

· 综述 ·

锂离子电池正极材料中的阳离子混排现象

邢军龙*, 杨续来

(合肥国轩高科动力能源股份公司, 安徽 合肥 230011)

摘要:阳离子混排是锂离子电池材料中极为常见的物理现象,对材料的电化学性能影响较大。对阳离子混排的形成机理和检测方法进行了描述,重点论述了阳离子混排的改善方法和研究现状,对易发生阳离子混排的材料的发展进行了展望。

关键词:锂离子电池;正极材料;阳离子混排;可逆容量;倍率性能

中图分类号:TM912.9 **文献标识码:**A **文章编号:**1008-7923(2013)05-0257-05

Cation mixing in cathode materials for Li-ion batteries

XING Jun-long*, YANG Xu-lai

(Hefei Guoxuan High-tech Power Energy Co., Ltd., Hefei, Anhui 230011, China)

Abstract: Cation mixing is common in cathode materials for Li-ion batteries, and it could impact the electrochemical properties of the materials. The formation mechanism of cation mixing and related testing methods were summarized in this paper. The modification methods and research status were emphasized. The development of the materials which are more likely to be at the risk of cation mixing were proposed at the end.

Keywords: Li-ion batteries; cathode material; cation mixing; reversible capacity; rate performance

锂离子电池正极材料中不同阳离子混合占位的情况就叫做阳离子混排。阳离子混排在很多锂离子电池正极材料中都会存在,尤其是以含镍材料中的Li/Ni混排最为常见。此外,还存在Li/Mn和Li/Fe的混排。阳离子混排会对材料的首次效率、可逆容量、循环性能等电化学性能造成影响,因此要尽量消除。本文将就阳离子混排的产生原因、影响因素和改性措施等方面进行综述,总结目前关于阳离子混排的研究成果,为以后的相关研究提供依据。

被氧化为Ni³⁺,所以制备的含Ni³⁺的正极材料中,通常会含有一定量的Ni²⁺。由于Ni²⁺半径与Li⁺半径非常接近^[1-2],所以材料中Ni²⁺有可能占据Li⁺位置,而Li⁺也有可能占据Ni²⁺的位置,这就是Li、Ni间的阳离子混排现象^[3-8]。如在LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂中,Ni²⁺会占据Li⁺的3a位,Li⁺会占据Ni²⁺的3b位。

有文献^[9-10]报道,在尖晶石LiMn₂O₄中也存在着Li/Mn的混排。在LiMn₂O₄的XRD谱图中,存在着(220)衍射峰,这一衍射峰代表存在着部分的Li⁺和Mn³⁺之间的混排^[9],Li⁺出现在16d位,而Mn³⁺出现在8a位。

此外,由于Li⁺和Fe²⁺的半径较为接近,LiFe-

1 阳离子混排的产生机理

在制备含Ni的正极材料时,由于Ni²⁺很难完全

收稿日期:2013-09-17

作者简介:邢军龙(1988-),男,工程师,硕士,主要从事锂离子电池及电极材料研究。

Biography: XING Jun-long(1988-), male, master, engineer.

* 本文通讯联系人。

PO₄ 中的 Li 和 Fe 之间也会发生混排^[11],只是阳离子混排比例相对 Li/Ni 混排要低。

2 阳离子混排的特征

因为在层状材料的 XRD 图谱中,(003)峰与(104)峰的强度比值 $I(003)/I(104)$ 与层状结构材料中 Li 和过渡金属的排列有序程度有关,所以通常用(003)峰与(104)峰的强度比值 R 来衡量层状结构材料中的阳离子混排程度, R 值越大,则说明材料的阳离子混排程度越小^[12-13]。通常认为(003)和(104)峰的强度比值超过 1.2 时,阳离子混排较小。

