

文章编号: 1000-324X(2006)02-0291-07

控制结晶法制备球形锂离子电池正极材料的研究进展

应皆荣, 高 剑, 姜长印, 万春荣, 何向明
(清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 102201)

摘 要: 球形材料具有堆积密度大、体积比容量高、加工性能好等突出优点. 球形化是锂离子电池正极材料的重要发展方向. 控制结晶法是制备球形材料的理想方法. 本文介绍了控制结晶法的原理, 综述了采用控制结晶法制备球形锂离子电池正极材料— LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 的研究和发展, 并对球形材料在锂离子电池中的应用前景进行了分析.

关 键 词: 控制结晶法; 球形; 锂离子电池; 正极材料

中图分类号: TM 912 **文献标识码:** A

1 引言

锂离子电池是新一代的绿色高能电池. 正极材料是锂离子电池的重要组成部分. 锂离子电池不断向高能量密度的方向发展, 要求正极材料不断向高堆积密度、高体积比容量的方向发展.

粉体材料的堆积密度与粉体颗粒的形貌、粒径及其分布密切相关. 不规则形状的粉体粒子混合时有严重的团聚和粒子架桥现象, 颗粒堆积填充时粒子间存在较大的空隙, 粉体堆积密度较低. 规则的球形粒子堆积填充时, 粒子间接触面小, 没有团聚和粒子架桥现象, 粒子间的空隙较少, 粉体堆积密度较高. 因此, 通过正极材料粉体颗粒的球形化是提高材料堆积密度和体积比容量的有效途径.

不仅如此, 球形产品还具有优异的流动性、分散性和可加工性能, 十分有利于制作电极材料浆料和电极片的涂覆, 提高电极片质量. 此外, 相对于无规则的颗粒, 规则的球形颗粒表面比较容易包覆完整、均匀、牢固的修饰层, 因此球形材料更有希望通过表面修饰进一步改善综合性能. 据此我们预计, 球形化是锂离子电池正极材料的重要发展方向.

钴酸锂 (LiCoO_2) 是目前唯一大规模商品化的正极材料. 报道较多的新型正极材料有镍钴酸锂 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 尤其是 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$)、锰酸锂 (LiMn_2O_4)、镍钴锰酸锂 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)、磷酸铁锂 (LiFePO_4) 等. 文献报道的上述正极材料基本都是非球形的. 关于球形正极材料的文献报道较少.

在实践中, 制备球形粉体材料的方法有多种. 本实验室采用球磨法制备球形石墨粉, 作为锂离子电池负极材料; 著名的中间相微碳珠 (MCMB) 负极材料粉体采用沥青石油焦的

收稿日期: 2005-03-07, 收到修改稿日期: 2005-04-29

基金项目: 国家自然科学基金 (50002006); 清华大学基础研究基金 (JCqn2005043)

作者简介: 应皆荣 (1971-), 男, 博士, 副研究员. E-mail: yingjr@tsinghua.edu.cn

熔融热裂解法;高剑等采用溶胶凝胶-喷雾热解法制备球形 $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ 正极材料^[1~3];李建军等采用内凝胶法制备球形 ZrO_2 粉体^[4].

清华大学核能与新能源技术研究院从 20 世纪 90 年代初开始研制“镍氢电池用高密度高活性球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 正极材料及其制备技术”,在长期的潜心研究中开发出了控制结晶技术,采用该技术实现了 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 材料的球形化,并已具备有意识地从原子、晶格、晶粒、二次颗粒几个层次上剪裁 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 结构的能力^[5~8].在充分吸收和借鉴 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 研究成果的基础上,开发出了独特的控制结晶-固相反应新工艺,应用控制结晶技术合成球形 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 、 Mn_3O_4 或 MnCO_3 、 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 、 FePO_4 前驱体,再将前驱体与锂源共混热处理,合成高密度球形 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 正极材料.控制结晶-固相反应法工艺简单、造球质量高、易于工业化,是制备球形锂离子电池正极材料最有前途的方法.

本文综述了控制结晶法的基本原理,介绍了应用控制结晶法合成球形 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 的研究进展,并对球形材料在锂离子电池中的应用前景进行了分析.

