

基于基团贡献法估算锂离子动力电池正极材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 的 $\Delta H_{f,298}^\theta$ 和 $\Delta G_{f,298}^\theta$

杨利新¹, 王大辉¹, 陈怀敬^{1,2}, 张晓东¹, 俞越山¹, 许立¹

(1. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

(2. 兰州理工大学 理学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 基于基团贡献法对锂离子动力电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的 $\Delta H_{f,298}^\theta$ 和 $\Delta G_{f,298}^\theta$ 进行估算。首先采用基团贡献法对 56 种固体无机化合物的 $\Delta H_{f,298}^\theta$ 和 $\Delta G_{f,298}^\theta$ 进行估算, 估算值与文献值相比, 相对误差绝对值都在 4% 之内。基于基团贡献法首次构建了估算锂离子动力电池正极材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 的 $\Delta H_{f,298}^\theta$ 和 $\Delta G_{f,298}^\theta$ 的数学模型, 结合 XPS 实验数据分析结果, 对 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料的 $\Delta H_{f,298}^\theta$ 和 $\Delta G_{f,298}^\theta$ 进行估算, 对应正极材料的 $\Delta H_{f,298}^\theta$ 和 $\Delta G_{f,298}^\theta$ 估算值分别为 -705.39, -703.90, -695.67, -705.17 kJ mol^{-1} 和 -647.98, -640.04, -631.10, -642.41 kJ mol^{-1} 。

关键词: $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$; 基团贡献法; 数学模型; $\Delta H_{f,298}^\theta$; $\Delta G_{f,298}^\theta$

中图分类号: O611

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)01-0161-08

镍钴锰酸锂 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2(x+y+z=1, 0<x, y, z<1)$ 三元正极材料(简称三元材料)通过 Ni-Co-Mn 的协同作用, 结合了 LiCoO_2 循环性能良好, LiNiO_2 比容量高和 LiMnO_2 安全性高和成本低等优势, 被认为是开发 EV、HEV 等车用动力锂离子电池正极材料市场最具竞争潜力的材料体系之一^[1-4]。通过调节 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 三元材料中 Ni、Co 和 Mn 3 种元素比例, 该材料显示出不同的性能, 据此衍生出多种成分和含量不同的三元正极材料。目前市场上销售的三元材料以 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM 111 型) 和 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM 523 型) 为主, 前者循环稳定性和安全性良好, 后者容量较高。此外还有 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM 811 型)、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM 622 型)、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ (NCM 424 型)、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM 433 型) 和 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM 442 型) 三元材料等^[5-7]。 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 不同组成成分和含量的新材料的开发依赖于它的结构^[8]、热力学性质^[9,10]与电化学性能^[11]之间的内在关系。在锂离子电池动力电池正极材料研究领域, 人们对 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 等材料结构、电化学性能已经有了比较深入的了解^[12], 但是关于这些三元材料的热力

学性质方面的研究成果却很少报道。对 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 材料热力学性质的认识不足, 限制了 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 新材料的开发与利用, 从长远考虑, 研究 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 三元材料的热力学性质对于合成 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 新材料、废旧 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 材料回收再利用过程的理论计算有重要的指导意义^[13,14]。

热力学性质一般分为可直接测量和不可直接测量两类^[15]。在测量物质的热力学数据时, 仅用量热法不可直接测量 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 的热力学能(U)、熵(S)、亥姆霍兹自由能(A)和吉布斯自由能(G)等热力学数据^[16]。除此之外, 直接测量物性数据的实验对待测物质的纯度要求极高, 对仪器选择和校准也相当严格, 实验获得物性数据的成本不菲。当有些物质物理化学性质不稳定时, 其热力学数据很难用实验方法测定。随着化学工业领域的发展, 化合物的数量每年以 15 万种的速度快速增长^[17], 现有的实测数据已无法满足化工设计的需求。当实验法无法采用, 又需要用到其物性数据时, 估算的方法就显得尤其重要。郭培民等^[18-20]提出了估算二元复合氧化物标准生成焓的双参数模型, 分为线性双参数模型和对数双参数模型 2 种, 还有钱红亮等^[21-23]从二元复合氧化物得出简单氧化物特征参数, 用来推测三元复合氧化物的标准生成焓,

收稿日期: 2019-01-22

基金项目: 国家自然科学基金(51864032); 沈阳材料科学国家(联合)实验室-有色金属加工与再利用国家重点实验室联合基金 (18LHZD002)

作者简介: 杨利新, 男, 1993 年生, 硕士生, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2973563, E-mail: 2650340927@qq.com