为了计算 R 值,需要对试样的 XRD 衍射数据进行拟合和精修,通常是使用 Rietveld 方法和计算程序进行。如刘汉三等人^[14]就通过 CuK α 的粉末 X 衍射和 Rietveld 方法测试材料合成过程中的阳离子混排程度。但张熙贵等人^[15]认为用 CuK α 辐射收集试样数据和用 Rietveld 方法做全谱拟合需要花费很多时间,并且不能建立衍射数据和阳离子混排的定量或半定量关系。所以他们提出了更为简洁的表示阳离子混合占位的方法,即:根据材料的相应混合占位模型,通过 Power Cell 计算程序计算 $(I003/I104)^{1/2}$ 、 $(I101/I012)^{1/2}$ 、 $(I101/I104)^{1/2}$ 和混合占位参数 X 之间的线性关系。

除了 XRD 图谱,NMR 也是一种分析阳离子混排的有效手段。Yoon 等人^[16]通过 NMR 分析 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$,发现 Li 不仅存在于 Li 层中,还存在于过渡金属层中,主要被 Mn^{4+} 包围。

对于尖晶石型材料 LiMn_2O_4 ,通常以 XRD 图谱中的(220)衍射峰的强度来表征 LiMn_2O_4 中的 Li/Mn 混排^[9], (220)衍射峰的强度越小,说明混排程度越小。

对于 LiFePO_4 中的 Li/Fe 混排,可以通过 XRD 图谱中的 $I(121)/I(311)$ 峰强比值来表征, $I(121)/I(311)$ 的值越大,表明发生位置互换的 Li^+ 和 Fe^{2+} 数量的越多^[11]。但 $I(121)/I(311)$ 的值达到什么范围时, LiFePO_4 的阳离子混排会较为明显,笔者并未找到相关文献报道。

3 阳离子混排的危害

过渡金属离子和锂离子之间发生混排后,由于过渡金属离子会阻碍锂离子的运动,所以阳离子混排会引起材料在可逆容量、首次效率、倍率性能等方面电化学性能的下降。

当 Ni^{2+} 占据了锂层中 Li^+ 的位置后,会对锂离子

的传输造成阻碍,使一部分锂离子无法顺利嵌入到晶格中。由于材料的可逆容量是通过锂离子在正极晶格中可逆的嵌入和脱出实现的,而 Li/Ni 混排会造成锂离子可逆嵌脱的数量减少,所以 Li/Ni 混排会降低材料的可逆容量^[17-19]。类似的, LiFePO_4 中 Fe^{2+} 占据 Li^+ 的位置会堵塞 Li^+ 的扩散通道,阳离子混排比例越高, Li^+ 扩散的能量壁垒就越大,从而减小了 LiFePO_4 可逆容量。

在首次充电过程中,锂层和过渡金属层中的 Li^+ 都是可以脱出的^[16]。但在首次放电时,由于阳离子混排造成一部分锂无法回到正极晶格中,所以减小了材料的首次效率。

充放电过程中电池的极化程度与材料的电子电导率和锂离子扩散系数密切相关,而锂离子扩散系数又受到锂离子传输空间的影响,当锂离子进入过渡金属层时,由于锂离子的半径大于过渡金属离子的半径,过渡金属层会因此膨胀,层间距扩大挤压相邻的锂离子层,造成锂离子的扩散空间减小,锂离子扩散系数降低。所以阳离子混排会造成电池的极化增大。如王晓亚等人^[20]计算了不同气氛下制备的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的锂离子扩散系数,发现氧气气氛下制备的样品的阳离子混排程度小于空气气氛下制备的样品,锂离子扩散系数也高于后者,氧气气氛下合成的样品的锂离子扩散系数为 $3.54 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$,而空气气氛下合成的样品的锂离子扩散系数为 $1.41 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

