寸。图 1 为  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  的扫描电子显微镜照片。图中 A、B、C 和 D 分别表示  $x$  为 0.01、0.03、0.05 和 0.07 的电子显微镜照片。从图中可以明显地看到, 图 A、B 样品颗粒不够均匀, 粒径较大; 图 C 的粒度分布最均匀, 结晶完整, 形貌规则, 颗粒大小在 200 nm 左右; 图 D 样品颗粒开始有团聚现象, 进一步说明铝含量的增加在较大程度上导致了晶粒的生长和团聚, 形成较大的颗粒。故  $x$  取 0.05 为佳。

2.1.2 X 射线衍射(XRD) 测试及结果分析 合成产物的物相纯度和晶粒构相是影响电极材料电化学性能的基本因素。图 2 为不同铝量掺杂得到  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  的 XRD 图谱, 具有  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  层状结构(空间点群: R3m), 属于六方晶系<sup>[21]</sup>。XPS 结果表明<sup>[22]</sup>, 该结构中镍、钴和锰的化合价分别为 +2、+3 和 +4。其中,  $\text{Ni}^{3+}$  和  $\text{Co}^{3+}$  作为活性物质而存在,  $\text{Mn}^{4+}$  在材料中起着骨架的作用<sup>[23]</sup>, 而  $\text{Al}^{3+}$  能够取代部分  $\text{Mn}^{3+}$ , 稳固原材料结构, 符合六方晶系结构特征。由图可以看出, 各衍射峰强度光滑且尖

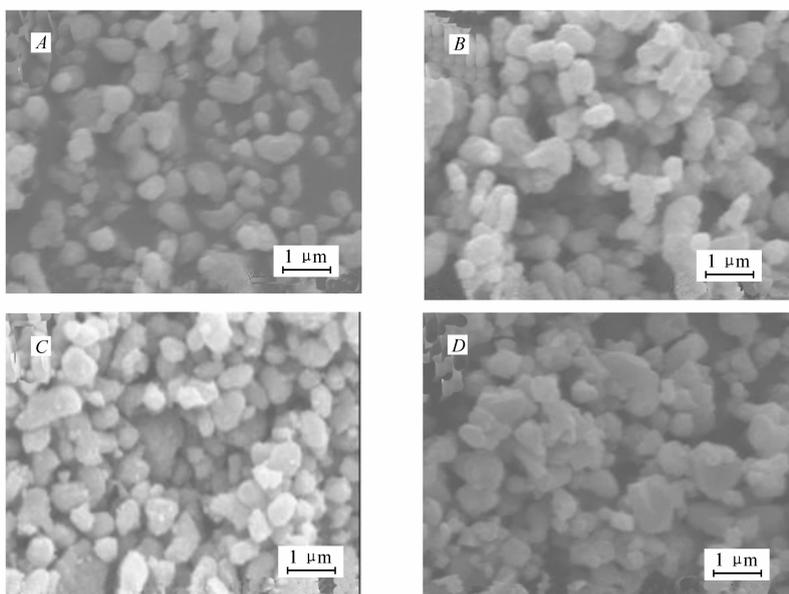


图 1  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  的扫描电子显微镜照片

Fig. 1 SEM images of  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$

$x$ : A. 0.01; B. 0.03; C. 0.05; D. 0.07

锐, 没有杂质峰出现。随着 Al 含量的增加, 衍射峰变得尖锐, 说明材料结晶度增加; 当  $x = 0.07$  时, 样品所对应的衍射峰强度略有降低, 这可能是由于铝掺杂量过大导致阳离子混合占位所造成的。

