

非水系溶剂溶胶-凝胶法制备高性能 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极材料

夏书标^{1,2}, 张英杰^{1,2}, 董鹏^{1,2}, 徐明丽^{2,3}, 姚遥^{1,2}

(昆明理工大学 1. 冶金与能源工程学院; 2. 先进电池与材料工程实验室; 3. 理学院, 昆明 650093)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, 溶剂分别采用水、乙醇、乙二醇和丙三醇。通过 TG/DSC 进行样品的热性能分析, 确定样品的烧结条件为 550℃ 预处理 6 h, 750℃ 烧结 24 h。XRD 分析结果显示, 采用有机溶剂制备的样品, 018/110 峰分裂明显, 但向小角度偏移, 说明样品的晶间距增大。SEM 结果表明, 采用有机溶剂制备的样品, 平均颗粒尺寸 0.4 μm, 小于采用水溶剂制备的样品颗粒尺寸 0.5 μm。采用乙醇与乙二醇为溶剂制备的样品出现了部分大尺寸的单晶颗粒。电化学性能测试结果表明, 采用有机溶剂制备的样品的充放电性能要低于水作为溶剂的样品性能, 但是采用乙醇作为溶剂制备的样品, 首次放电容量(197.33 mAh/g)与水作为溶剂(200.66 mAh/g)制备的样品相当, 并且在 1C 倍率下 50 次循环, 容量保持率由水溶剂制备样品的 87.1% 增大至 94.4%。大尺寸单晶颗粒的存在有利于 NCA 材料循环性能的提高。

关键词: 乙醇; 溶胶-凝胶; 有机溶剂; 单晶

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

High-performance $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ Cathode Material Prepared by Sol-Gel Method in Non-aqueous Solvent

XIA Shu-Biao^{1,2}, ZHANG Ying-Jie^{1,2}, DONG Peng^{1,2}, XU Ming-Li^{2,3}, YAO Yao^{1,2}

(1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. Engineering Laboratory for Advanced Batteries and Materials, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 3. Faculty of Science, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Lithium ion battery cathode material $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ was prepared by Sol-Gel, respectively, using water, ethanol, ethylene glycol, glycerol as a solvents. Through TG / DSC analysis of the thermodynamic properties, the sintered condition of the sample was selected as pre-treatment at 550℃ for 6 h and then sintering at 750℃ for 24 h. XRD patterns show that the 018/110 peak of the samples prepared by organic solvent is splitted obviously, but the peak shifts to a small angle, which indicates that the lattice spacing increases. SEM results show that the average particle size of the samples prepared by organic solvent is 0.4 μm, which is smaller than that of the sample (0.5 μm) prepared by using water. Some of the single crystals present in the sample prepared by using ethanol and ethylene glycol as solvent. The electrochemical performance test results show that the charge-discharge performance of samples prepared in the organic solvent is lower than that of the sample prepared in the water. However, the initial discharge capacity (197.33 mAh/g) of the samples prepared using ethanol as a solvent (200.66 mAh/g) is closed to that of the sample prepared by using water as solvent, and cycle performance has greatly improved at 1C rate. After 50 cycles at 1C rate, the capacity retention rate of the sample prepared by using water is increased from 87.1% to 94.4% as compared with the sample prepared by using ethanol. The presence of large crystal particle is beneficial to improve the cy-

收稿日期: 2014-11-13; 收到修改稿日期: 2015-01-09

基金项目: 国家自然科学基金(51164017) National Natural Science Foundation of China(51164017)

作者简介: 夏书标(1980-), 男, 博士研究生. E-mail: xiashubiao401@163.com

通讯作者: 张英杰, 教授. E-mail: zhangyingjie09@126.com

cle performance of the NCA material.

