

层状正极材料 $\text{Li}[\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 的合成及电化学性能表征

任齐都^{1,2}, 马培华¹, 邓小川¹, 李法强¹
(1 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008;
2 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘 要:以 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 在氩气保护下用共沉淀法制备了分散均匀的前驱体 $[\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{C}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。用 TG /DSC 对前驱体的热分解做了表征。前驱体与碳酸锂在乙醇—水的混合体系中均匀分散, $50\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥后于 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下预烧, 将得到的混合物压片, 然后在空气中于 $700\sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 $12\sim 24\text{ h}$ 得到三元正极材料。将得到的样品进行 XRD、电池充放电循环、循环伏安等表征和测试。结果表明, $700\sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 合成的样品有好的晶型 (六方晶系, $\alpha\text{-NaFeO}_2$), 特别是 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下合成的正极材料有较好的晶型、高的首次充放电容量, 并具有良好的电化学性能。

关键词: 锂电池; 正极材料; TG /DSC; XRD; 循环伏安法

中图分类号: O646. 2; O614. 111 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008—858X (2010)02—0052—06

随着社会和科技发展, 人们对可携式电子产品越来越大的需求, 加速了对具有高能量、高循环、环保型锂离子电池的研究。作为锂离子电池的核心部分——锂离子电池正极材料也在此机遇中得到了广泛的关注和研究。目前 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 和 LMnO_4 仍是现在商业锂离子电池所采用的主要的正极材料^[1]。但以 Co 为主要原料的正极材料对环境污染严重, 并且其原材料价格较高; 相较于 LiCoO_2 、 LMnO_4 在原料价格上占了较大优势, 但它的电化学性能的不稳定性致使电池能量衰减过快, 这使得研究者的目光开始转向多元正极材料的研究。在不断的探索中, 研究者们发现层状 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 三元正极材料有更优于 LiCoO_2 正极材料的电化学性能, 因而层状结构的 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 三元正极材料吸引了众多研究者的关注^[2-3]。

$\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 三元正极材料虽然有优于 LiCoO_2 、 LMnO_4 等正极材料的电化学性能, 但在一般情况下, 即使 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下用通常煅烧法也难以合成较为理想的层状材料^[4]。本文采用氩气气氛保护, 草酸共沉淀 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 金属离子, 得到离子分布均匀的价态均一的三元前驱体 $[\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{C}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。前驱体在真空保护干燥后与碳酸锂在乙醇溶液搅拌分散得到混合均匀的混合物; 混合物在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧后升温到 $700\sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$, 即可得合成 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 三元正极材料。本实验中对三元前驱体 $[\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{C}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 做了 TG /DSC 分析, 对 $700\sim 1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 下的合成产物作了 XRD 分析和电池充放电循环测试, 并对 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 合成的电池材料组装电池做了循环伏安测试。

1 实验部分

1.1 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 的合成

将一定量的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 按化学计量比溶于二次蒸馏水中,同时,向混合溶液中通入氩气;待盐完全溶解后,向混合溶液中滴加适量的草酸溶液,并用适量的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节溶液的 pH 值为 8~9;过滤出的沉淀用蒸馏水洗涤多次至中性后 50°C 真空干燥,得到淡粉色的粉末。取一定量淡粉色物质与化学计量比的 Li_2CO_3 混合,在强力搅拌下分散于 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 的混合溶剂中;待多元混合物于 50°C 真空干燥后,在空气中 500°C 预烧 6 h 待预烧产物冷却至室温后压成片状,压片于 $700\sim 1\,000^\circ\text{C}$ 空气中焙烧 12~24 h 后冷却至室温后,充分研磨即得到三元正极材料 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 。