取得了令人满意的结果。这些方法比较适合于二元复合氧化物和三元复合氧化物热力学性质的估算，但难以估算三元以上多元复合氧化物的相关数据，且很多计算方法采用了带参数的计算公式，参数较多，计算比较繁琐，许多物质或粒子的参数也没有给出，获得这些物质或粒子的参数也比较困难，以上不足使得这些计算方法带有局限性。基团贡献法较早应用于估算有机物的基础物性。Thin等人^[24]采用叠加基团贡献法估算碳氢化合物的热力学数据，其形式如式(1)和(2)所示：

$$\Delta H_{f,298}^0 = \sum_j n_j \Delta H_j \quad (1)$$

$$\Delta G_{f,298}^0 = \sum_j n_j \Delta G_j \quad (2)$$

Cardozo^[25]曾用类似的基团贡献法估算气态、液态和固态有机化合物的燃烧热和生成热。Benson等人^[26]用同样的概念详细叙述了用于估算有机物性质的基团贡献法。Mostafa^[27]在估算有机物蒸气以及液体的方法中，找到了适于开发固体无机化合物基团贡献法的途径，用于估算固体无机化合物的 $\Delta H_{f,298}^0$ 和 $\Delta G_{f,298}^0$ 。Vieillard^[28]提出一种从无水盐标准摩尔生成热计算盐类标准摩尔生成热的经验关系式，J. Li^[29,30]提出了关联和估算水合硼酸盐的热力学模型，Hisham^[31-33]总结了一系列关联无机化合物标准摩尔生成热之间的经验关系式。

Mostafa等^[27]提出固体无机化合物的热力学性质由组成该化合物的阳离子、阴离子和配位体(如结晶水)的热力学组贡献值加和而成，并对 938 种固体无机化合物的 $\Delta H_{f,298}^0$ 和 687 种固体无机化合物的 $\Delta G_{f,298}^0$ 进行多重线性回归分析(84%数据由国际纯应用化学联合会(IUPAC)审查后出版)，得到了 136 种阳离子、23 种阴离子和 5 种配位体分子的基团贡献值，并采用参数标准差对每个基团贡献值的相对误差进行了估算。在目前估算热力学数据的各类方法中，基团贡献法适用范围广，可靠性和精确度都比较高^[34-37]。对于 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 三元材料，本研究基于基团贡献法首次构建了估算 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 三元材料的 $\Delta H_{f,298}^0$ 和 $\Delta G_{f,298}^0$ 的数学模型，结合 XPS 数据分析结果，估算了 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 三元材料的 $\Delta H_{f,298}^0$ 和 $\Delta G_{f,298}^0$ 。

1 估算方法

基团贡献法估算物质物性数据成功与否与基团参数与物性关联的数学模型是否有物理基础，拟合基团参数所选取的实验数据是否准确可靠以及基团划分方法是否适当有关。表 1 给出了 Li^+ 、 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Co^{2+} 、

Co^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 、 O^{2-} 和 H_2O 等阳离子、阴离子及配体分子的基团贡献值^[27]。用基团贡献法估算 CaAl_2O_4 的 $\Delta H_{f,298}^0$ 和 $\Delta G_{f,298}^0$ 的过程为：(1) 给出固体无机化合物的分子式；(2) 将该分子式分解成由表 1 所给出的阳离子、阴离子或配体分子结构基团，各基团的贡献值乘以该基团在分子式中的分布数，计算出每一种基团的贡献值；(3) 给出估算固体无机化合物的 $\Delta H_{f,298}^0$ 和 $\Delta G_{f,298}^0$ 的数学模型。估算过程和估算结果列于表 2。

利用基团贡献法估算 CaAl_2O_4 的 $\Delta H_{f,298}^0$ 和 $\Delta G_{f,298}^0$ 的数学模型为：

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{CaAl}_2\text{O}_4) = \Delta H_{f,298}^0(\text{Ca}^{2+}) + 2\Delta H_{f,298}^0(\text{Al}^{3+}) + 4\Delta H_{f,298}^0(\text{O}^{2-}) \quad (3)$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{CaAl}_2\text{O}_4) = \Delta G_{f,298}^0(\text{Ca}^{2+}) + 2\Delta G_{f,298}^0(\text{Al}^{3+}) + 4\Delta G_{f,298}^0(\text{O}^{2-}) \quad (4)$$

上式中，系数 1、2、4 分别是 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 O^{2-} 在 CaAl_2O_4 分子式中的分布数。

由表 2 可知， CaAl_2O_4 的 $\Delta H_{f,298}^0$ 和 $\Delta G_{f,298}^0$ 的估算值分别是 $-2321.73 \text{ kJ mol}^{-1}$ 和 $-2191.80 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，与文献[38]所给数值 $-2326.30 \text{ kJ mol}^{-1}$ 和 $-2208.32 \text{ kJ mol}^{-1}$ 进行比较，估算值的相对误差分别是 -0.20% ， -0.77% 。

为了确定基团贡献法估算固体无机化合物的可靠程度和适用范围，基于基团贡献法对 56 种固体无机化合物的 $\Delta H_{f,298}^0$ 和 $\Delta G_{f,298}^0$ 进行估算，结果如表 3 所示。估算的 $\Delta H_{f,298}^0$ 与文献[38]相比，相对误差绝对值都在 4%之内，其中相对误差绝对值小于 2%的固体无机化合物有 43 种；估算的 $\Delta G_{f,298}^0$ 与文献[38]相比，相对误差绝对值都在 4%之内，其中相对误差绝对值小于 2%的固体无机化合物有 42 种，结果表明，基团贡献法估算固体无机化合物 $\Delta H_{f,298}^0$ 和 $\Delta G_{f,298}^0$ 的基团参数与物性关联的数学模型正确，拟合基团参数所选取的实验数据准确可靠，基团划分方法适当。