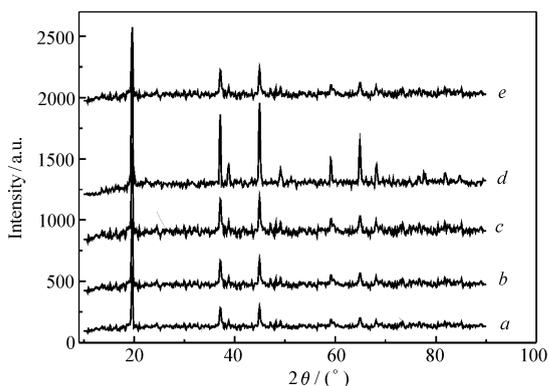


图 2  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$

$x$ : a. 0; b. 0.01; c. 0.03; d. 0.05; e. 0.07

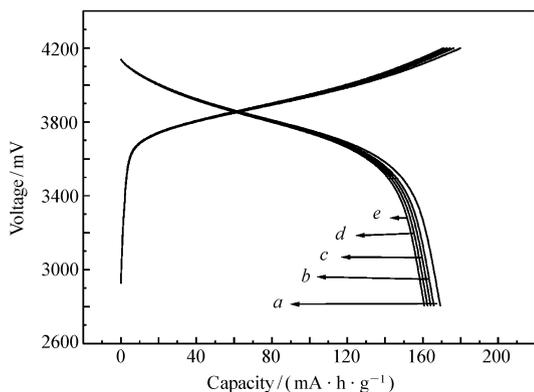


图 3  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  首次充放电曲线

Fig. 3 Initial charge/discharge curves of

$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$

$x$ : a. 0; b. 0.01; c. 0.03; d. 0.05; e. 0.07

## 2.2 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ 电化学性能探究

2.2.1 首次充放电测试及结果分析 图 3 为不同掺杂量样品组装成电池后在 2.8 ~ 4.2 V 间 0.2C 倍率下的首次充放电曲线图。由图 3 可知, 电压线性下降至 3.92 V 后达到放电平台, 对应于  $\text{Ni}^{4+} - \text{Ni}^{2+}$  的还原反应, 之后电压迅速下降。从图 3 还可以看出, 样品在进行 Al ( $x = 0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$ ) 掺杂之后初始放电容量分别为 171.75、169.54、167.90、165.30 和 162.30  $\text{mA} \cdot \text{h} / \text{g}$  呈下降的趋势, 但变化不明显, 这主要是因为部分镍元素与钴元素被不起放电作用的铝代替, 且掺杂量越多, 容量损失越大, 说明铝的掺杂量对材料的影响很大。掺杂金属离子对提高材料电子电导率或改善锂离子扩散速率以及抑制晶格塌陷等有所帮助, 但部分金属离子掺杂后会降低材料的充放电比容量<sup>[24]</sup>。

2.2.2 60 次循环性能测试及结果分析 图 4 为合成的正极材料  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  在 3.2 ~

4.5 V 间循环次数-容量图。由图 4 可知,60 次循环后,按铝 ( $x = 0.00, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$ ) 由小到大的衰竭率分别为 10.31%、8.35%、7.03%、4.43% 和 10.54%,可见,适当的铝掺杂能稳定晶体结构,提高循环性能;过多的掺杂却不利于电池的循环充放电。当  $x = 0.05$  时,材料的循环性能最好。

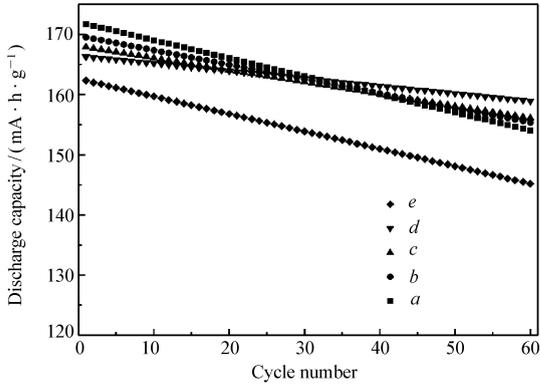


图 4  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  在 0.2C 下 60 次循环曲线图

Fig. 4 The cycling performance of  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  at 0.2C

$x$ : a. 0; b. 0.01; c. 0.03; d. 0.05; e. 0.07

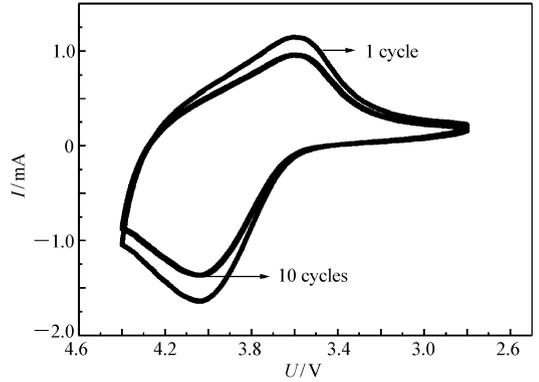


图 5  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  电极的循环伏安图

Fig. 5 Cycle voltammetry curves of  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$