此外, Li/Ni 混排对不同组成的材料的影响程度不同。Kim 等人^[21]通过 XRD 图谱对比了 N33 ($\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$), N30 ($\text{Li}[\text{Li}_{1/10}\text{Ni}_{3/10}\text{Co}_{3/10}\text{Mn}_{3/10}]\text{O}_2$) 和 N20 ($\text{Li}[\text{Li}_{1/10}\text{Ni}_{2/10}\text{Co}_{3/10}\text{Mn}_{4/10}]\text{O}_2$) 的阳离子混排情况,以 N33、N30 和 N20 三个样品中 3a 位置的 Ni 的相对含量表示阳离子混排情况,三个样品的 Ni 相对含量分别为 5、0 和 1, 3a 位置的 Ni 的相对含量越高,说明 Li/Ni 混排越严重。可以肯定过量 Li 的存在抑制了阳离子混排。可以看出, N30 的阳离子混排程度比 N20 小,但 N30 的电化学性能要比 N20 的差,这是因为相比阳离子混排, $\text{Ni}_2(\text{Mn}+\text{Co})$ 的比值是更为影响 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 电化学性能的主要因素。

4 阳离子混排的改善方法研究

4.1 合成过程的方法和条件的改善

不同合成方法或条件在合成 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 材料的过程中会导致材料具有不同的 Li/Ni 混排率。

4.1.1 反应物比例

随着反应物中 Ni 含量的增加,阳离子混排度增大,材料阻抗变大。相反随着反应物中 Li 含量的增加,Li、Ni 的有序度增加,阻抗减小。所以在合成过程中加入过量的锂可以减少阳离子混排的发生。彭庆文等人^[22]研究了 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 中不同的 Li 与 (Ni+Co+Mn) 物质的量 x 对产物性能的影响,通过对比 $0.95 \leq x \leq 1.14$ 范围内的 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$,发现 $x \geq 1.00$ 时, I003/I004 的值随着 x 的增大先增大后减小,对应地,阳离子混排率呈现先减小后增大的趋势,当 $x=1.08$ 时阳离子混排程度最小。

汤宏伟等人^[23]按照 $\text{LiNO}_3 : \text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 0.62x : 0.38x : (1-x)$ ($x=0.8, 0.7, 0.6, 0.5$) 的比例配置三元混合锂盐,之后再与已经制备的 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 按照 1.1 : 1 的比例混合,经过高温煅烧制备 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 。他们通过比较不同熔盐比例 x ($x=0.5, 0.6, 0.7, 0.8$) 制备的样品的 XRD 图谱,发现 $x=0.6$ 时样品的 I(003)/I(004) 最大,说明此时的混排程度最小。

Hsu 等^[11]人以柠檬酸作为螯合剂,通过溶胶-凝胶法制备 LiFePO_4 ,他们比较了柠檬酸与金属离子的物质的量比 (0.5, 0.75, 1) 对阳离子混排的影响,发现当柠檬酸对金属离子的物质的量比为 0.5 时,阳离子混排最为严重,物质的量比为 1 时,阳离子混排的比例由 6.4% 降到了 2.8%。

4.1.2 合成方法

使用固相法^[24-25]、溶胶-凝胶法^[26-28]等方法合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的不可逆容量通常较大,而且容量衰减严重。主要是因为这些方法合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 中存在着 8%~12% 的 Li/Ni 混排,而这会降低 Li^+ 的扩散速率,减少了可参与循环的 Li^+ 的量,造成容量、倍率性能和循环性能大幅下降^[29]。Ohzuku 等人^[4,30]利用 Ni、Mn 氢氧化物结构相似性,使用共沉淀法和高温固相法合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 具有高电化学活性。但是锰(II)在碱性溶液中容易被空气中的氧氧化成锰(IV),这会导致最终合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 中锂、镍的混排严重,影响电化学性能^[31],因此合成 Mn、Ni 的氢氧化物共沉淀过程中常常需要使用惰性气体保护锰(II)不被氧化^[12,32],这使得合成过程变得复杂且不易控制。

如果改用草酸盐共沉淀法合成 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$,可以将混合液的 pH 值控制在中性甚至偏酸性,这样

就不需要再用惰性气体保护二价锰不被氧化^[33],有效减少了阳离子混排,使得合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 具有很高的电化学活性。