1.2 电池的组装和电化学性能测试

将正极活性材料 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、乙炔黑和聚偏二氟乙烯 (PVdF-2) 按质量比 75:15:10 混合均匀,加入适量的 1 甲基-2 吡咯烷酮 (化学纯),研磨成粘稠状混合物后,均匀涂抹到直径为 10 mm 的不锈钢圆片上,膜的厚度大约 $1.0\sim 2.0\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$;将涂片置于 120°C 的干燥箱中干燥 6 h 后冷却到室温备用。负极为金属锂片,厚度约为 0.40 mm。隔膜采用聚丙烯 2400,电解液为 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{LiPF}_6$ 的 EC 和 DMC 的混合液 (体积比 1:1)。在充满氩气的手套箱 (德国 UNILAB) 中组装成电池。

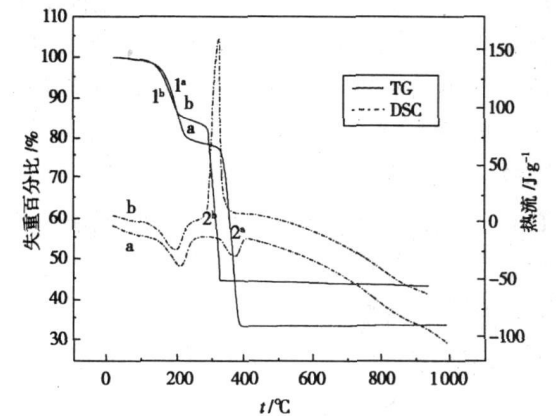
充放电性能测试系统采用武汉蓝电电池循环测试系统,充放电倍率为 0.5 C,电压测试范围为 $2.7\sim 4.4\text{ V}$ 。采用德国 Thales 电化学工作站进行循环伏安测试,扫描范围为 $2.70\sim 4.60\text{ V}$,扫描速率为 $200\text{ }\mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 草酸盐的性质

在不同的沉淀条件下合成的 $\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{3-x-y}$

种金属离子草酸盐可能有两种存在形式: $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^[5-6]。从文献中可知 $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为白色的金属草酸盐, $\text{MC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为粉色的金属草酸盐。本实验合成的前驱体 $[\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{C}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 为淡粉色固体。因 Co^{2+} 在碱性条件下并不稳定,易氧化成 +3 价^[7],因此在研究三元前驱体时,对前驱体做了无氧和有氧条件下的 TG/DSC 实验,结果如图 1 所示。



a 在氩气保护下, $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率时的 TG/DSC 图;
b 在空气中, $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率时的 TG/DSC 图

图 1 $[\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{C}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 在氩气保护下和在空气中的 TG/DSC 图

Fig. 1 TG/DSC plot of $[\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{C}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ under argon and air atmosphere

TG 图中两次失重分别是前驱体失去结晶水和 $[\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{C}_2\text{O}_4$ 的热分解造成的。从图 1a 可得到,前驱体第一次失重发生在 $105\sim 280^\circ\text{C}$ 时,失重百分比为 20.15%,与 Cho 等^[6]报道的失重温度 ($160\sim 220^\circ\text{C}$) 稍有差异。从图 1b 可得到,前驱体的第二次失重发生在 $280\sim 330^\circ\text{C}$ 间,两次失重的总量是 54.59%,数据列于表 1。

从以上分析中可以看出,当以氩气气氛保护时,虽然前驱体的失重温度范围宽,但失重量 (20.16%) 与理论失重量 (19.84%) 较为接近,仅稍微大一些,故可以推断前驱体中含有两个结晶水的草酸盐占绝大多数,含有 3 个结晶水的仅仅占非常小的一部分。鉴于此,对前驱体在空气条件下做了 TG/DSC 实验进行验证。前

表 1 前驱体在 TG /DSC实验中失重处的反应方程式

Table 1 The possible reactions of precursors at different temperature peaks

峰	温度范围 /℃	失重百分比 /%	可能的反应
1 ^a	105~280	20.16	$[Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}]C_2O_4 \cdot 2H_2O \rightarrow [Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}]C_2O_4 + 2H_2O$
1 ^b + 2 ^b	105~330	54.59	$[Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}]C_2O_4 \cdot 2H_2O \rightarrow [Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}]C_2O_4 + 2H_2O$ $3[Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}]C_2O_4 + 2O_2 \rightarrow [Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}]_3O_4 + 6CO_2$