2 结果与讨论

2.1 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 的 $\Delta H_{f,298}^0$ 和 $\Delta G_{f,298}^0$ 估算的数学模型

在 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 三元材料中，Li 元素是 +1 价，O 元素是 -2 价，但 Ni、Co、Mn 元素价态是不唯一的^[39]，Ni 元素是由 +2 和 +3 价组成^[40-42]，Co 元素是由 +3 和 +2 价组成^[43,44]，Mn 元素则是以 +4 价为主^[45-47]。Ni、Co 和 Mn 元素中不同价态离子的含量对 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 三元材料的 $\Delta H_{f,298}^0$ 和 $\Delta G_{f,298}^0$ 的估算会有很大影响。

利用 XPS(赛默飞世尔科技公司 ESCALAB 250Xi) 对三元材料 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、

表 1 固体无机化合物基团贡献值: 阳离子、阴离子和配体分子

Table 1 Solid inorganic compound groups: cationic, anionic and ligand molecule groups

Group	No. of occurrences for ΔH_j	$\Delta H_j/\text{kJ mol}^{-1}$	$S_{\Delta j}$ for ΔH_j	No. of occurrences for ΔG_j	$\Delta G_j/\text{kJ mol}^{-1}$	$S_{\Delta j}$ for ΔG_j
Cations						
Al^{3+}	129	-553.115	12.713	118	-420.023	23.951
B^{3+}	50	-392.895	13.015	49	-273.681	24.327
Be^{2+}	23	-402.267	13.713	15	-297.827	19.827
Ca^{2+}	131	-520.898	14.734	124	-432.414	16.222
Co^{2+}	23	-76.275	30.537	3	4.128	35.818
Co^{3+}	1	-37.950		1	94.826	
Cr^{3+}	15	-290.075	27.492	15	-168.532	25.868
Fe^{2+}	40	-126.475	13.177	22	-43.568	19.883
Fe^{3+}	30	-122.815	14.811	22	-8.638	25.237
Hf^{4+}	1	-769.852		1	-606.500	
Li^+	42	-292.950	8.187	29	-250.254	11.449
Mg^{2+}	116	-461.804	9.478	72	-372.414	16.624
Mn^{2+}	16	-250.029	14.052	13	-167.203	19.858
Mn^{3+}	1	-167.921		1	-100.187	
Mn^{4+}	1	-85.813		1	66.580	
Mo^{6+}	38	-234.996	25.436	82	-17.811	47.790
NH_4^+	8	-164.486	16.381	5	-53.199	20.031
Ni^{2+}	20	-91.381	14.364	14	0.357	20.625
Ni^{3+}	2	-20.042	31.141	1	149.483	
P^{5+}	4	-481.148	29.622	4	-285.069	44.693
Si^{4+}	174	-575.556	16.706	159	-411.036	32.072
Ti^{4+}	15	-571.358	22.030	17	-408.836	34.023
V^{5+}	32	-369.937	22.053	33	-162.620	40.397
W^{6+}	40	-367.612	26.321	40	-131.422	48.219
Zn^{2+}	33	-191.646	11.753	32	-91.944	17.855
Anions						
CO_3^{2-}	26	-616.496	14.214	28	-635.990	19.167
F^-	291	-310.918	4.638	168	-326.667	8.264
NO_3^-	97	-175.710	6.206	40	-126.405	10.288
O^{2-}	1946	-173.650	8.264	1725	-229.836	15.876
PO_4^{3-}	22	-1197.521	16.826	20	-1206.614	26.773
SO_4^{2-}	121	-814.755	9.861	91	-795.046	16.975
Ligand molecule						
H_2O	718	-298.933	1.133	394	-244.317	1.470

Note: from left to right in turn as follows: the group being estimated, the number of occurrences of that group in the regression for $\Delta H_{f,298}^0$, ΔH_j for the contribution of that group to the $\Delta H_{f,298}^0$, $S_{\Delta j}$ for the relative errors of the estimate of that group for the ΔH_j , the number of occurrences of that group in the regression for $\Delta G_{f,298}^0$, ΔG_j for the contribution of that group to the $\Delta G_{f,298}^0$, and $S_{\Delta j}$ for the relative errors of the estimate of that group for the ΔG_j

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (深圳市科晶智达科技有限公司, 分析纯) 中的 Ni、Co、Mn 元素价键和比例进行表征, 并利用 XPS PEAK 分峰软件对 Ni、Co 和 Mn 元素的 XPS 图谱进行拟合分析。图 1~4 分别是 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 三元材料 Ni、Co 和 Mn 元素的 XPS 图谱。对 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 三元材料, 图 1a 为 Ni 2p 的 XPS 图谱, 在结合能 855.40 eV 处有强峰并且在 873.10 eV 处有 1 个明显的卫星峰。对 Ni 2p_{3/2} 进行单峰拟合, 拟合曲线和测量曲线之间出现较大偏差, 说明材料中 Ni 元素以混合价态的形式存在。经拟