Key words: ethanol; Sol-Gel; organic solvent; single crystal

随着锂离子电池研究的发展, 高镍系正极材料 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ 得到了极大关注, $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ 材料成为极具应用前景的新一代锂离子电池正极材料^[1-2]。在这类材料中, 最成熟的材料是 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA), 它具有优异的容量和倍率性能, 可作为动力电池的正极材料^[3]。Ju 等^[4]通过固相法合成了球形、粒径均一的 NCA 正极材料。Hu 等^[5-6]通过共氧化控制结晶法合成前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{OOH}$, 然后配锂烧结得到了 NCA 正极材料, 研究了其合成和电化学性能。但上述研究采用的方法都很难使 Al 均匀地掺杂进入晶格, 固相混合烧结, Al^{3+} 的固溶温度很高; 而共沉淀法, 因为 Al^{3+} 是两性化合物, 在碱性溶液中会生成 AlO_2^{-} , 导致部分 Al^{3+} 的流失^[7]。

溶胶-凝胶法具有元素分布均匀, 可以达到原子或分子水平; 反应过程易于控制, 可以精确控制过程; 材料掺杂的范围宽(包括掺杂的量和种类), 化学计量准确且易于改性; 溶剂在处理过程中容易被除去等优点^[8-9]。采用溶胶-凝胶法可以很好地解决 Al 掺杂的问题。Han 等^[10]通过溶胶-凝胶法制备的 NCA 正极材料具有良好的循环稳定性。由于溶胶-凝胶法是一种挥发结晶的方法, 在前驱体制备过程中, 多相溶质从溶液中析出, 经历晶核生成和晶体生长两个阶段, 两个阶段的推动力都是溶液的过饱和度^[11]。因此, 溶胶的制备是相当关键的一个环节, 其中溶剂又是溶胶的重要组成部分, 在整个成胶过程中起着很重要的作用, 溶剂的挥发性和粘度会影响晶核的尺寸与形貌, 从而最终影响材料的结构和性能。Kim 等^[12]将仲丁醇铝与乙酰丙酮按 1:1 的比例溶解在乙醇中, 采用共沉淀制备镍钴铝氢氧化物避免了 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的快速沉淀。常规的溶胶-凝胶法, 溶剂普遍采用去离子水, 本工作用乙醇、乙二醇、丙三醇几种常用有机溶剂作为溶胶-凝胶制备法的溶剂, 对比分析了常

用有机溶剂和去离子水为溶剂合成的 NCA 的性能。

1 实验方法

乙醇、乙二醇、丙三醇几种常用有机溶剂的物理性能如表 1 所示。

$\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 柠檬酸为络合剂, 去离子水、乙醇、乙二醇和丙三醇分别作为溶剂, 按照摩尔比 $\text{Li}:\text{Al}:\text{Co}:\text{Ni}=1.05:0.05:0.15:0.80$ 配制金属离子总浓度为 0.5 mol/L 的混合溶液。混合溶液在室温下磁力搅拌 24 h, 然后转入油浴锅中, 80℃ 下恒温搅拌 4 h 形成溶胶, 最后升温至 120℃ 并在此温度下干燥形成干凝胶, 控制搅拌速度。将干凝胶 550℃ 预处理 6 h, 冷却研磨过筛后, 750℃ 烧结 24 h, 得到 NCA 样品。

按照质量比为 $m(\text{NCA}):m(\text{PVDF}):m(\text{Supper P})=80:10:10$ 的比例分别称取正极材料 NCA 样品、粘结剂 PVDF 及 Supper P, 混合均匀后将浆料均匀涂布在铝箔上, 溶剂为 NMP。涂布好的电极片在 120℃ 下真空干燥 12 h。正极为自制的正极片, 负极为金属锂片, 隔膜为 Celgard 2400 多孔聚乙烯膜, 电解液为 1 mol/L 的 $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC}$ (体积比 1:1:1), 在氩气气氛手套箱中组装成 CR2025 扣式电池。

采用差热-热重分析仪(SDT-Q600)分析样品的热性能, 加热速度 2 °C/min, 温度范围为 25~1000℃。利用 X 射线衍射仪(Rigaku D/Max 2200 PC)分析物相结构; 利用日本岛津(Shimadza, Japan)场发射扫描电子显微镜(FESEM)分析颗粒形貌。采用 Autolab 工作站进行电化学测试。测试电极为两电极, 工作电极为 NCA 正极, 对电极和参比电极为金属锂片。扫描速率 0.1 mV/s, 扫描电压范围 2.5~4.5 V。

表 1 几种溶剂的物理性能^[13]
Table 1 Physical properties of several solvents^[13]