驱体空气气氛 TG /DSC列于图 1b。TG /DSC中可以看出,在 280~330℃间,反应是个放热反应,总的失重量为 54.59%,与含两个结晶水的金属草酸盐的失重总量(55.20%)极为接近,故推断出前驱体在空气中的分解分两步进行(如表 1所示)。由此可知,在合成前驱体中,用氩气保护,溶液中的 Co、Mn和 Ni为 +2价;在有氧条件 280~330℃时,Co和 Mn将被氧化成 +3价, Ni为 +2价,且 $[Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}]C_2O_4 \cdot xH_2O$ 中 $x=2$ 。

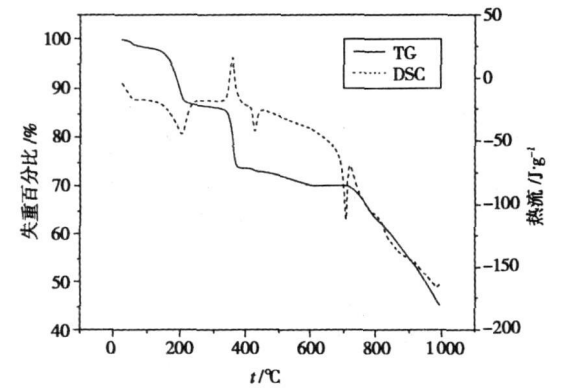


图 2 前驱体和碳酸锂混合物的 TG /DSC图
Fig. 2 TG /DSC plot of the mixture of precursor and lithium carbonate under air atmosphere with a heating rate of 10℃ · min⁻¹

图 2是前驱体与碳酸锂混合物的 TG /DSC图。从图中的 DSC曲线可知,前驱体与碳酸锂的混合物在 700℃附近有强吸热,说明在此温度下混合物开始相互反应;混合物的 TG曲线也表明在 700℃附近开始失重,此失重是由于三元混合物前驱体与碳酸锂反应时放出 CO₂造成的。

2.2 正极材料的性质表征

图 3是不同温度下,焙烧 12 h后合成的正极材料的 XRD图。所得到的正极材料的 XRD

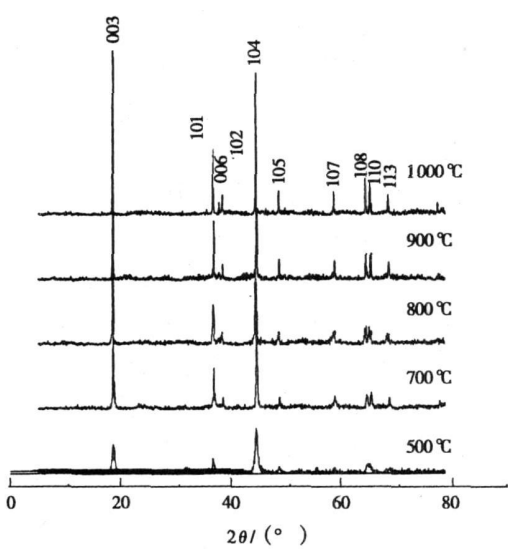


图 3 不同温度下合成的 $LMn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3}O_2$ 的 XRD图
Fig. 3 XRD patterns of samples at different calcining temperature for 12 h

的峰值与峰位置表明样品为六方晶系, R_{3m} 空间群,具有 $\alpha-NaFeO_2$ 层状结构。在样品中 800~1 000℃时合成的样品均有尖锐的衍射峰,可见其晶化程度较高。在 900℃和 1 000℃时后成的样品杂质峰少,并且 (006)和 (102)及 (108)和 (110)峰明显分开,这表明该化合物具备了与 $LiCoO_2$ 和 $LiNiO_2$ 相同的层状结构。I (003) /I(104)越大,阳离子的有序程度越高,其层状结构发育越完善。并且, R值(R值是 I (006) + I(102) /I(101)的强度比值)越小,晶体结构越有序^[8]。在 800℃、900℃和 1 000℃时合成的材料的 I(003) /I(104)分别是 0.891、1.845和 1.592;其 800℃、900℃和 1 000℃时的 R值分别为 0.416、0.347、0.428。可以看出,在 900℃合成的正极材料具有良好的层状结构。