合, 将 Ni 2p_{3/2} 分成 2 个峰, 其峰的位置分别为 854.90 和 856.00 eV, 与实验报道的 Ni²⁺ 和 Ni³⁺ 的结合能相近^[48,49], 表明该材料中的 Ni 元素由 +2 价和 +3 价组成, 由拟合结果可知, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 三元材料中,

表 2 CaAl_2O_4 的 $\Delta H_{f,298}^0$ 和 $\Delta G_{f,298}^0$ 的估算Table 2 Estimation of $\Delta H_{f,298}^0$ and $\Delta G_{f,298}^0$ for CaAl_2O_4 (kJ mol^{-1})

Step no.	$\Delta H_{f,298}^0$	$\Delta G_{f,298}^0$
1	CaAl_2O_4	
2	$(\text{Ca}^{2+}) = (-520.898)$	$(\text{Ca}^{2+}) = (-432.414)$
	$2(\text{Al}^{3+}) = 2(-553.115)$	$2(\text{Al}^{3+}) = 2(-420.023)$
	$4(\text{O}^{2-}) = 4(-173.650)$	$4(\text{O}^{2-}) = 4(-229.836)$
3	-2321.73	-2191.80

表 3 估算值与文献值比较: 基团贡献法估算固体无机化合物 $\Delta H_{f,298}^0$ 和 $\Delta G_{f,298}^0$ 与相应文献[38]比较以及估算的相对误差Table 3 Comparisons of estimated values with literature: comparisons of $\Delta H_{f,298}^0$ and $\Delta G_{f,298}^0$ by the group contribution method with the corresponding literature[38] values and the percent errors (Err%) for selected solid inorganic compounds

Compound	$\Delta H_{f,298}^0$ Literature/ kJ mol ⁻¹	$\Delta H_{f,298}^0$ Predicted/ kJ mol ⁻¹	Err/%	$\Delta G_{f,298}^0$ Literature/ kJ mol ⁻¹	$\Delta G_{f,298}^0$ Predicted/ kJ mol ⁻¹	Err/%
CaAl ₂ O ₄	-2326.30	-2321.73	-0.20	-2208.32	-2191.80	-0.77
CaAl ₄ O ₇	-4025.80	-3948.91	-1.91	-3818.70	-3721.36	-2.55
Ca ₃ Al ₂ O ₆	-3587.80	-3710.82	+3.43	-3411.79	-3516.30	+3.60
CaB ₂ O ₄	-2030.90	-2001.29	-1.41	-1924.10	-1899.12	-1.30
CaB ₄ O ₇	-3360.30	-3308.03	-1.55	-3167.10	-3136.02	-0.98
CaHfO ₃	-1811.70	-1811.70	0.00	-1728.42	-1728.42	0.00
Ca ₂ P ₂ O ₇	-3338.80	-3219.84	-3.56	-3132.10	-3043.87	-2.82
CaSiO ₃	-1634.90	-1617.40	-1.07	-1549.70	-1532.98	-1.08
Ca ₂ SiO ₄	-2307.50	-2311.95	+0.19	-2192.80	-2195.26	+0.11
Ca ₃ SiO ₅	-2929.20	-3006.50	+2.57	-2784.00	-2857.46	+2.64
CaV ₂ O ₆	-2329.30	-2302.67	-1.14	-2169.70	-2136.70	-1.52
CaWO ₄	-1645.15	-1583.11	-3.77	-1538.50	-1483.21	-3.59
CoSO ₄	-888.30	-891.03	+0.31	-782.40	-795.05	+1.62
CoSO ₄ ·7H ₂ O	-2979.93	-2983.56	+0.12	-2473.83	-2505.27	+1.25
FeCO ₃	-740.60	-742.97	+0.32	-666.70	-679.56	+1.93
FeCr ₂ O ₄	-1446.00	-1401.23	-3.10	-1343.90	-1299.98	-3.27
FeMoO ₄	-1075.00	-1056.07	-1.76	-975.00	-980.72	+0.59
Fe ₂ SiO ₄	-1479.90	-1523.11	+2.98	-1379.00	-1373.95	-0.37
FeSO ₄	-928.40	-941.23	+1.38	-820.80	-838.61	+2.17
FeWO ₄	-1155.00	-1188.69	+2.92	-1054.00	-1094.33	+3.83
Li ₃ AlF ₆	-3317.00	-3297.47	-0.59	-3152.00	-3207.20	+1.75
LiAlO ₂	-1188.70	-1193.37	+0.39	-1126.30	-1129.95	+0.32
LiBeF ₃	-1651.80	-1627.97	-1.44	-1576.30	-1528.08	-3.06
Li ₂ BeF ₄	-2274.00	-2231.84	-1.85	-2171.00	-2105.00	-3.04
LiBO ₂	-1032.20	-1033.15	+0.09	-976.10	-983.61	+0.77
Li ₂ B ₄ O ₇	-3362.00	-3373.03	+0.33	-3170.00	-3204.08	+1.08
Li ₂ CO ₃	-1215.90	-1202.40	-1.11	-1132.12	-1136.50	+0.39
Li ₂ SiO ₃	-1648.10	-1682.41	+2.08	-1557.20	-1601.05	+2.82
Li ₂ Si ₂ O ₅	-2561.00	-2605.26	+1.73	-2417.00	-2471.76	+2.27
Li ₂ SO ₄	-1436.40	-1400.66	-2.48	-1321.70	-1295.55	-1.98
Li ₂ TiO ₃	-1670.70	-1678.21	+0.50	-1579.80	-1598.85	+1.21
MgAl ₂ O ₄	-2310.40	-2262.63	-2.07	-2175.01	-2131.80	-1.99
MgCO ₃	-1095.80	-1078.30	-1.60	-1012.10	-1008.40	-0.37
MgFe ₂ O ₄	-1427.70	-1402.03	-1.80	-1316.40	-1309.03	-0.56
MgMoO ₄	-1400.10	-1391.40	-0.62	-1295.80	-1309.57	+1.06
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	-2613.30	-2606.82	-0.25	-2080.70	-2091.12	+0.50
Mg ₃ (PO ₄) ₂	-3780.70	-3780.45	0.00	-3538.80	-3530.47	-0.24
MgSiO ₃	-1548.90	-1558.31	+0.61	-1462.00	-1472.96	+0.75
Mg ₂ SiO ₄	-2174.00	-2193.76	+0.91	-2055.10	-2075.21	+0.98
MgSO ₄	-1284.90	-1276.56	-0.65	-1170.60	-1167.46	-0.27
MgSO ₄ ·H ₂ O	-1602.10	-1575.49	-1.67	-1428.80	-1411.78	-1.19
MgSO ₄ ·6H ₂ O	-3085.40	-3070.16	-0.49	-2630.80	-2633.36	+0.10
MgSO ₄ ·7H ₂ O	-3388.71	-3369.09	-0.58	-2871.90	-2877.68	+0.20
MgTiO ₃	-1497.60	-1554.11	+3.77	-1420.10	-1470.76	+3.57
MgTi ₂ O ₅	-2509.00	-2472.77	-1.44	-2369.00	-2339.26	-1.20
Mg ₂ TiO ₄	-2164.00	-2189.57	+1.18	-2048.00	-2073.01	+1.22
MgV ₂ O ₆	-2200.50	-2243.59	+1.96	-2038.40	-2076.67	+1.88
Mg ₂ V ₂ O ₇	-2835.90	-2879.03	+1.52	-2645.29	-2678.92	+1.27
MgWO ₄	-1516.00	-1524.01	+0.53	-1404.00	-1423.18	+1.37
MnCO ₃	-894.10	-866.53	-3.08	-816.70	-803.19	-1.65
MnSiO ₃	-1320.90	-1346.77	+1.96	-1240.60	-1267.75	+2.19
MnSO ₄	-1065.30	-1064.78	-0.05	-957.42	-962.25	+0.50
NiSO ₄ ·7H ₂ O	-2976.30	-2965.43	-0.37	-2462.20	-2470.02	+0.32
ZnCO ₃	-812.78	-808.14	-0.57	-731.57	-727.93	-0.50
Zn ₂ SiO ₄	-1636.70	-1653.45	+1.02	-1523.20	-1514.27	-0.59
ZnSO ₄	-982.84	-1006.40	+2.40	-871.50	-886.99	+1.78