4.1.3 合成气氛

王晓亚等人^[20]分别在氧气和空气气氛下合成了层状结构的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$,用 Rietveld 精修计算了 Li/Ni 混排率。结果显示,两种气氛下合成的样品均具有良好的层状结构,均为纯相。但氧气气氛下合成的样品的 Li/Ni 混排率小于空气气氛下合成的样品。电化学测试表明,前者的电化学性能也优于后者。氧气气氛下煅烧产物的 0.1C 首次放电容量为 178 mAh/g,循环 50 次后容量为 165 mAh/g,容量保持率达到 92.7%;而空气气氛下煅烧产物的首次放电容量为 164 mAh/g,循环 50 次后容量为 137 mAh/g,容量保持率为 83.5%。可见煅烧气氛能显著影响 Li/Ni 混排程度,进而影响材料的可逆容量和循环性能,而氧气气氛能有效抑制阳离子混排。

4.1.4 合成温度与时间

Zhao 等人^[34]发现 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ 的阳离子混排程度在一定温度范围内随煅烧温度的升高而减小。韦旋妮等^[35]也认为一定范围内上提高反应温度和延长煅烧时间有利于形成良好的层状结构,并降低阳离子混排度。但温度不是越高越好,当温度过高时,阳离子混排反而会增加,如汤宏伟等人^[23]比较了不同煅烧温度 (850 °C、900 °C、950 °C 和 1 000 °C) 对阳离子混排的影响,发现 900 °C 时的 I(003)/I(004) 为 1.92,远大于 850 °C 时的 1.59;当温度提高到 950 °C 时, I(003)/I(004) 的比值下降,1 000 °C 时,出现大量杂峰,阳离子混排程度进一步增加。之后他们比较了 900 °C 下不同煅烧时间对阳离子混排的影响,发现煅烧 10 h 的样品的 I(003)/I(004) 最大,这说明 900 °C 煅烧 10 h 为最佳合成条件,此时阳离子混排程度最小。

4.2 改性研究

为了提高材料的某种性能,通常会在制备材料时掺入某种离子,但有时掺杂还会造成副作用,加剧阳离子混排,所以在选择掺杂元素和掺杂量时也要综合考虑掺杂的优缺点。Li 等^[36]用喷雾干燥法制备出了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$,经分析,随着 Ti 组分的增加,阳离子混排程度也加深,而晶体结构由层状逐渐转变为混乱的岩盐结构,这种现象可能与阳离子混排加剧有一定关系。

目前抑制阳离子混排的手段主要有掺杂和包覆两种。很多研究都证实,金属离子掺杂是抑制阳离子

混合占位的有效途径^[37]。

因为 Mg^{2+} 半径更接近 Li^+ , 所以比 Ni^{2+} 更容易占据 Li^+ 的位置, 而且 Mg 不会参与到充放电反应中, 只是起到了结构支撑的作用, 这样就有效地抑制了 Li/Ni 的混排, 稳定了材料结构^[38]。而 $Mg-F$ 的掺杂会进一步减少过渡金属进入 Li 位^[39], 从而提高 $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 的放电容量。

Co 的掺入也能有效地减小阳离子混排^[40], 尤其是在三元材料中, 随着 Co 含量的增加, 阳离子混排程度会逐渐减小。这是因为三元材料中 Ni 主要以 +2 价存在, 并且 Ni 是主要的电化学活性元素, 在充放电过程中存在着 Ni^{2+}/Ni^{4+} 的氧化还原反应。 Co 元素的增多会减少三元材料中 Ni^{2+} 的含量, 从而减少阳离子混排。

Jouanneau 等^[38] 通过在反应物中加入 B_2O_3 得到掺杂 B 的 $Li[Ni_xCo_{1-2x}Mn_x]O_2$ 材料, 材料的振实密度有较大提高, 同时 B 使 Ni 在 Li 层中的混排明显减少。

相比掺杂, 关于包覆抑制阳离子混排的研究较少, 机理也不明确。 Ni 等^[42] 通过在 $LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O_2$ 的表面包覆 Li_2ZrO_3 提升了材料性能。研究发现, 当包覆量为 1% (质量分数) 时, 材料的性能有大幅度提升, 60 次循环后容量为 160 mAh/g。分析认为这是因为 Li_2ZrO_3 包覆层阻止了过渡金属的溶解与电解液副反应, 同时也减少了 Ni^{2+} 和 Li^+ 的混排, 从而降低了电化学阻抗。