2.3 合成材料的电化学性能

图 4 是 700 ~ 1 000 ℃ 温度下合成的 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的正极材料首次放电曲线。

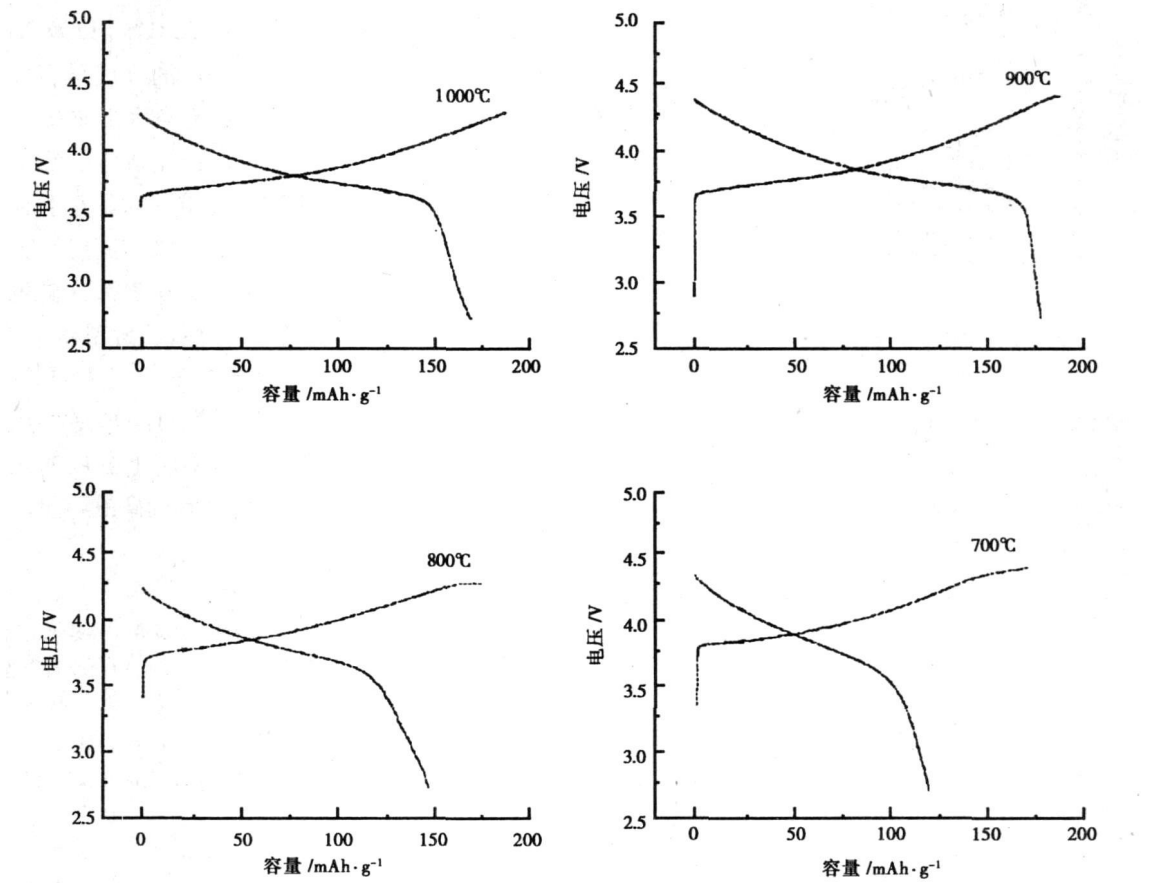


图 4 不同温度下合成的 $\text{LMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 首次充放电曲线图

Fig. 4 Initial charge/discharge curves of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ synthesized at different temperature for 12 h