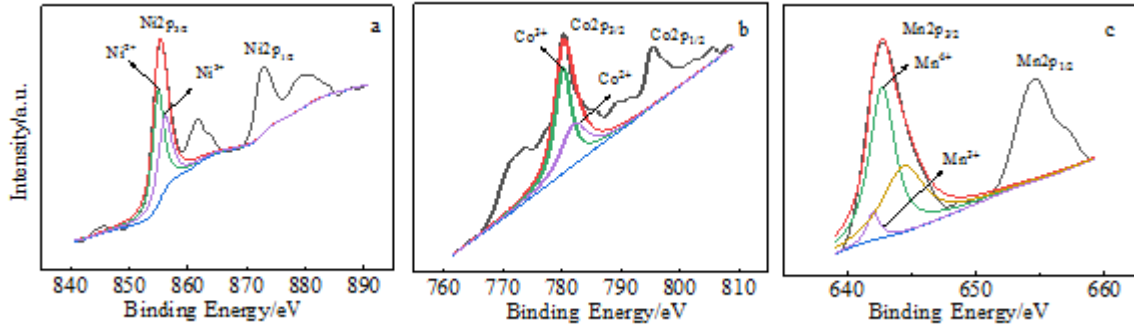


图 1 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 样品 Ni 2p、Co 2p 和 Mn 2p 的 XPS 图谱

Fig.1 XPS spectra of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$: (a) Ni 2p, (b) Co 2p, and (c) Mn 2p