### 2.3 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 电化学性能

2.3.1 循环伏安测试及结果分析 图 5 为  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  所组装的电池在首次循环和循环 10 次后的循环伏安图。从图 5 可以看出,样品在正向扫描和负向扫描时出现一对不太尖锐的氧化还原峰,其中循环脱锂氧化峰电位在 4.05 V 附近,对应的嵌锂还原峰的电位在 3.70 V 左右。两对峰的峰形基本重合,说明材料在充放电过程中的结构无明显变化,同时,铝掺杂可以降低材料的氧化电位,改善样品可逆性,从而提高材料的电化学循环性能;10 次循环曲线和首次循环相比峰强度和面积有所下降,即存在少量不可逆容量损失,这可能是由于材料结构微小变化、电极表面 SEI 膜形成以及高电位电解液分解引起的。

2.3.2 不同倍率下 10 次循环后放电测试及结果分析 图 6 为  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  不同倍率下 10 次充放电后的放电曲线图。从图 6 可以看出,在倍率为 0.2C、0.5C、1C 和 2C 放电条件下,其放电容量分别为 166.5、155、143.5 和 122 mA·h/g,放电比容量较高,这表明掺杂后的材料结构稳定,具有较好的大倍率放电性能。但是,与 0.2C 放电倍率相比,后 3 种高放电倍率下的比容量保持率依次递减,这是由于随着电流密度的增大,正极材料的极化作用变大,电量的损失也跟着加大。同时,  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  以 0.2C 循环 10 次后的放电比容量相对于首次循环,容量稍有升高,这主要是因为材料经过充放电后被活化,  $\text{Li}^+$  脱嵌通道也变得顺畅,其电性能随之提高。

2.3.3 电化学阻抗 (EIS) 测试及结果分析 在振幅为 5 mV, 10 mHz ~ 100 kHz 的频率范围下,对  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  组装成电池后分别做首次、10 次、20 次和 30 次后的交流阻抗测试。从图 7 可以看出,电化学阻抗图谱主要由高频部分的半圆弧、中频部分的较大半圆弧和低频部分的斜线组成。高频区的半圆弧表示电极和电解液间的接触电阻,既 SEI 膜电阻;中频部分的较大半圆弧代表电荷的传递电阻,反应了锂离子在 SEI 膜和活性物质的界面发生电子交换;低频区的斜线表示锂离子在电极体相中的扩散引起的 Warburg 阻抗。在循环过程中,对应于接触阻抗的半圆变化很小,而中频区的压缩半圆有明显的变化。随着循环次数的增加,电极材料的电化学阻抗  $R_{ct}$  逐渐增加。由于铝的掺杂,电化学阻抗的增加不大,明显得到一定程度的抑制,铝离子掺杂有效地抑制了材料在大电流放电条件下电化学反应阻抗的增加,有利于提高材料的大倍率放电性能。

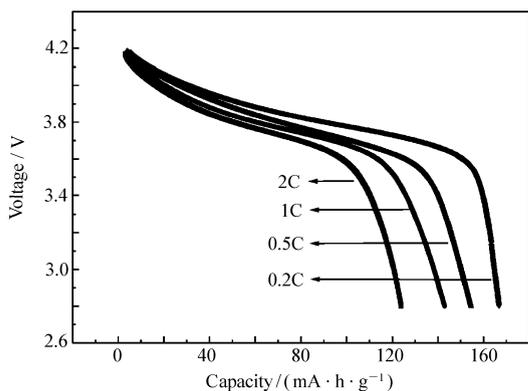


图6 不同倍率10次循环后放电曲线图

Fig. 6 Discharge curves of  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  after 10 cycles

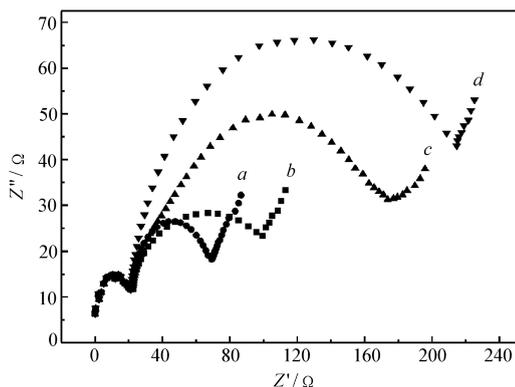
图7  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  在不同循环次数下的交流阻抗图谱