	Ethanol	Ethylene glycol	Glycerol	Water
Molecular formula	C ₂ H ₆ O	C ₂ H ₆ O ₂	C ₃ H ₈ O ₃	H ₂ O
Structural formula	CH ₃ CH ₂ -OH	HO-CH ₂ CH ₂ -OH	HOCH ₂ -CHOH-CH ₂ OH	H-O-H
Viscosity (20℃)/(mPa·s)	1.21	22.15	1412.00	1.01
Relative density(20℃, H ₂ O)	0.79	1.12	1.26	1.00

2 结果与分析

2.1 热性能分析

图 1 为采用乙醇为溶剂所得正极材料的热性能曲线图。由 TG 曲线可知, 前驱体在 25~1000℃ 之间, 主要经历四段失重过程: 25~150℃ 之间有 5.12% 的重量损失, 主要为硝酸盐的挥发和分解; 150~370℃ 之间有 24.13% 的重量损失, 主要为残余醋酸和有机溶剂的挥发; 370~600℃ 之间有 27.47% 的重量损失, 主要为残留有机溶剂的分解; 600~850℃ 之间有 6.14% 的重量损失, 主要为正极材料形成过程中的氧损失。DTG 曲线中主要有 4 个放热峰, 118℃、178℃、370℃、700℃, 分别对应硝酸盐分解、醋酸盐分解、锂盐的共融反应、NCA 晶体固熔转变^[14]。DSC 与 DTG 曲线的峰几乎出现在相同的温度, 因此前驱体的预处理温度选定 550℃, 烧结温度选定 750℃。

2.2 XRD 分析

图 2 为采用不同溶剂所得 NCA 的 XRD 图谱, 表 2 为通过最小二乘法计算所得的晶胞参数及

I_{003}/I_{104} 值。由图 2 可知, 几种样品都具有良好的 α -NaFeO₂ 结构, 反映层状结构的两组峰 006/012 和 018/110 分裂明显, 无杂相存在^[15]。但是通过 018/110 峰的局部放大, 可以看到当采用有机溶剂时, 该组峰向小角度偏移。根据布拉格方程 $\lambda=2d\cdot\sin\theta$, 角度变小, 说明 d 值增大, 即晶面间距增大^[16]。当溶剂为丙三醇时, 衍射峰强度最弱, 说明以丙三醇为溶剂时所得 NCA 具有最小的结晶度。从表 2 可知, 采用有机溶剂时, 样品的 a 值变小, c 值变大。 a 值减小, 说明有利于 $\text{Ni}^{2+}(r_{\text{Ni}^{2+}}=0.69\text{ nm})$ 转变为 $\text{Ni}^{3+}(r_{\text{Ni}^{3+}}=0.56\text{ nm})$, 有利于 Al_{3+} 和 Co_{3+} 固溶进入 LiNiO_2 晶格中。由于 $r_{\text{Al}^{3+}}(0.535\text{ nm}) < r_{\text{Co}^{3+}}(0.545\text{ nm}) < r_{\text{Ni}^{3+}}(0.56\text{ nm})$, MO_6 八面体体积收缩, 导致 c 值变大^[17]。

2.3 溶剂对材料形貌的影响

图 3 为采用不同溶剂所得正极材料的 SEM 照片, 从图中可以看出, 采用乙醇、乙二醇、丙三醇为溶剂所得正极材料的平均颗粒尺寸比采用水溶剂所得正极材料的平均颗粒尺寸较小。从图 3 可以看出, 采用水为溶剂制备的样品, 一次颗粒尺寸大约为