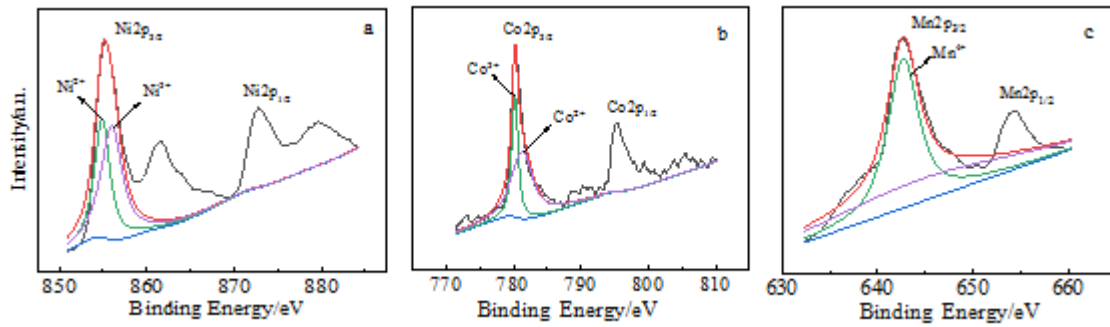


图 2 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 样品 Ni 2p、Co 2p 和 Mn 2p 的 XPS 图谱

Fig.2 XPS spectra of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$: (a) Ni 2p, (b) Co 2p, and (c) Mn 2p

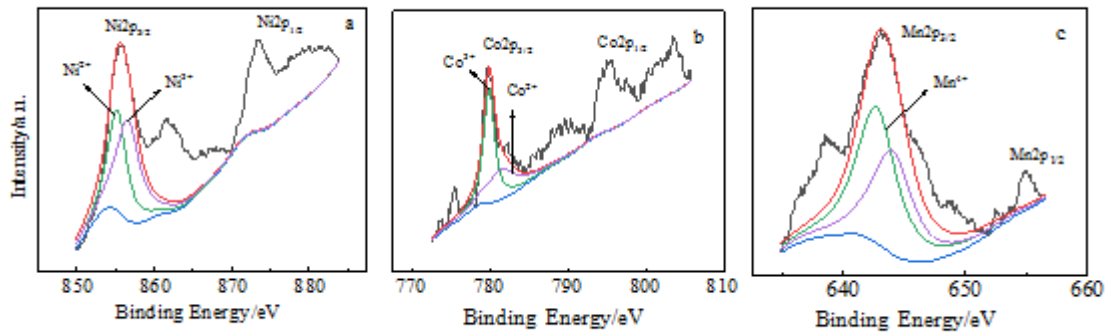


图 3 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 样品 Ni 2p、Co 2p 和 Mn 2p 的 XPS 图谱

Fig.3 XPS spectra of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$: (a) Ni 2p, (b) Co 2p, and (c) Mn 2p

Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 占 Ni 元素含量分别为 56.30%、43.70%。图 1b 是 Co 2p 的 XPS 图谱，对 Co $2p_{3/2}$ 的光电子峰进行分峰拟合，其峰的位置分别为 780.20 和 782.00 eV 与 Co^{3+} 和 Co^{2+} 电子结合能数据接近^[50,51]，表明该材料 Co 元素由 +3 价和 +2 价组成，由拟合结果可知样品中 Co^{3+} 、 Co^{2+} 占 Co 元素的含量分别为 61.90%、38.10%。图 1c 是 Mn 2p 的 XPS 图谱，对 Mn $2p_{3/2}$ 的光电子峰进行分峰

拟合，其峰的位置分别为 642.00 和 642.70 eV 与 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 电子结合能数据接近^[52]，该样品中 Mn^{4+} 、 Mn^{3+} 占 Mn 元素含量分别为 91.80%、8.20%。 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 三元材料样品表面的 Ni、Co、Mn 元素的价态分数见表 4。

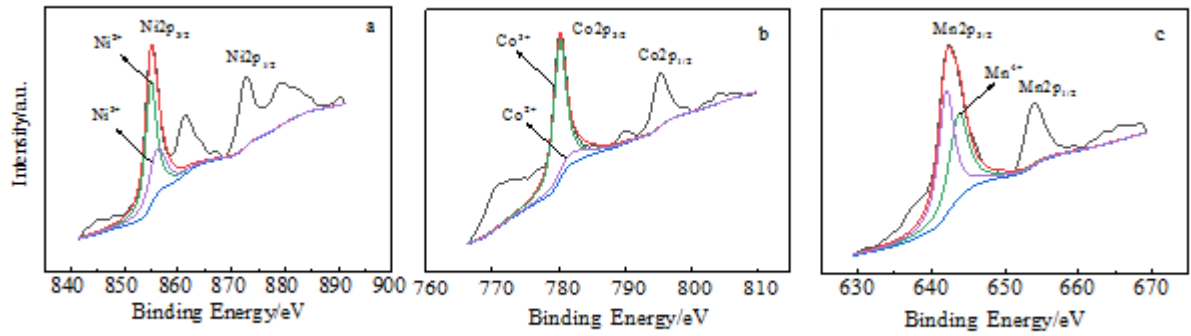


图 4 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 样品 Ni 2p、Co 2p 和 Mn 2p 的 XPS 图谱

Fig.4 XPS spectra of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂: (a) Ni 2p, (b) Co 2p, and (c) Mn 2p