Fig. 7 EIS curves of  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$   
a. 1st time; b. 10th time; c. 20th time; d. 30th time

### 3 结论

对于  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$ ) 系列锂离子正极材料, 铝的掺杂对材料的结构和形貌有不同程度的改善; 其中  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  颗粒均匀、形貌最规则, 属六方晶系, 具有  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  层状结构(空间点群:  $R3m$ )。

随着含量  $x$  的增加,  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  充放电循环性能得到改善, 首次放电比容量均在  $162 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$  以上; 其中  $x = 0.05$  时, 60 次循环后的衰竭率仅为 4.43%。

$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  的循环伏安和交流阻抗研究表明铝掺杂能降低材料的氧化电位, 改善材料的可逆性, 并提高电化学循环性能, 也有效地提高了材料的大倍率充放电性能, 还抑制了大电流放电条件下电化学反应阻抗的增加, 达到最佳的掺杂比例。

### 参 考 文 献

- [1] JIA Dongmei. Lithium Ion Battery Anode Materials Market Analysis[J]. *Fine Specialty Chem*, 2012, **20**(4): 37-41 (in Chinese).  
贾冬梅. 锂离子电池正极材料市场分析[J]. *精细与专用化学品*, 2012, **20**(4): 37-41.
- [2] MING Bo, HAN Hongyu. Progress of Lithium ion Battery Positive Pole Material[J]. *Chem Prod Technol*, 2012, **19**(4): 24-33 (in Chinese).  
明博, 韩虹羽. 锂离子电池正极材料进展[J]. *化工生产与技术*, 2012, **19**(4): 24-33.
- [3] SUN Yucheng. Technology Development in Cathode Materials of Lithium Ion Battery[J]. *Inorg Chem Ind*, 2012, **44**(4): 50-54 (in Chinese).  
孙玉城. 锂离子电池正极材料技术进展[J]. *无机盐工业*, 2012, **44**(4): 50-54.
- [4] JIANG Bing. Research Progress and Current Development of Lithium-ion Battery Cathode[J]. *Hunan Nonferrous Metals*, 2011, **27**(1): 38-42 (in Chinese).  
蒋兵. 锂离子正极材料的发展现状和研究进展[J]. *湖南有色金属*, 2011, **27**(27): 38-42.
- [5] Naoaki Y, Tsutomu O. Novel Lithium Insertion Material of  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  for Advanced Lithium-ion Batteries[J]. *J Power Sources*, 2003, **119**(2): 171-174.
- [6] Periasamy P, Kalaiselvil N. High Voltage and High Capacity Characteristics of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  Cathode for Lithium Battery Applications[J]. *Int J Electrochem Sci*, 2007, **55**: 689-699.
- [7] MA Li, DENG Chao, SUN Yianhong, et al. Reviews on the Synthesis Method of Layered  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  as Cathode Material for Lithium Ion Batteries[J]. *Chem Eng*, 2011, **194**(11): 28-30 (in Chinese).  
马丽, 邓超, 孙言虹, 等. 层状  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  锂离子电池正极材料制备方法的研究进展[J]. *化学工程师*, 2011, **194**(11): 28-30.