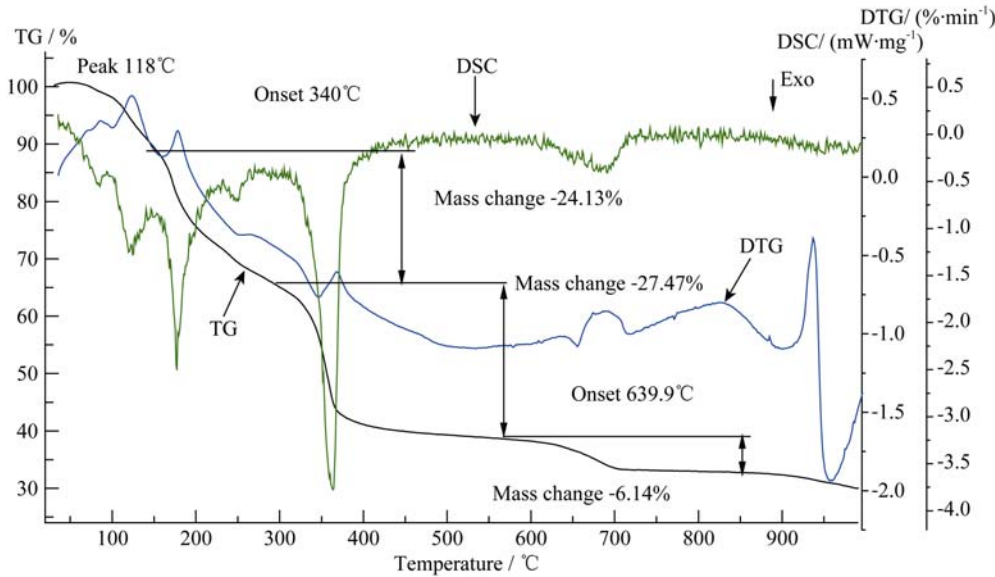


图 1 采用乙醇为溶剂制备所得正极材料的热性能分析

Fig. 1 Thermal property analyses of cathode materials prepared using by ethanol as solvent

表 2 不同溶剂制备所得 NCA 材料的晶格参数

Table 2 Lattice parameters of NCA material prepared by using different solvents

	a/nm	c/nm	c/a	I_{003}/I_{104}	V/nm^3
H ₂ O	0.28653	1.41835	4.944	1.845	0.10084
Ethanol	0.28648	1.41726	4.947	1.669	0.10073
Ethylene glycol	0.28652	1.41820	4.950	1.712	0.10083
Glycerol	0.28634	1.41755	4.950	1.783	0.10063

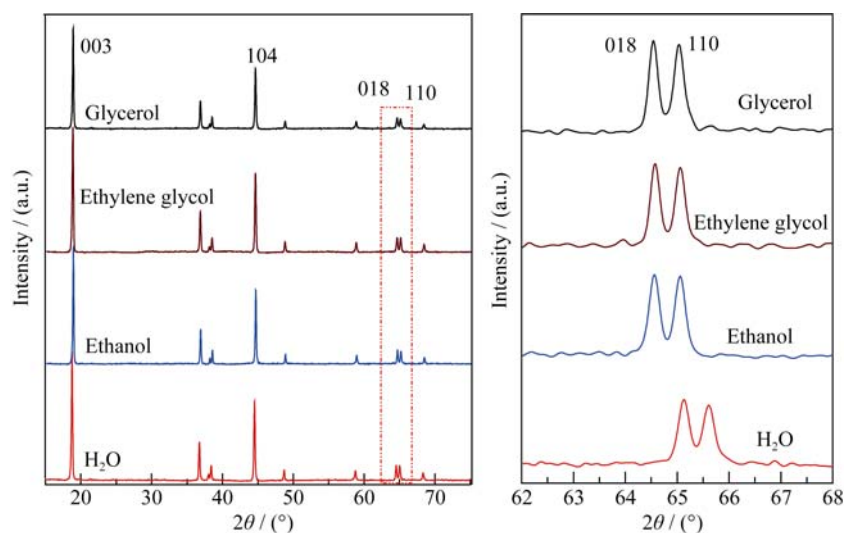


图 2 不同溶剂制备所得 NCA 材料的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of NCA material prepared by using different solvents