5 总结与展望

(1) 锂离子电池材料中, 阳离子混排现象不可避免, 其中锂镍混排是主要混排现象; 通过 XRD 测试可以表征材料中锂与其他金属离子的混排程度;

(2) 阳离子混排对材料的电化学性能的影响是弊大于利, 需要控制在一个合理的范围内;

(3) 阳离子混排与材料的合成原料配比和合成过程条件有直接的关系, 可以通过对合成条件的控制来调节阳离子混排程度, 从而提高材料电化学性能。

参考文献:

[1] 唐爱东, 王海燕, 黄可龙, 等. 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.
 [2] Shannon R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides [J]. Acta Cryst, 1976, A32:751-767.

[3] Amundsen B, Paulsen J. Novel lithium-ion cathode materials based on layered manganese oxides [J]. Adv Mater, 2001, 13:943-956.
 [4] Makimura Y, Ohzuku T. Lithium insertion material of $LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ for advanced lithium-ion batteries [J]. J Power Sources, 2003, 119-121:156-160.
 [5] Lu Z H, Beaulieu L Y, Donabarger R A, et al. Synthesis, structure, and electrochemical behavior of $Li[Ni_xLi_{1/3-2x/3}Mn_{2/3-x/3}]O_2$ [J]. J Electrochem Soc, 2002, 149(6):A778-A791.
 [6] Whittingham M S. Lithium batteries and cathode materials [J]. Chem Rev, 2004, 104:4271-4302.
 [7] Lu Z H, MacNeil D D, Dahn J R. Layered $Li[Ni_xCo_{1-2x}-Mn_x]O_2$ cathode materials for lithium-ion batteries [J]. Electrochem Solid-State Lett, 2001, 4(12):A200-A203.
 [8] 钟辉, 许惠, 汪文成, 等. 层状 $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 正极材料的合成与电性能研究 [J]. 化学学报, 2004, 62(12): 1123-1127.
 [9] 张春玲, 江卫军, 张晶, 等. 锂离子电池用 5V 正极材料 $LiMn_{1.5}Ni_{0.5-x}Cu_xO_4$ 的性能 [J]. 物理化学学报, 2007, 23(Supp):31-35.
 [10] Tarascon J M, McKinnon W R, Coowar F, et al. Synthesis conditions and oxygen stoichiometry effects on Li insertion into the spinel $LiMn_2O_4$ [J]. J. Electrochem Soc, 1994, 141(6): 1421-1431.
 [11] Hsu K-F, Hu S-K, Chen C-H, et al. Formation mechanism of $LiFePO_4/C$ composite powders investigated by X-ray absorption spectroscopy [J]. J Power Sources, 2009, 192: 660-667.
 [12] Cho T H, Park S M, Yoshio M, et al. Effect of synthesis condition on the structural and electrochemical properties of $Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_2$ prepared by carbonate co-precipitation method [J]. J Power Sources, 2005, 142(1-2):306-312.
 [13] Julien C, Ziolkiewicz S, Lemal M, et al. Synthesis, structure and electrochemistry of $LiMn_{2-y}Al_yO_4$ prepared by a wet-chemistry method [J]. J Mater Chem, 2001, 11:1837-1842.
 [14] 刘汉三, 李劫, 龚正良, 等. Rietveld 方法在锂镍氧化物电极材料研究中的应用 [J]. 电源技术, 2004, 28(10):612-617.
 [15] 张熙贵, 张建, 杨传铮, 等. $LiMeO_2$ 材料中锂和镍原子混排的模拟和实验研究 [J]. 无机材料学报, 2010, 25(1):8-12.
 [16] Yoon W S, Grey C P, Balbsubramanian M, et al. Combined NMR and XAS study on local environments and electronic structures of electrochemically Li -ion