- [8] Tsai Y W, Hwang B J, Ceder G, *et al.* In-situ X-ray Absorption Spectroscopic Study on Variation of eElectronic Transitions and Local Structure of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  Cathode Material During electro Chemical Cycling [J]. *Chem Mater*, 2005, **17**(12):3191-3199.
- [9] Pank S H, Oh S W, Sun Y K. Synthesis and Structural Characterization of Layered  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3+x}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-2x}\text{Mo}_x]\text{O}_2$  Cathode Materials by Ultrasonic Spray Pyrolysis [J]. *J Power Sources*, 2005, **146**:622-625.
- [10] Liu D T, Wang Z X, Chen L Q. Comparison of Structure and Electrochemistry of Al- and Fe-doped  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  [J]. *Electrochim Acta*, 2006, **51**:4199-4203.
- [11] Jian G, Li F J, Hua T Y. Effect of Structural and Electrochemical Properties of Different Al-doped Contents of  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$  [J]. *Electrochim Acta*, 2006, **51**:6275-6280.
- [12] Lin B, Wen Z Y, Gu Z H. Preparation and Electro-chemical 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]. *J Power Sources*, 2007, **174**:544-547.
- [13] Dai K H, Xie Y T, Wang Y J, *et al.* Effect of Fluorine in the Preparation of  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  via Hydroxide Co-precipitation [J]. *Electrochim Acta*, 2008, **53**(8):3257-3261.
- [14] Masaya K, Lid C, Koichik, *et al.* Structural and Electrochemical Properties of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_{2-x}\text{F}_x$  Prepared by Solid State Reaction [J]. *J Power Sources*, 2006, **157**:494-500.
- [15] TANG Aidong, WANG Haiyan, HUANG Kelong, *et al.* Layered Li-Ni-Co-Mn-O as Cathode Materials for Lithium Ion Battery [J]. *Prog Chem*, 2007, **19**(9):1313-1321 (in Chinese).  
唐爱东 王海燕 黄可龙. 锂离子电池正极材料层状 Li-Ni-Co-Mn-O 的研究 [J]. *化学进展*, 2007, **19**(9):1313-1321.
- [16] LI Yibing, CHEN Baizhen, XU Hui, *et al.* Preparation and Behavior of Cathode Material  $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Mg}, \text{Ti}$ ) [J]. *Chinese J Nonferrous Met*, 2006, **16**(8):1474-1476 (in Chinese).  
李义兵, 陈白珍, 徐徽, 等.  $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Mg}, \text{Ti}$ ) 正极材料的制备及性能 [J]. *中国有色金属学报*, 2006, **16**(8):1474-1476.
- [17] QI Lu, JIANG Weijun, WANG Jian, *et al.* Synthesis and Electrochemical Performance Study of Cathode Material  $\text{Li}(\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-x-y})\text{O}_2$  for High Power Lithium Ion Secondary Battery [J]. *Acta Sci Nat Univ Pekinensis*, 2010, **46**(6):863-869 (in Chinese).  
其鲁, 江卫军, 王剑, 等. 复合金属氧化物正极材料  $\text{Li}(\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-x-y})\text{O}_2$  高功率锂离子动力电池的制式及电化学性能的研究 [J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2010, **46**(6):863-869.
- [18] ZHANG Xiaoyu, JIANG Weijun, ZHU Xiaopei, *et al.* Characterization of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  Synthesized by Wet-Chemical Method [J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2010, **26**(6):1507-1514 (in Chinese).  
张晓雨, 江卫军, 朱晓沛, 等. 湿法化学合成  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  及其表征 [J]. *物理化学学报*, 2010, **26**(6):1507-1514.
- [19] HU Chuanyue, GUO Jun, WANG Xingyan, *et al.* Preparation of Layered  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{La}_x\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  as Cathode Material Byoxalate Co-precipitation Method [J]. *Chinese Power Sources*, 2010, **34**(12):1230-1232 (in Chinese).  
胡传跃, 郭军, 汪彤艳, 等. 草酸盐共沉淀法制备层状  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{La}_x\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  正极材料 [J]. *电源技术*, 2010, **34**(12):1230-1232.
- [20] LIANG Kai, MO Rubao, LIU Jianben, *et al.* Synthesis and Performance of  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  Anode Materials of Lithium-ion Battery [J]. *J Jishou Univ* (Nat Sci Ed), 2011, **32**(1):88-92 (in Chinese).  
梁凯, 莫如宝, 刘建本, 等. 正极材料  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  的合成与表征 [J]. *吉首大学学报(自然科学版)*, 2011, **32**(1):88-92.
- [21] LI Jia, YANG Chuangzheng, ZHANG Jian, *et al.* Research on Structure Variation of Electrode Active Material During Charge-discharge for Graphite/LiCoO<sub>2</sub> Battery [J]. *Acta Chim Sin*, 2010, **68**(7):646-652 (in Chinese).  
李佳, 杨传铮, 张建, 等. 石墨/LiCoO<sub>2</sub> 电池充放电过程电极活性材料结构演变研究 [J]. *化学学报*, 2010, **68**(7):646-652.
- [22] Song M Y, Ahn D S. On the Capacity Deterioration of Spinel Phase  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  with Cycling Around 4 V [J]. *Solid State Ionics*, 1998, **112**(1/2):21-24.
- [23] GU Huimin, ZHAI Yuchun, TIAN Yanwen, *et al.* Structure and Properties of  $\text{LiNiO}_2$  as Cathode Material for Li-ion battery [J]. *Chinese Mater Res*, 2007, **20**(1):97-101 (in Chinese).  
顾惠敏, 翟玉春, 田彦文, 等. 锂离子电池正极材料  $\text{LiNiO}_2$  的结构和性能 [J]. *材料研究学报*, 2007, **20**(1):97-101.
- [24] HU Yongjun, LI Yibing, WU Sigui. Effect of Doping and Surface Coating on the Electrochemical Properties of Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [J]. *Chem Ind Eng Progress*, 2007, **26**(4):563-576 (in Chinese).  
胡拥军, 李义兵, 吴四贵. 掺杂与表面包覆对尖晶石型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电化学性能的影响 [J]. *化工进展*, 2007, **26**(4):563-567.