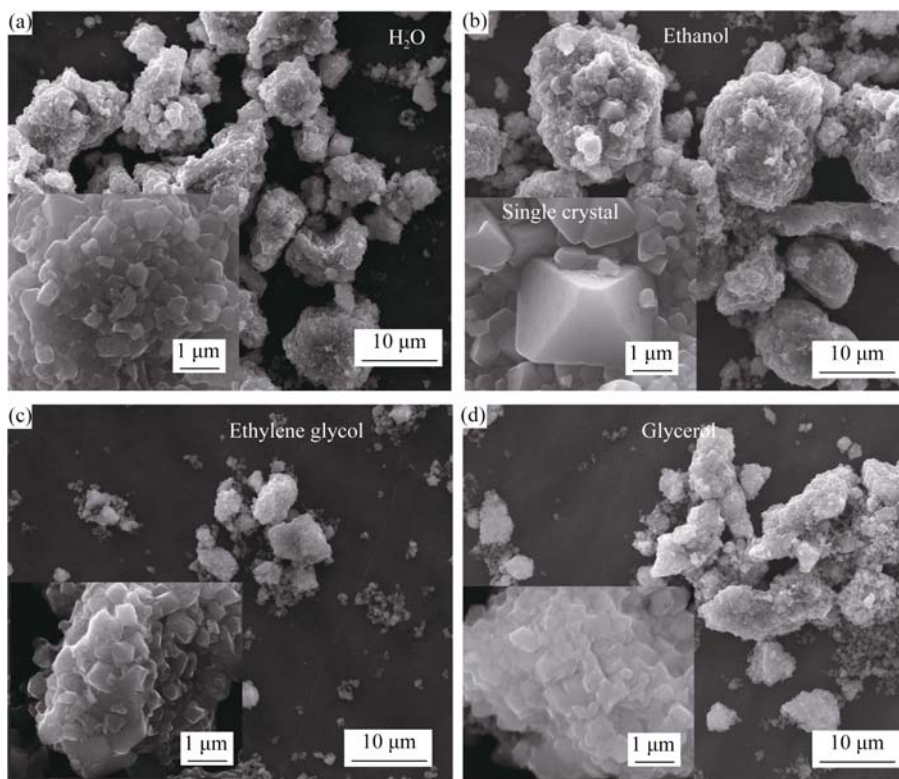


图 3 采用不同溶剂制备 NCA 材料的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of NCA material prepared by using different solvents

(a) H_2O ; (b) Ethanol; (c) Ethylene glycol; (d) Glycerol

0.5 μm , 二次颗粒尺寸为 8~12 μm 。采用乙醇为溶剂制备的样品一次颗粒尺寸约为 0.4 μm , 但是其中存在部分尺寸较大的单晶颗粒, 直径约为 4 μm 。二次颗粒尺寸为 10~15 μm 。采用乙二醇和丙三醇为溶剂制备的样品, 二次颗粒尺寸更小, 平均小于 10 μm 。从乙醇与乙二醇为溶剂制备样品的 SEM 局部放大图可以看出, 样品中存在部分具有八面体形貌的颗

粒。这是由于有机溶剂的粘度较大, 反应水解产物在有机溶剂中的扩散较慢, 阻止了产物的聚集, 从而使样品的一次颗粒尺寸变小, 高温烧结会使一次颗粒融化重结晶^[18]。