从图 4 可知, 在首次充电时, 在 700 ~ 1 000 ℃ 下合成的正极材料的首次充电比容量分别为 170.7 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、174.7 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、186.6 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 187.0 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; 首次放电比容量分别为 120.2 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、146.6 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、176.0 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 169.0 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; 首次充放电效率分别是 70.4%、83.9%、94.3% 和 90.4%。从图中可以看出, 煅烧温度对材料的影响很大。随着温度的增加, 合成材料的首次充电比容量有所增加^[9], 在 900 ℃ 合成的正极材料首次充放电时表现出更好的循环的性能。不同温度下合成的正极材料在装配电池后, 50 次循环的循环次数-容量图如图 5。从图中可知, 在 900 ℃ 合成的材料在经过 50 次循环后

容量大于 125 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 在 700 ℃、1 000 ℃ 合成的正极材料的容量衰减较快, 800 ℃ 下合成的正极材料的容量随循环次数的变化较小, 但总的容量较 900 ℃ 下合成的正极材料容量低。

由上所述, 900 ℃ 下煅烧合成的三元正极材料有较好的电化学性能。为进一步确认, 对 900 ℃ 下合成的正极材料做了循环-伏安测试, 测试电压 2.7 ~ 4.6 V, 扫描速度 200 $\mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ 。实验结果如图 6。图中 4.5 V 附近没有出现由于不可逆容量造成的阳极峰^[10-12]。这表明使得此材料组装的电池将有好的循环性能, 并在一定的循环后仍能保持较好的容量值。

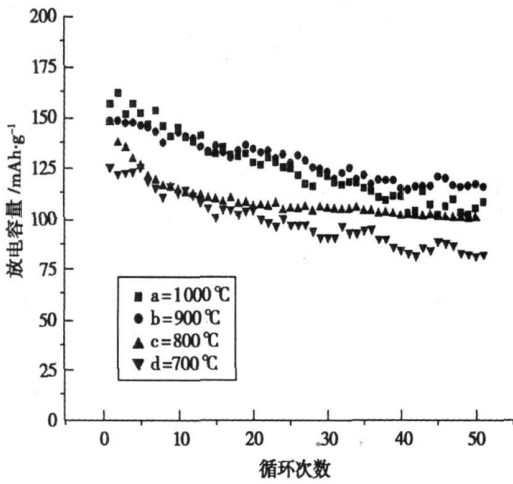


图 5 不同温度下合成的 $\text{LMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 的循环容量-循环次数图

Fig 5 Cyclic performance of the $\text{LCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ synthesized at different temperature for 12 h

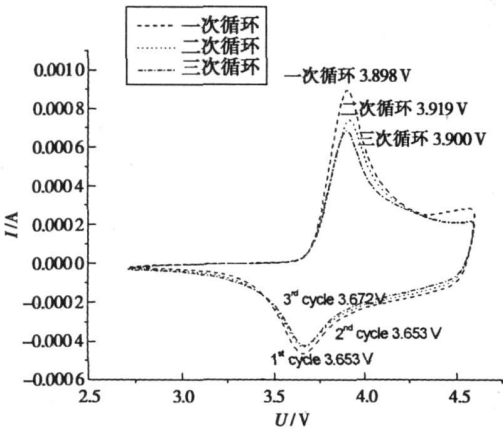


图 6 900 °C 下合成的 $\text{LMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 的循环伏安图

Fig 6 The cyclic voltammograms of $\text{LCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ synthesized at 900°C for 12 h

3 结 论

在制备三元正极材料 $\text{LCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的过程中,利用氩气作为保护气氛,采用共沉淀法制备得到的前驱体 $[\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{C}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 中 Co、Mn 和 Ni 均为 +2 价,保证了前驱体中各离子的分散均匀性,并得到了分散均匀的三元沉淀; $[\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{C}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的