2 控制结晶法的基本原理^[5,6]

以球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 正极材料的合成为例进行说明.合成球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 基于以下化学反应:

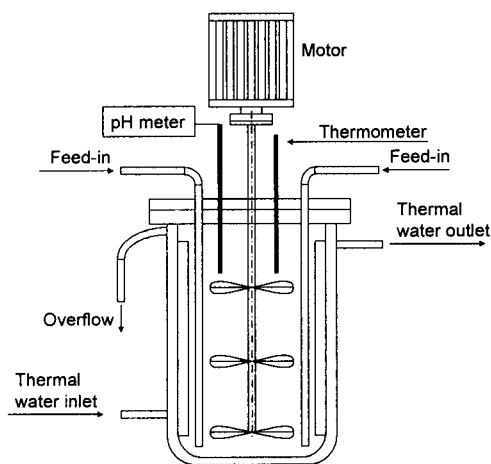
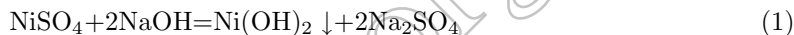


图 1 控制结晶反应器示意图

Fig. 1 Schematic diagram of reactor for controlled crystallization process

图 1 为所用反应器的示意图.

具体制备过程如下:将一定浓度的 NiSO_4 溶液、一定浓度的 NaOH 溶液(包括络合剂 NH_3)连续输入反应器中,反应液在充满反应器后自然溢流排出.严格控制反应体系的温度、pH、固液比、金属离子浓度、搅拌强度和流体力学条件,使 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 晶体的成核和生长速度保持合适的比例.在此条件下,从溶液中不断析出的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 即可经成核、长大、集聚和融合过程逐渐生长成具有一定粒度分布的球形颗粒.用容器接收溢流出的反应液,经固液分离、洗涤、干燥后得到球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末.上述工艺即为控制结晶工艺.

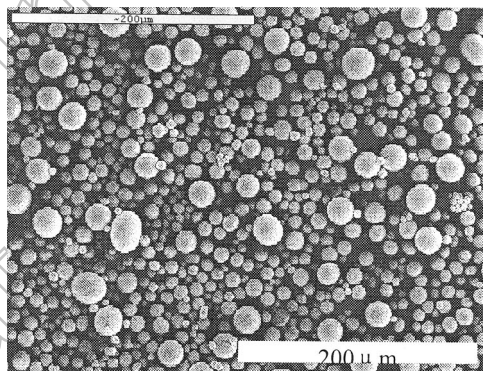


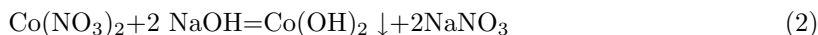
图 2 球形 LiCoO_2 粉体的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM images of the spherical LiCoO_2 powders

3 控制结晶法制备球形锂离子电池正极材料及其性能

3.1 球形 LiCoO_2 的合成^[9,10]

首先以 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 溶液、 NaOH 溶液、辅助络合剂和添加剂溶液为原料, 应用类似于合成球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的控制结晶工艺, 合成球形 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 前驱体, 基于以下化学反应:



将 Li_2CO_3 粉末和球形 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 前驱体粉末充分混合均匀, 置于马弗炉中, 在 $700 \sim 800^\circ\text{C}$ 焙烧 $12 \sim 16\text{h}$, 使 Li_2CO_3 与 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 发生高温固相反应, 即可合成球形 LiCoO_2 , 如图 2 所示.

3.2 球形 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的合成^[11~13]

合成高密度球形 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 同样采用控制结晶 - 固相反应工艺. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的晶体结构十分相似, 溶度积十分相近, 容易形成固溶体. 首先以 NiSO_4 溶液、 CoSO_4 溶液、 NaOH 溶液、辅助络合剂和添加剂溶液为原料, 应用类似于合成球形 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的控制结晶工艺, 合成球形 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 前驱体, 基于以下化学反应:



将 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和球形 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 前驱体粉末充分混合均匀, 置于马弗炉中, 通入氧气, 在 $700 \sim 800^\circ\text{C}$ 焙烧 $8 \sim 16\text{h}$, 使 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与球形 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 发生高温固相反应, 即可合成球形 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, 如图 3 所示.