- deintercalated $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ electrode system [J]. *Electrochem Solid-State Lett*, 2004, 7(3):A53-A55.
- [17] Rougier A, Gravereau P, Delmas C. Optimization of the composition of the $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ electrode materials; structural, magnetic, and electrochemical studies [J]. *J Electrochem Soc*, 1996, 143(4):1168-1175.
- [18] Ohzuku T, Ueda A, Nagayama M. Electrochemistry and structural chemistry of LiNiO_2 ($R3\mu\text{m}$) for 4 volt secondary lithium cells [J]. *J Electrochem Soc*, 1993, 140(7):1862-1870.
- [19] Baker J, Koksang R, Saidi M Y. An electrochemical investigation into the lithium insertion properties of Li_xNiO_2 ($0 \leq x \leq 1$) [J]. *Solid State Ionics*, 1996, 89(1-2):25-35.
- [20] 王晓亚,程前,黄桃,等. 焙烧气氛对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 中 Li/Ni 混排及电化学性能的影响 [J]. *物理化学学报*, 2011, 27(2):437-442.
- [21] 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]. *Electrochim. Acta*, 2004, 49(21):3573 - 3580.
- [22] 彭庆文,刘兴江,唐致远. Li 与 Ni+Co+Mn 摩尔比对 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 结构和性能的影响 [J]. *电源技术*, 2008, 132(7):456-460.
- [23] 汤宏伟,唐浩鑫,周亚丹,等. 低温熔盐法合成球形 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 研究 [J]. *河南师范大学学报*, 2010, 38(5):111-114.
- [24] Wu Q, Li X, Yan M, et al. Electrochemical properties of submicro-sized layered $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ [J]. *Electrochem Commun*, 2003, 5(10):878-882.
- [25] Cushing B L, Goodenough J B. Influence of carbon coating on the performance of a $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ cathode [J]. *Solid State Sci*, 2002, 4(11-12):1487-1493.
- [26] Ghany A, Zaghbi K, Gendron F, et al. Structural, magnetic and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ as positive electrode for Li-ion batteries [J]. *Electrochim Acta*, 2007, 52(12):4092-4100.
- [27] Wang X, Zhou F, Zhao X, et al. Fabrication and characterization of nanosized single-crystalline $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ [J]. *J Cryst Growth*, 2004, 267(1-2):184-187.
- [28] Gopukumar S, Chung K Y, Kim K B. Novel synthesis of layered $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ as cathode material for lithium rechargeable cells [J]. *Electrochim Acta*, 2004, 49(5):803-810.
- [29] Kang K, Meng Y S, Breger J, et al. Electrodes with high power and high capacity for rechargeable lithium batteries [J]. *Science*, 2006, 311(5763):977-980.
- [30] Ohzuku T, Makimura Y. Layered lithium insertion material of $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$: a possible alternative to LiCoO_2 for advanced lithium-ion batteries [J]. *Chem Lett*, 2001, 30(8):744-745.
- [31] Hinuma Y, Meng Y S, Kang K, et al. Phase transitions in the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ system with temperature [J]. *Chem Mater*, 2007, 19(7):1790-1800.
- [32] Lee K S, Myung S T, Moon J S, et al. Particle size effect of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$ prepared by co-precipitation [J]. *Electrochim Acta*, 2008, 53(20):6033-6037.
- [33] Donkova B, Kotzeva B, Vasileva P, et al. Thermal magnetic investigation of the decomposition of $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Thermochim Acta*, 2009, 481(1-2):12-19.
- [34] Zhao Y J, Xia D G, Liu Q G. Synthesis and electrochemical characterization of gradient composite $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ used as cathode materials in lithium-ion battery [J]. *Chin J Chem*, 2004, 22(10):1148-1152.
- [35] 韦施妮,赖琼钰,高媛,等. 层状 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 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):999-1003.
- [36] Li D, Muta T, Noguchi H, et al. Electrochemical characteristics of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{(0.5-x)}\text{Ti}_x\text{O}_2$ prepared by solid state method [J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2009, 19:1499-1503.
- [37] Kim W S, Chung K. Synthesis and charge-discharge properties of $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}$) compounds [J]. *J Power Sources*, 2003, 115(1):101-109.
- [38] Gao Y, Yakovleva M. Lithium metal oxide containing multiple dopants and method of preparing same; US, 6277521B1 [P]. 2001.
- [39] Kim G H, Myung S T, Bang H J, et al. Synthesis and electrochemical properties of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{(1/3-x)}\text{Mg}_x]\text{O}_2$ -yFy via coprecipitation. *Electrochem [J]*. *Solid-State Lett*, 2004, 7(12):A477-A480.
- [40] 陈启斌. 钴含量对锂离子电池正极材料 LiCoO_2 结构的影响 [J]. *科技与企业*, 2012, 14:327-329.
- [41] Jouanneau S, Bahmat W, Eberman K W, et al. Effect of the sintering agent, B_2O_3 , on $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$ materials; density, structure, and electrochemical properties [J]. *J Electrochem Soc*, 2004, 151(11): A1789-A1796.
- [42] Ni J, Zhou H, Chen J, et al. Improved electrochemical performance of layered $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ via Li_2ZrO_3 coating [J]. *Electrochim Acta*, 2008, 53: 3075-3083.