TG /DSC 分析表明, $[\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{C}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 中的 $x=2$ 。 $[\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{C}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 与碳酸锂的混合物在乙醇-水溶液中能得到分散均匀的前驱体;前驱体的 TG /DSC 以及 XRD 研究表明, $\text{LCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的合成温度大于 600 °C;且混合物在 500 °C 预烧后于 900 °C 煅烧 12~24 h 即可合成具有良好结晶三元正极材料。电池循环测试表明,900 °C 温度下合成的正极材料具有较高的首次充放电容量,首次放电效率达到 94.3%;循环伏安扫描分析表明以此法 (氩气保护草酸共沉淀,乙醇溶液分散,900 °C 空气中煅烧) 合成的三元正极 $\text{LCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 在 4.5 V 附近没有不可逆容量所造成的阳极峰,表明 900 °C 温度下合成的正极材料在经过多次循环后仍具有较高的容量。

参考文献:

[1] 中投顾问产业研究中心. 2009—2010 年中国锂电池行业投资分析及前景预测报告 [R]. 深圳:中投顾问产业研究中心, 2009: 140—158.

[2] 武玉玲,李武,贾永忠. $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 正极材料的合成及其性能表征 [J]. 材料导报网刊, 2003 (1): 46—49.

[3] 武玉玲,李武,贾永忠. $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 正极材料的合成及其性能表征 [J]. 盐湖研究, 2006, 13 (1): 24—28.

[4] Ma Z F, Yang X Q, Liao X, Z et al. Electrochemical evaluation of composite cathodes base on blends of LMn_2O_4 and $\text{LNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ [J]. Electrochemistry Communications 2001, 3(8): 425—428.

[5] Eusecino M K, Rzaev A A, Medzhilov A A, et al. Structure and properties of complexes of cobalt (II), nickel (II), and zinc (II) with N-(2, 2, 5, 5-tetramethyl-1-oxyl-3-pyrrolidinyl) oxamic acid [J]. Journal of Structural Chemistry 1987, 28(1): 135—138.

[6] Cho T H, Shiosaki Y, Noguchi H. Preparation and characterization of layered $\text{LMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ as a cathode material by an oxalate co-precipitation method [J]. J Power Sources 2006, 159(2): 1322—1327.

[7] 武汉大学,吉林大学.无机化学 [M]. 第 3 版,北京:高等教育出版社, 1994: 1028.

[8] Liu Z L, Yu A S, Lee J Y. Synthesis and characterization of $\text{LNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ as the cathode materials of secondary lithium batteries [J]. J Power Sources 1999 (81—82): 416—419.

[9] Luo X F, Wang X Y, Liao L, et al. Effects of synthesis con-

- ditions on the structural and electrochemical properties of layered $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode material via the hydroxide co-precipitation method [J]. *J Power Sources* 2006, 161 (1): 601–605.
- [10] Zhang L Q, Wang X Q, Muta T, et al. The effects of extra Li content, synthesis method, sintering temperature on synthesis and electrochemistry of layered $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2]$ [J]. *J Power Sources* 2006, 162 (1): 629–635.
- [11] Park S H, Yoon C S, Han 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.
- [12] Chou J, Manthiram A. Investigation of the Irreversible Capacity Loss in the Layered $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2]$ Cathodes [J]. *Electrochem Solid-State Lett* 2005, 8 (8): C102–C105.

Research on Preparing Kinetics and Electrochemical Characterization of Layered $\text{Li}[\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ Cathode Material

REN Qidun^{1,2}, MA Peihua¹, DENG Xiaochuan¹, LI Faqiang¹

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039, China)

Abstract $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ were selected as the starting materials to synthesize the homogeneous transition metal oxalate $[\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{C}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ by co-precipitation method under the protection of argon atmosphere. TG/DSC analysis was used to confirm precursor thermal decomposition process. The mixture of precursor and lithium carbonate mixed in ethanol/water system was dried at 50°C in vacuum dryer, and then presintered at 500°C for 6 h. After cooled to ambient, the mixture was pressed into pills and then directly calcined at $700 \sim 1\,000^\circ\text{C}$ for 12~24 h to obtain $\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ product. The product was characterized with XRD, cycling performance and CV methods. The results showed that the product has good crystal form (hexagonal structure $\alpha\text{-NaFeO}_2$). Especially, the product synthesized at 900°C has high initial charge/discharge capacity and good electrochemical characters.

Key words Lithium; Cathode material; TG/DSC; XRD; Cycling voltammetry