表 4 由 LiNi_xCo_yMn_zO₂ 样品的 XPS 数据拟合得到 Ni、Co 和 Mn 元素的价态分数

Table 4 Cation distribution of the Ni, Co and Mn obtained from XPS fitting of the samples (%)

Sample	Ni ²⁺	Ni ³⁺	Co ²⁺	Co ³⁺	Mn ³⁺	Mn ⁴⁺
LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂	56.30	43.70	38.10	61.90	8.20	91.80
LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	43.00	57.00	64.70	35.30	0	100
LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	44.60	55.40	40.70	59.30	0	100
LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	62.35	37.65	16.93	83.07	0	100

对 LiNi_xCo_yMn_zO₂ 三元材料, 假设 Ni²⁺ 占 Ni 元素的分数是 *a*, Ni³⁺ 占 Ni 元素的分数是 (1-*a*), Co²⁺ 和 Co³⁺ 占 Co 元素的含量分别是 *b* 和 (1-*b*), Mn³⁺ 和 Mn⁴⁺ 占 Mn 元素的含量分别是 *c* 和 (1-*c*)。

利用基团贡献法估算 LiNi_xCo_yMn_zO₂ 三元材料 $\Delta H_{f,298}^0$ 和 $\Delta G_{f,298}^0$ 的数学模型为:

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2) = \Delta H_{f,298}^0(\text{Li}^+) + ax\Delta H_{f,298}^0(\text{Ni}^{2+}) + (1-a)x\Delta H_{f,298}^0(\text{Ni}^{3+}) + by\Delta H_{f,298}^0(\text{Co}^{2+}) + (1-b)y\Delta H_{f,298}^0(\text{Co}^{3+}) + cz\Delta H_{f,298}^0(\text{Mn}^{3+}) + (1-c)z\Delta H_{f,298}^0(\text{Mn}^{4+}) + 2\Delta H_{f,298}^0(\text{O}^{2-}) \quad (5)$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2) = \Delta G_{f,298}^0(\text{Li}^+) + ax\Delta G_{f,298}^0(\text{Ni}^{2+}) + (1-a)x\Delta G_{f,298}^0(\text{Ni}^{3+}) + by\Delta G_{f,298}^0(\text{Co}^{2+}) + (1-b)y\Delta G_{f,298}^0(\text{Co}^{3+}) + cz\Delta G_{f,298}^0(\text{Mn}^{3+}) + (1-c)z\Delta G_{f,298}^0(\text{Mn}^{4+}) + 2\Delta G_{f,298}^0(\text{O}^{2-}) \quad (6)$$

利用基团贡献法估算 LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂、LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂、LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂、LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂、LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O₂、LiNi_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3}O₂、LiNi_{0.4}Co_{0.4}Mn_{0.2}O₂ 三元材料 $\Delta H_{f,298}^0$ 和 $\Delta G_{f,298}^0$ 的数学模型如下:

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2) = -677.028 - 42.803a - 7.665b - 16.422c \quad (7)$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2) = -587.955 - 89.476a - 18.139b - 33.354c \quad (8)$$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2) = -683.605 - 35.670a - 7.665b - 24.633c \quad (9)$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2) = -596.246 - 74.563a - 18.139b - 50.030c \quad (10)$$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2) = -668.660 - 57.071a - 3.833b - 8.211c \quad (11)$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2) = -574.199 - 119.301a - 9.070b - 16.677c \quad (12)$$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2) = -688.185 - 23.780a - 12.775b - 27.370c \quad (13)$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2) = -606.296 - 49.709a - 30.233b - 55.589c \quad (14)$$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2) = -690.182 - 28.536a - 7.665b - 32.843c \quad (15)$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2) = -604.536 - 59.650a - 18.139b - 66.707c \quad (16)$$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2) = -680.609 - 28.536a - 15.330b - 16.422c \quad (17)$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2) = -598.887 - 59.650a - 36.279b - 33.354c \quad (18)$$

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2) = -685.395 - 28.536a - 11.498b - 24.633c \quad (19)$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2) = -601.711 - 59.650a - 27.209b - 50.030c \quad (20)$$

2.2 估算结果

将表4所得数据代入 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 三元材料的 $\Delta H_{f,298}^0$ 和 $\Delta G_{f,298}^0$ 的数学模型, 估算结果见表5所示。 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 三元材料的 $\Delta H_{f,298}^0$ 和 $\Delta G_{f,298}^0$ 估算值分别是-705.39, -703.90, -695.67, -705.17 kJ mol⁻¹和-647.98, -640.04, -631.10, -642.41 kJ mol⁻¹。

表5 三元材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 的 $\Delta H_{f,298}^0$ 和 $\Delta G_{f,298}^0$ 的估算结果

Table 5 Calculation results of $\Delta H_{f,298}^0$ and $\Delta G_{f,298}^0$ for $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (kJ mol⁻¹)

Sample	$\Delta H_{f,298}^0$	$\Delta G_{f,298}^0$
$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	-705.39	-647.98
$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	-703.90	-640.04
$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	-695.67	-631.10
$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	-705.17	-642.41