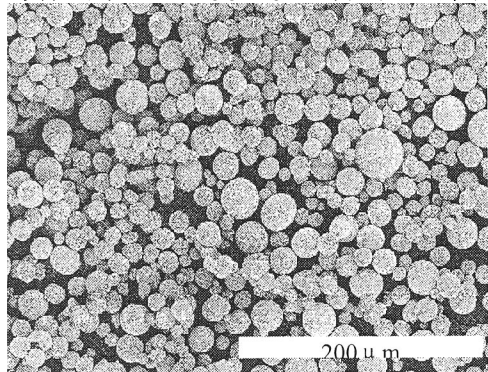


图 3 球形 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粉体的扫描电镜照片
Fig. 3 SEM image of the spherical $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ powders

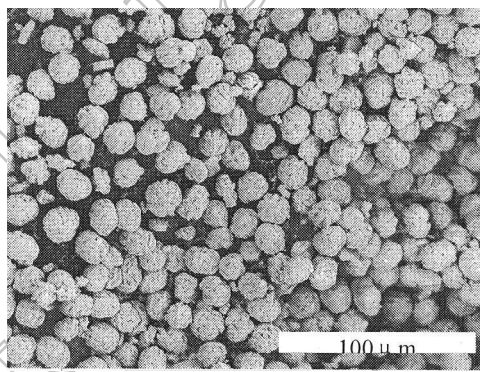


图 4 球形 LiMn_2O_4 粉体的扫描电镜照片
Fig. 4 SEM image of the spherical LiMn_2O_4 powders

3.3 球形 LiMn_2O_4 的合成^[14~18]

合成高密度球形 LiMn_2O_4 采用两种控制结晶 - 固相反应工艺. 一种是以 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液、 NaOH 溶液、辅助络合剂和还原剂溶液为原料, 在氮气保护下, 采用类似于合成球形 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 的控制结晶工艺, 合成球形 Mn_3O_4 前驱体. 将 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和球形 Mn_3O_4 前驱体共混热处理合成球形 LiMn_2O_4 . 另一种是以 MnSO_4 溶液、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液为原料, 采用类似的控制结晶工艺, 合成球形 MnCO_3 前驱体; 将 MnCO_3 进行预热处理, 合成球形 Mn_2O_3 ; 将 Li_2CO_3 和球形 Mn_2O_3 前驱体共混热处理合成球形 LiMn_2O_4 . 两种球形 LiMn_2O_4 的形貌相似, 如图 4 所示.

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

合成球形 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 同样采用控制结晶 - 固相反应工艺. 以镍盐、钴盐、锰盐混合溶液、 NaOH 溶液、辅助络合剂和添加剂溶液为原料, 在氮气保护下利用控制结

晶技术合成球形 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 前驱体, 再与 Li_2CO_3 共混热处理合成高密度球形 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, 如图 5 所示. 具体工作将另文报道.

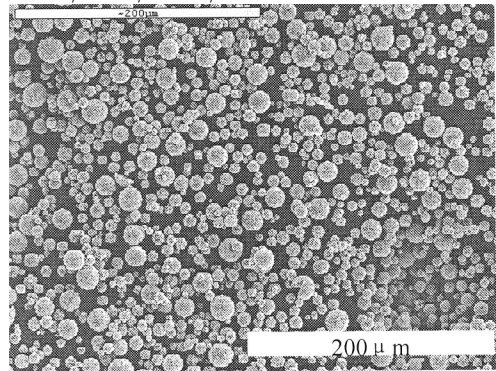


图 5 球形 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 粉体的扫描电镜照片

Fig. 5 SEM image of the spherical $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ powders

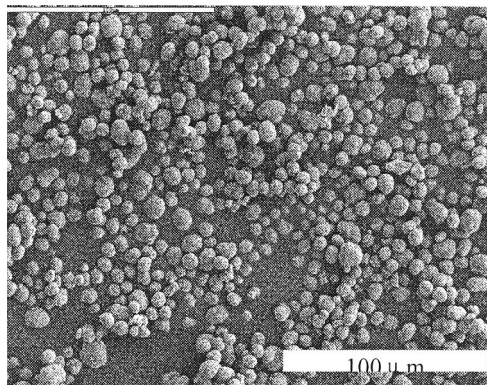


图 6 球形 LiFePO_4 粉体的扫描电镜照片

Fig. 6 SEM image of the spherical LiFePO_4 powders

3.5 球形 LiFePO_4 的合成

合成球形 LiFePO_4 同样采用控制结晶—固相反应工艺. 首先以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液、 H_3PO_4 溶液、氨水溶液为原料, 应用类似于合成球形 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的控制结晶工艺, 合成球形 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 前驱体, 基于以下化学反应:



将 Li_2CO_3 、碳源(如蔗糖或葡萄糖等)与无离子水一起球磨制成浆料, 与球形 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 前驱体粉末充分混合均匀, 放入氧化铝坩埚中, 在 90% 氮气 + 10% 氢气的混合气体保护下, 在管式炉中 800°C 热处理 16h, 得到球形 LiFePO_4 样品, 如图 6 所示. 具体工作将另文报道.

3.6 球形锂离子电池正极材料的性能

采用控制结晶—固相反应工艺合成的 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 正极材料均为灰黑色粉体, 由单分散球形颗粒组成, 流动性和分散性良好. 通过调整控制结晶—固相反应工艺参数, 可在一定范围内调整产品的比表面积、粒径及其分布.

表 1 概括了上述 5 种球形正极材料的振实密度和质量比容量数据. 在质量比容量方面, 球形材料与已报道的非球形同类材料相近. 但在振实密度方面, 经本实验室实测表明球形材料明显高于非球形同类材料. 例如, 商品 LiCoO_2 正极材料为非球形, 振实密度一般仅为 $2.2 \sim 2.4 \text{ g/cm}^3$; 球形 LiCoO_2 正极材料的振实密度高达 $2.6 \sim 2.9 \text{ g/cm}^3$. 非球形 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的振实密度一般仅为 $2.2 \sim 2.4 \text{ g/cm}^3$; 球形 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的振实密度高达 $2.6 \sim 2.9 \text{ g/cm}^3$. 非球形 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的振实密度一般 $< 2.0 \text{ g/cm}^3$; 球形 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的振实密度高达 $2.3 \sim 2.4 \text{ g/cm}^3$. 非球形 LiFePO_4 的振实密度一般仅为 $1.0 \sim 1.4 \text{ g/cm}^3$; 球形 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的振实密度高达 $1.6 \sim 2.0 \text{ g/cm}^3$. 由于球形材料的堆积密度明显高于非球形材料, 因此球形材料的可逆体积比容量明显高于非球形材料. 采用高密度球形正极材料可以显著提高锂离子电池的能量密度. 测试表明, 上述球形正极材料均具有良好的充放电循环稳定性. 详细结果可参见参考文献 [9~18] 和即将发表的文章.

表 1 球形正极材料的主要特性

Table 1 Main characteristics of the spherical cathode materials

	LiCoO ₂	LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂	LiMn ₂ O ₄	LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	LiFePO ₄
Tape density/g·cm ⁻³	2.6~2.9	2.6~2.9	2.3~2.4	2.3~2.4	1.6~2.0
Specific capacity/mAh·g ⁻¹	140~145	170~180	120~130	170~190	150~160

3.7 控制结晶 - 固相反应工艺的经济性分析

在工业上, 制备锂离子电池正极材料通常采用传统的高温固相反应法. 以 LiCoO₂ 的制备为例, 对传统高温固相反应法和控制结晶 - 固相反应法经济性作一对比.

传统高温固相反应法制备 LiCoO₂ 通常以 Co₃O₄ 为原料, 而以钴盐为原料制备 Co₃O₄ 须经过一次煅烧; Co₃O₄ 与 Li₂CO₃ 均匀混合后, 再经过高温煅烧合成 LiCoO₂; 为保证固相反应完全, 得到性能良好的产品, 通常需将一次煅烧得到的产品粉碎, 再与少量 Li₂CO₃ 均匀混合后进行二次煅烧; 为得到粒径分布符合要求的产品, 需将二次煅烧得到的产品进行粉碎, 颗粒分级后才能得到合格产品; 整个合成过程流程长, 能耗大, 成本较高.