作者: 邢军龙, 杨续来, XING Jun-long, YANG Xu-lai
 作者单位: 合肥国轩高科动力能源股份公司, 安徽合肥, 230011
 刊名: 电池工业
 英文刊名: Chinese Battery Industry
 年, 卷(期): 2013, 18(5)

参考文献(42条)

- 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[期刊论文]-《H》化学进展 2007(09)
- Shannon R D Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides 1976
- Ammundsen B;Paulsen J Novel lithium-ion cathode materials based on layered manganese oxides 2001
- Makimura Y;Ohzuku T Lithium insertion material of $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ for advanced lithium-ion batteries 2003
- Lu Z H;Beaulieu L Y;Donaberger R A Synthesis, structure, and electrochemical behavior of $\text{Li}[\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_{1-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$ 2002(06)
- Whittingham M S Lithium batteries and cathode materials 2004
- Lu Z H;MacNeil D D;Dahn J R Layered $\text{Li}[\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$ cathode materials for lithium-ion batteries 2001(12)
- 钟辉;许惠;汪文成 层状 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 正极材料 的合成与电性能研究 2004(12)
- 张春玲;江卫军;张晶 锂离子电池用5V正极材料 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_4$ 的性能 2007(Supp)
- Tarascon J M;McKinnon W R;Coowar F;et al Synthesis conditions and oxygen stoichiometry effects on Li insertion into the spinel LiMn_2O_4 1994(06)
- Hsu K-F;Hu S-K;Chen C-H Formation mechanism of LiFePO_4/C composite powders investigated by X-ray absorption spectroscopy 2009
- Cho T H;Park S M;Yoshio M Effect of synthesis condition on the structural and electrochemical properties of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ prepared by carbonate co-precipitation method 2005(1-2)
- Julien C;Ziolkiewicz S;Lemal M Synthesis, structure and electrochemistry of LiMn_2O_4 prepared by a wet-chemistry method 2001
- 刘汉三;李劫;龚正良 Rietveld方法在锂镍氧化物电极材料研究中的应用[期刊论文]-《H》电源技术 2004(10)
- 张熙贵;张建;杨传铮 LiMeO_2 材料中锂和镍原子混排的模拟和实验研究[期刊论文]-《H》无机材料学报 2010(01)
- Yoon W S;Grey C P;Balasubramanian M Combined NMR and XAS study on local environments and electronic structures of electrochemically Li-ion deintercalated $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ electrode system 2004(03)
- Rougier A;Gravereau P;Delmas C Optimization of the composition of the $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ electrode materials: structural, magnetic, and electrochemical studies 1996(04)
- Ohzuku T;Ueda A;Nagayama M Electrochemistry and structural chemistry of LiNiO_2 ($R_3\mu\text{tm}$) for 4 volt secondary lithium cells 1993(07)
- Baker J;Koksbang R;Saidi M Y An electrochemical investigation into the lithium insertion properties of Li_xNiO_2 ($0 \leq x \leq 1$) 1996(1-2)
- 王晓亚;程前;黄桃 焙烧气氛对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 中Li/Ni混排及电化学性能的影响 2011(02)
- 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 2004(21)
- 彭庆文;刘兴江;唐致远 Li与 Ni^{2+} Co^{2+} Mn摩尔比对 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 结构和性能的影响 2008(07)
- 汤宏伟;唐浩鑫;周亚丹 低温熔盐法合成球形 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 研究[期刊论文]-河南师范大学学报 2010(05)
- Wu Q;Li X;Yan M Electrochemical properties of submicro-sized layered $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 2003(10)
- Cushing B L;Goodenough J B Influence of carbon coating on the performance of a $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ cathode 2002(11-12)
- Ghany A;Zaghib K;Gendron F Structural, magnetic and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ as positive