图 4 为阳离子在不同溶剂中所受作用力示意图。一方面, 由于有机溶剂的极性更大, 阳离子在有机溶剂中受羟基吸引力要大于在水中所受的吸引力,

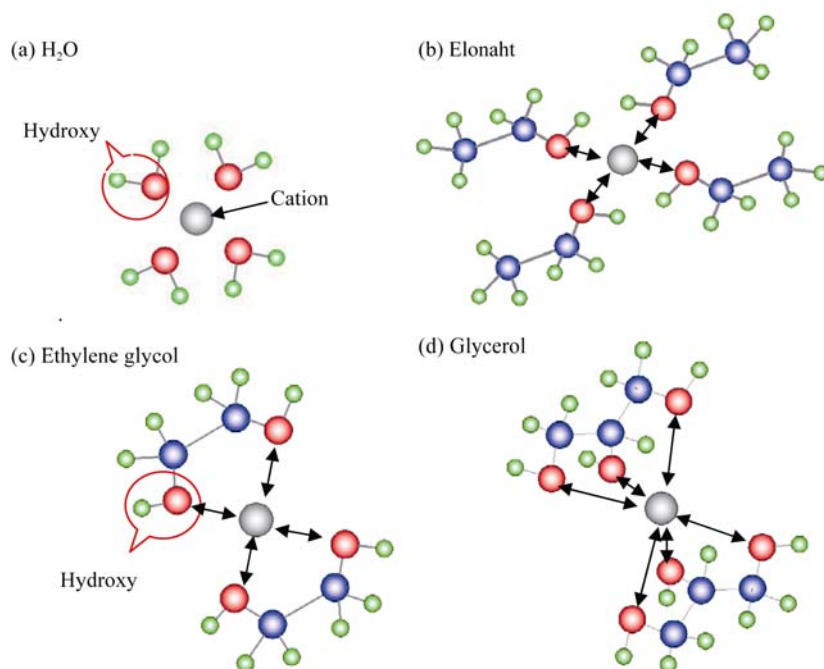


图 4 几种溶剂对阳离子吸引力示意图
Fig. 4 Schematic of several solvents on cation attractive

这会导致几种掺杂元素离子与锂离子结合更加容易, 有利于掺杂元素进入晶格, 从而导致晶胞体积变小^[19], 另一方面由于有机溶剂的粘度较大, 反应过程中形成的水解产物难以聚集, 导致前驱体的颗粒生产缓慢, 颗粒尺寸较小^[20]。因为晶体的粒度及其分布主要取决于晶核生成速率、晶体生长速率及晶体在结晶器中的平均停留时间。而溶液的过饱和度与晶核生成速率和晶体生长速率都有关系。乙醇与乙二醇的挥发度大, 在水解成胶过程中, 溶液的过饱和度大, 晶体生长速率与晶核生成速率之比值较小, 结晶速率快, 因而所得晶体较小, 晶形也较完整^[21]。由于乙二醇的粘度比乙醇更大, 因此采用乙二醇为溶剂制得的样品具有更多单晶结构。

2.4 溶剂对材料电化学性能的影响

图 5 为几种不同溶剂制备的 NCA 样品的首次 CV 曲线, 从图中可以看出, 采用不同溶剂制备的样品都具有良好的氧化还原性, 并且相变过程得到了很好的抑制, 说明溶胶-凝胶法有利于掺杂元素 Co 和 Al 的固溶。但是采用水作为溶剂样品的氧化还原峰强度最大, 说明 Li^+ 的脱嵌更多, 导电性能更好。采用有机溶剂制备的样品, 颗粒的结晶更好, 但大尺寸的单晶颗粒由于锂离子的脱嵌通道更长, 不利于更多的锂离子脱嵌。首次循环的氧化还原峰的电势差分别为 0.22、0.17、0.12、0.33 V, 对应水、乙醇、乙二醇、丙三醇作为溶剂制备的样品。结果表

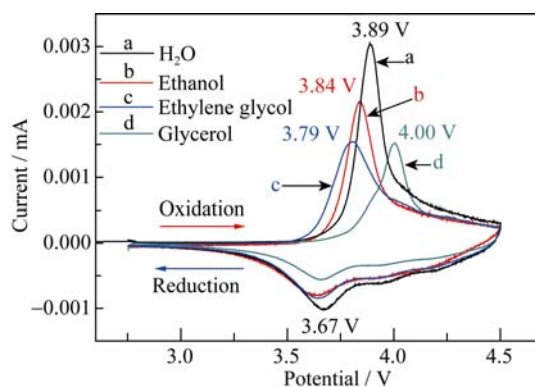


图 5 不同溶剂制备所得 NCA 材料的 CV 曲线图
Fig. 5 CV performance of NCA material prepared by using different solvents

明, 具有较多单晶颗粒的样品氧化还原性更好, 导致循环性能大幅提升, 这是由于单晶大颗粒结构更稳定, 锂离子脱嵌过程中结构不易坍塌^[22]。

图 6 为不同溶剂下所得 NCA 的首次充放电曲线图, 如图所示, 在 0.2C 的充放电倍率下, 溶剂为水、乙醇、乙二醇、丙三醇时所得 NCA 正极材料的首次放电容量为 200.66、197.34、187.07、154.31 mAh/g; 在 1C 的倍率下, 其首次放电容量为 166.54、170.38、157.74、129.34 mAh/g。图 7 为不同溶剂下所得 NCA 的循环曲线图, 在 0.2C 的充放电倍率下, 溶剂为水、乙醇、乙二醇、丙三醇时所得 NCA 正极材料经过 30 次循环, 容量保持率分别为 96.8%、92.8%、