同样以钴盐为原料, 采用控制结晶 - 固相反应法时, 无需制备 Co₃O₄, 而是采用与制备球形 Ni(OH)₂ 类似的控制结晶工艺合成球形 Co(OH)₂. 这一工艺已经大规模应用于镍氢电池用正极材料 Ni(OH)₂ 的生产. 实践证明该工序能耗较低, 且主要消耗氢氧化钠等廉价原料. 将球形 Co(OH)₂ 与 Li₂CO₃ 均匀混合后, 经一次煅烧即可合成性能良好的球形 LiCoO₂ 产品. 用控制结晶技术合成的 Co(OH)₂ 前驱体和 LiCoO₂ 都属于六方晶系, 两者具有十分相似的层状结构, 基本骨架相同. 前驱体和产物的结构相似性使得热处理过程中的反应结晶容易进行, 因此只需一次煅烧; 同时煅烧温度可以适当降低, 煅烧时间可以适当缩短. 此外, 烧成的 LiCoO₂ 产品完全分散, 颗粒保持前驱体的形态, 因此无需再经粉碎处理. 整个合成过程流程较短, 能耗小, 成本较低.

上述分析表明, 与传统高温固相反应法相比, 控制结晶 - 固相反应法经济性更好.

4 球形锂离子电池正极材料的进一步研究发展

球形锂离子电池正极材料的进一步研究重点应是: 充分借鉴、吸收、利用人们在研究非球形正极材料方面已取得的优秀成果和经验, 结合控制结晶技术、表面修饰技术等, 在原子、晶格、晶粒、二次颗粒、表面等几个层次上对高密度球形系列正极材料的结构和组成进行有意识地精确地剪裁, 拟在材料的综合性能方面取得新的突破.

原子层次上的剪裁, 主要是发挥控制结晶技术易于精确、定量、均匀掺杂的优点, 以原子均匀水平在球形 LiCoO₂、LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂、LiMn₂O₄、LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂、LiFePO₄ 中掺入合适的杂质金属或非金属离子, 取代本征材料中的部分阳离子和阴离子, 对材料起掺杂改性的作用, 如提高材料的电子导电性和锂离子扩散系数, 稳定材料的晶体结构, 提高材料的可逆容量等.

晶格层次上的剪裁, 主要是调整控制结晶工艺、热处理工艺等的工艺参数, 优化球形 LiCoO₂、LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂、LiMn₂O₄、LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂、LiFePO₄ 的晶体结构、晶胞参数、定向生长方式等, 优化材料的物理化学性能和电化学性能.

晶粒层次上的剪裁, 主要是调整控制结晶工艺、热处理工艺等的工艺参数, 优化球形 LiCoO₂、LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂、LiMn₂O₄、LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂、LiFePO₄ 的结晶度、晶粒形

状、大小、堆积方式等,优化材料的物理化学性能和电化学性能.

二次颗粒层次上的剪裁,主要是在实现 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 粉体二次颗粒球形化的基础上,优化控制结晶工艺,进一步改善颗粒的球形质量,并对其粒径及其分布进行优化,得到更高的堆积密度和体积比容量.

表面层次上的剪裁,主要是发挥球形颗粒表面比较容易包覆完整、均匀、牢固的修饰层的优势,通过表面修饰进一步改善球形材料的综合性能.

5 球形锂离子电池正极材料的应用前景

球形正极材料具有高堆积密度、高体积比容量的突出优势,应用于锂离子电池可以显著提高电池的能量密度.不仅如此,球形材料还具有优异的流动性、分散性和可加工性能,有利于制作电极材料浆料和电极片的涂覆,提高电极片质量.因此,高密度球形系列正极材料必将在锂离子电池中逐步得到应用.正如球形化是锂离子电池正极材料的重要发展方向,应用球形正极材料是锂离子电池的发展趋势.

目前广泛使用的正极材料都是非球形的,现有的电池工艺都是针对非球形的产品制定的.高密度球形系列正极材料是全新的产品,许多物理性能和加工性能都与非球形材料有所不同,现有的电池工艺未必适用于球形材料.因此,必须花大力气开展高密度球形系列正极材料制备技术和配套电池技术的互动研究.深入研究高密度球形系列正极材料物理化学性能对电池加工、使用性能的影响,进一步优化正极材料的物理化学性能.同时要系统地开展高密度球形系列正极材料电池技术的研究,研究适合于高密度球形系列正极材料的配套电池技术.针对球形产品的特点,对传统电池制造工艺中的浆料配方、匀浆、涂布、辊压、卷绕、装配、化成等工序进行优化革新,使之更适用于球形产品的特点,最大限度地发挥球形产品的优势,从而使采用高密度球形系列正极材料锂离子电池的性能有质的飞跃,使球形材料在锂离子电池中的应用得到普及.