[electrode for Li-ion batteries](#) 2007(12)

27. [Wang X;Zhou F;Zhao X Fabrication and characterization of nanosized single-crystalline LiNi_{0.5} Mn_{0.5}O₂](#) 2004(1-2)

28. [Gopukumar S;Chung K Y;Kim K B Novel synthesis of layered LiNi_{1/2} Mn_{1/2} O₂ as cathode material for lithium rechargeable cells](#) 2004(05)

29. [Kang K;Meng Y S;Breger J Electrodes with high power and high capacity for rechargeable lithium batteries](#) 2006(5763)

30. [Ohzuku T;Makimura Y Layered lithium insertion material of LiNi_{1/2} Mn_{1/2} O₂:a possible alternative to LiCoO₂ for advanced lithium-ion batteries](#) 2001(08)

31. [Hinuma Y;Meng Y S;Kang K Phase transitions in the LiNi_{0.5} Mn_{0.5} O₂ system with temperature](#) 2007(07)

32. [Lee K S;Myung S T;Moon J S Particle size effect of Li\[Ni_{0.5} Mn_{0.5}\]O₂ prepared by co-precipitation](#) 2008(20)

33. [Donkova B;Kotzeva B;Vasileva P Thermal magnetic investigation of the decomposition of Ni_x Mn_{1-x}Co₂O₄ @ 2H₂O](#) 2009(1-2)

34. [Zhao Y J;Xia D G;Liu Q G Synthesis and electro chemical characterization of gradient composite LiNi_{1-y} Co_y O₂ used as cathode materials in lithium-ion battery](#)[期刊论文]-[ChinJ Chem](#) 2004(10)

35. [韦旒妮;赖琼钰;高媛 层状LiCo_{1/3}Ni_{1/3} Mn_{1/3} O₂正极材料的合成及电化学性能研究](#) 2005(07)

36. [Li D;Muta T;Noguchi H Electrochemical characteristics of LiNi_{0.5} Mn_{\(0.5-x\)} Ti_xO₂ prepared by solid state method](#) 2009

37. [Kim W S;Chung K Synthesis and charge-discharge properties of LiNi_{1-xy} Co_x My₂ \(M =Al, Ga\) compounds](#) 2003(01)

38. [Gao Y;Yakovleva M Lithium metal oxide containing multiple dopants and method of preparing same](#) 2001

39. [KimGH;MyungST;BangHJ Synthesis and electrochemical properties of Li\[Ni_{1/3} Co_{1/3} Mn_{\(1/3-x\)}Mg_x\]O_{2-y}F_y via coprecipitation](#) 2004(12)

40. [陈启斌 钴含量对锂离子电池正极材料LiCoO₂结构的影响](#) 2012

41. [Jouanneau S;Bahmat W;Eberman K W Effect of the sintering agent, B₂O₃, on Li\[Ni_xCo_{1-2x} Mn_x\]O₂materials: density, structure, and electrochemical properties](#) 2004(11)

42. [Ni J;Zhou H;Chen J Improved electrochemical performance of layered LiNi_{0.4} Co_{0.2} Mn_{0.4} O₂ via Li₂ZrO₃ coating](#) 2008

引用本文格式: [邢军龙, 杨续来. XING Jun-long, YANG Xu-lai 锂离子电池正极材料中的阳离子混排现象](#)[期刊论文]-[电池工业](#) 2013(5)