# Preparation and Electrochemical Performances of Li(Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>)<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>2</sub> Cathode Material for Lithium-ion Batteries

LIU Jianben<sup>a\*</sup>, MO Rubao<sup>b</sup>, WU Xianming<sup>a</sup>

(<sup>a</sup>College of Chemistry and Chemical Engineering, Jishou University, Jishou 416000, China;

<sup>b</sup>JiuGui Liquor Co., Ltd, Jishou 416000, China)

**Abstract** A series of cathode materials Li(Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>)<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 0.1) was synthesized by chemical method. The microstructure, surface morphology and electrochemical performance of products synthesized were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and electrochemical techniques. The influence of different mixed Al content on the properties of ceramic materials was studied. The results indicate that the as-prepared Li(Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>)<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>2</sub> has a hexagonal α-NaFeO<sub>2</sub> structure with a space group of R3m and hexagonal system. Initial discharge capacity of Li(Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>)<sub>0.95</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> is 166.30 mA·h/g in the voltage window of 2.5~4.5 V and shows only 4.43% reduction after 60 cycles. AC impedance method was adopted to study the electrochemical circulation mechanism of Li(Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>)<sub>0.95</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> and Al-coped cathode material is suitable for high rate discharging.

**Keywords** lithium-ion battery, cathode materials, Li(Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>)<sub>0.95</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>, electrochemical-performance

## 《应用化学》2014年征订启事

《应用化学》创刊于1983年,是经国家科委批准向国内、国外公开发行的学术性期刊。由中国科学院主管,中国化学会和中国科学院长春应用化学研究所主办,科学出版社出版。为中国科技核心期刊。

《应用化学》设有综合评述、研究论文、研究简报、研究快报栏目。出版周期短,报道新成果快。

《应用化学》期刊被14家国内外重要检索机构、文摘收录。

《应用化学》面向科研单位、大专院校和化学化工领域的科研技术人员。

本刊承揽各类化学、化工材料、分析测试仪器及各类化学产品介绍和相关领域科技信息等广告业务。

《应用化学》投稿全部采用网上投稿方式(<http://yyhx.ciac.jl.cn> 点击“网上投稿”或“投稿注册”,按照提示步骤操作)。

- 中国科学院主管,中国化学会和中国科学院长春应用化学研究所主办。
- 多次获国家、省、部级奖励,发行量大,广告宣传效果好。
- 国内外公开发行,月刊,每月10日出版。
- 国内统一刊号 CN 22-1128/06; 国际标准刊号 ISSN 1000-0518。
- 全国各地邮局订阅,国内邮发代号 8-184; 每册定价 30.00 元,全年定价 360 元
- 广告经营许可证号:吉工商广字 206 号
- 中国国际图书贸易总公司办理国外订阅(国外发行代号 BM809)
- 如未能在邮局订阅,可与编辑部联系订阅。

《应用化学》编辑部地址:吉林省长春市人民大街 5625 号 邮编:130022

电话:0431-85262016,85262330 传真:0431-85685653 E-mail: yyhx@ciac.ac.cn 网址: <http://yyhx.ciac.jl.cn>