6 结语

球形材料具有堆积密度大、体积比容量高、加工性能好等突出优点,球形化是锂离子电池正极材料的重要发展方向.目前制备球形锂离子电池正极材料— LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 的方法主要是控制结晶-固相反应法.通过控制结晶技术和表面修饰技术对球形材料进行原子、晶格、晶粒、二次颗粒、表面多层次的结构和成分剪裁,是球形材料的重要研究方向,可以进一步改善材料的综合性能.应当开展适合于高密度球形系列正极材料的配套电池技术的研究,最大限度地发挥球形材料的优势.应用球形正极材料是锂离子电池的发展趋势,将使锂离子电池的性能有质的飞跃.

参考文献

- [1] 高 剑. 锂离子电池正极材料钒酸锂的制备与研究: [硕士学位论文]. 北京: 清华大学核能与新能源技术研究院. 2003.
- [2] Gao J, Jiang C, Wan C. *J. Power Sources*, 2004, **125**: 90–94.
- [3] 高 剑, 姜长印, 应皆荣, 等 (GAO Jian, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2003, **18**(6): 1229–1234.

- [4] 李建军, 姜长印, 万春荣, 等 (LI Jian-Jun, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2000, **15**(3): 487-492.
- [5] 章金基. 高密度高活性球形氢氧化镍的制备工艺研究. [硕士学位论文]. 北京: 清华大学核能与新能源技术研究院, 1996.
- [6] 姜长印, 万春荣, 张泉荣, 等. 电源技术, 1997, **21**(6): 243-247.
- [7] 万春荣, 章金基, 姜长印, 等. 清华大学学报 (自然科学版), 1998, **38**(5): 95-98.
- [8] 姜长印, 张泉荣, 杜晓华, 等. 电源技术, 2000, **24**(4): 207-213.
- [9] Ying J, Jiang C, Wan C. *J. Power Sources*, 2004, **129**(2): 264-269.
- [10] 应皆荣, 万春荣, 姜长印. 电源技术, 2004, **28**(9): 525-527.
- [11] Ying J, Jiang C, Wan C, *et al*. *J. Power Sources*, 2001, **99**: 78-84.
- [12] 应皆荣, 万春荣, 姜长印 (YING Jie-Rong, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2001, **16**(5): 821-826.
- [13] 应皆荣, 万春荣, 姜长印, 等. 清华大学学报 (自然科学版), 2001, **41**(6): 75-77.
- [14] 张国昀. 锂离子电池正极材料 LiMn_2O_4 的制备. [博士学位论文]. 北京: 清华大学核能与新能源技术研究院, 2002.
- [15] 蔡 砚. 用控制结晶法制备高密度球形尖晶石 LiMn_2O_4 . [硕士学位论文]. 北京: 清华大学核能与新能源技术研究院, 2004.
- [16] 张国昀, 姜长印, 万春荣, 等 (ZHANG Guo-Yun, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2001, **16**(4): 667-671.
- [17] 张国昀, 姜长印, 万春荣, 等. 电源技术, 2003, **27**(1): 17-19.
- [18] 蔡 砚, 王要武, 何向明, 等 (CAI Yan, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19**(5): 1058-1064.

Research and Development of Preparing Spherical Cathode Materials for Lithium Ion Batteries by Controlled Crystallization Method

YING Jie-Rong, GAO Jian, JIANG Chang-Yin, WAN Chun-Rong, HE Xiang-Ming
(Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201, China)

Abstract: The spherical cathode materials for lithium ion batteries have the outstanding advantages such as high pile-density, high capacity density and excellent manufacturing performance, being expected as the important directions. The “controlled crystallization” method is an ideal way to prepare spherical cathode materials. This paper introduced the principle of “controlled crystallization” method and reviewed the research and development of the spherical cathode materials, including LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, and LiFePO_4 . The prospective application of the spherical cathode materials was also analyzed.

Key words “controlled crystallization” method; spherical; lithium ion batteries; cathode materials