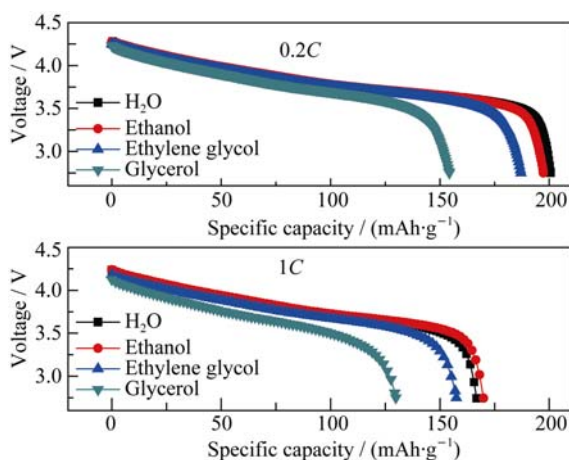


图6 不同溶剂制备所得NCA材料的首次充放电曲线图
Fig. 6 Initial charge-discharge curves of NCA material prepared by using different solvents

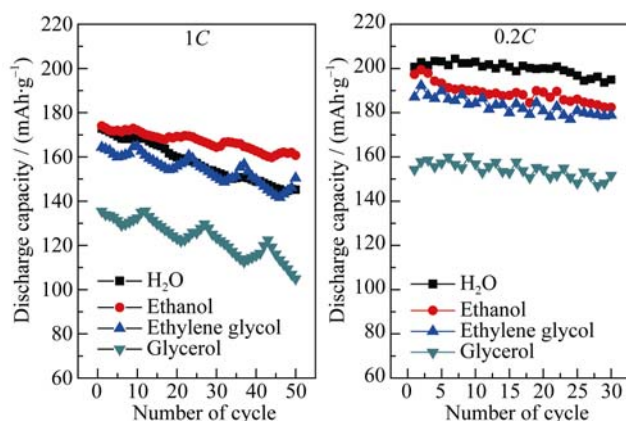


图7 不同溶剂制备所得NCA材料的循环性能
Fig. 7 Cycle capability of NCA material prepared by using different solvents

95.0%、97.7%。在1C的充放电倍率下,溶剂为水、乙醇、乙二醇、丙三醇时所得NCA正极材料经过50次循环,容量保持率分别为87.1%、94.4%、94.6%、80.0%。结果表明,在0.2C倍率下,采用有机溶剂制备的NCA材料首次放电容量低于用水作为溶剂制备的样品,容量保持率的变化并不明显;在1C倍率下,采用乙醇为溶剂样品的首次放电容量与水作为溶剂的样品相当,而且容量保持率有大幅提升。结合SEM分析可以看出,乙醇为溶剂制备的样品具有较小的一次颗粒,较大的二次颗粒,同时又存在少量大尺寸的单晶颗粒,保证了材料的充放电性能、高倍率性能,说明大尺寸的单晶体,有利于循环的稳定性和锂离子的快速脱嵌,但不利于容量的提升。

3 结论

采用水、乙醇、乙二醇、丙三醇分别作为溶剂,溶

胶-凝胶法制备NCA正极材料,所制备的样品都具有 α - NaFeO_2 结构,反映层状结构两组峰006/012和018/110分裂明显,无杂相存在。采用有机溶剂制备的样品一次颗粒平均尺寸0.2~0.4 μm 小于水溶剂制备的样品尺寸0.5 μm ,样品的结晶性更好,尤其是采用乙醇和乙二醇作为溶剂制备的样品,出现了部分尺寸为5 μm 左右的单晶颗粒。通过电化学测试发现,存在大尺寸单晶颗粒的样品,充放电性能比采用水作为溶剂制备样品的性能有所下降。但是在高倍率下,采用乙醇作为溶剂的样品具有更好的循环性能。1C倍率下50次循环,采用乙醇为溶剂制备样品的容量保持率为94.4%,超过以水为溶剂制备样品的87.1%容量保持率。大尺寸的单晶颗粒提高了样品的循环稳定性。

参考文献:

- [1] YOON S, JUNG K N, YEON S H, *et al.* Electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ -graphene composite as cathode materials for lithium-ion batteries. *J. Electroanal. Chem.*, 2012, **683**: 88-93.
- [2] XIA S B, ZHANG Y J, DONG P, *et al.* Synthesis cathode material $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ with two step solid-state method under air stream. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 2014, **65**(1): 10401-10406.
- [3] HWANG I, LEE C W, KIM J C, *et al.* Particle size effect of Ni-rich cathode materials on lithium ion battery performance. *Mater. Res. Bull.*, 2012, **47**: 73-78.
- [4] JU S H, KIM J H, KANG Y C, *et al.* Electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.1$) cathode particles prepared by spray pyrolysis from the spray solutions with and without organic additives. *Met. Mater. Int.*, 2010, **16**(2): 299-303.
- [5] LIN W M, HU G R, PENG Z D, *et al.* Synthesis of spherical $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode materials for lithium-ion batteries by a co-oxidation-controlled crystallization method. *Chinese Chem. Lett.*, 2011, **22**: 1099-1102.
- [6] HU G R, LIU W M, PENG Z D, *et al.* Synthesis and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ prepared from the precursor $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{OOH}$. *J. Power Sources*, 2012, **198**: 258-263.
- [7] PAN MING-CHU, WEI JING, CHEN JING, *et al.* Microemulsion synthesis of aluminium triphosphate coated diatomite and their application. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2010, **39**(2): 508-511.
- [8] NASRIN T, MARYAM K. Sol-Gel derived nanostructured nickel oxide films: effect of solvent on crystallographic orientations. *Solid State Sci.*, 2014, **27**: 79-83.
- [9] TANG AI-DONG, HUANG KE-LONG. Characterization and syn-

- thesis reaction mechanism of $\text{Li}_{1.15-x}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_{2+\delta}$ Cathode for Li-ion battery. *Journal of Inorganic Materials*, 2006, **21**(2): 397–402.
- [10] HAN C J, YOON J H, CHO W I, *et al.* Electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ prepared by a Sol-Gel method. *J. Power Sources*, 2004, **136**: 132–138.
- [11] KE HUA, XU XUE-QIN, WANG WEN, *et al.* Behaviors of crystallization and nanograin growth in SBT by a Sol-Gel process. *Journal of Inorganic Materials*, 2005, **20**(2): 373–378.
- [12] KIM Y, KIM D. Synthesis of high-density nickel cobalt aluminum hydroxide by continuous precipitation method. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, **4**: 586–589.
- [13] HAYNES W M. Handbook of Chemistry & Physics. 95th Edition. U.S: Taylor and Francis Group, LLC., 2014: online.
- [14] CHEN HONG-HAO. Doped Research of Layered Lithium Nickel Cobalt Oxide Cathode Material for Lithium-ion Battery. WuHan: Wuhan University, 2005.
- [15] ZHENG S J, HUANG R, MAKIMURA Y, *et al.* Microstructural changes in $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ positive electrode material during the first cycle. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, **158**(4): A357–A362.
- [16] YOON W S, BALASUBRAMANIAN M, YANG X Q, *et al.* Time-resolved XRD study on the thermal decomposition of $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode materials for Li-ion batteries. *Electrochem. Solid St.*, 2000, **8**(2): A863–A865.
- [17] XIA SHU-BIAO, ZHANG YING-JIE, DONG PENG, *et al.* Synthesis and properties of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode material for Li-ion batteries by solid-state method. *Materials Science & Technology*, 2014, **22**(3): 124–128.
- [18] MAKIMURA Y, ZHENG S J, IKUHARA Y, *et al.* Microstructural observation of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ after charge and discharge by scanning transmission electron microscopy. *J. Electrochem. Soc.*, 2012, **159** (7): A1070–A1073.
- [19] ZENG Y P, WANG C F, ZHANG X B, *et al.* Solvation structure and dynamics of Li^+ ion in liquid water, methanol, and ethanol: a comparison study. *Chemical Physics*, 2014, **433**: 89–97.
- [20] KUMAR A, HUANG N, STAEDLER T, *et al.* Mechanical characterization of aluminum doped zinc oxide (Al: ZnO) nanorods prepared by Sol–Gel method. *Appl. Surf. Sci.*, 2013, **265**: 758–763.
- [21] WU Y Q, CHEN X Y, JI P T, *et al.* Sol–gel approach for controllable synthesis and electrochemical properties of NiCo_2O_4 crystals as electrode materials for application in supercapacitors. *Electrochim. Acta*, 2011, **56**: 7517–7522.
- [22] SAITOA Y, SHIKANOB M, KOBAYASHI H. State of charge (SOC) dependence of lithium carbonate on $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ electrode for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2011, **196**: 6889–6892.