3 结 论

1) 采用基团贡献法对 56 种固体无机化合物的 $\Delta H_{f,298}^0$ 和 $\Delta G_{f,298}^0$ 进行估算, 估算的 $\Delta H_{f,298}^0$ 和 $\Delta G_{f,298}^0$ 与文献值相比, 相对误差绝对值都在 4% 之内。

2) $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 三元材料的 $\Delta H_{f,298}^0$ 和 $\Delta G_{f,298}^0$ 由 Li^+ 、 O^{2-} 、 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的热力学基团贡献值加和而成。

3) 基于基团贡献法提出了关联和估算 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 三元材料 $\Delta H_{f,298}^0$ 和 $\Delta G_{f,298}^0$ 的数学模型:

$$\Delta H_{f,298}^0(\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2) = \Delta H_{f,298}^0(\text{Li}^+) + ax\Delta H_{f,298}^0(\text{Ni}^{2+}) + (1-a)x\Delta H_{f,298}^0(\text{Ni}^{3+}) + by\Delta H_{f,298}^0(\text{Co}^{2+}) + (1-b)y\Delta H_{f,298}^0(\text{Co}^{3+}) + cz\Delta H_{f,298}^0(\text{Mn}^{3+}) + (1-c)z\Delta H_{f,298}^0(\text{Mn}^{4+}) + 2\Delta H_{f,298}^0(\text{O}^{2-})$$

$$\Delta G_{f,298}^0(\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2) = \Delta G_{f,298}^0(\text{Li}^+) + ax\Delta G_{f,298}^0(\text{Ni}^{2+}) + (1-a)x\Delta G_{f,298}^0(\text{Ni}^{3+}) + by\Delta G_{f,298}^0(\text{Co}^{2+}) + (1-b)y\Delta G_{f,298}^0(\text{Co}^{3+}) + cz\Delta G_{f,298}^0(\text{Mn}^{3+}) + (1-c)z\Delta G_{f,298}^0(\text{Mn}^{4+}) + 2\Delta G_{f,298}^0(\text{O}^{2-})$$

4) $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 三元材料的 $\Delta H_{f,298}^0$ 和 $\Delta G_{f,298}^0$ 估算值分别是-705.39, -703.90, -695.67, -705.17 kJ mol⁻¹ 和 -647.98, -640.04, -631.10, -642.41 kJ mol⁻¹。

参考文献 References

[1] Fergus J W. *Journal of Power Sources*[J], 2010, 195(4): 939
 [2] Noh H J, Youn S, Yoon C S et al. *Journal of Power Sources*[J], 2013, 233: 121
 [3] Liu Ling(刘 伶), Zhang Naiqing(张乃庆), Sun Kening(孙克

宁) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(5): 936

- [4] Gong Rong(龚 蓉), Chen Hongyu(陈红雨). *Chinese Battery Industry*(电池工业)[J], 2014, 19(1): 47
 [5] Yu Huigen(俞会根), Wang Heng(王 恒), Sheng Jun(盛 军). *Chinese Journal of Power Sources*(电源技术)[J], 2014, 38(9): 1749
 [6] Hassoun J, Lee K S, Sun Y K et al. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2011, 133(9): 3139
 [7] Yang Yong(杨 勇). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(6): 1085
 [8] Maosheng C, Xixi W, Wenqiang C et al. *Small*[J], 2018, 14(29): 1
 [9] Chen Y, Wang L, Wang W et al. *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2017, 209: 110
 [10] Cao W, Wang W, Shi H et al. *Nano Research*[J], 2018, 11(3): 1437
 [11] Wang L, Wang W, Chen Y et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2018, 10(14): 11652
 [12] Fergus J W. *Journal of Power Sources*[J], 2010, 195(4): 939
 [13] Wang D, Hao W, Chen H et al. *Chemical Research in Chinese Universities*[J], 2016, 32(4): 674
 [14] Wang D, Zhang X, Chen H et al. *Minerals Engineering*[J], 2018, 126: 28
 [15] Sha Ou(沙 鸥), Zhao Mintao(赵敏涛), Zhai Jing(翟 静) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(11): 2060
 [16] Lan W, Tan Z, Meng S et al. *Journal of Nanoparticle Research*[J], 2001, 3(5-6): 483
 [17] Reid R C, Sherwood T K, Street R E. *Physics Today*[J], 1959, 12(4): 38
 [18] Guo Peimin(郭培民), Zhao Pei(赵 沛). *Journal of Iron and Steel Research*(钢铁研究学报)[J], 2007(5): 25, 33
 [19] Drouet C. *Journal of Chemical Thermodynamics*[J], 2015, 81: 143
 [20] Zhang Hengzhong(张衡中). *Nonferrous Metals Engineering* (有色金属工程)[J], 1994(1): 41
 [21] Qian Hongliang(钱红亮), Liuchang(刘畅), Ji Yuanhui(吉远辉) et al. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*(化工学报)[J], 2010, 61(3): 544
 [22] Lee L S, Sun S L, Lin C L. *Fluid Phase Equilibria*[J], 2008, 264(1): 45
 [23] Lin S T, Blanco M, Iii W A G. *Journal of Chemical Physics*[J], 2003, 119(22): 11792
 [24] Tinh T P, Duran J L, Ramalho R S. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design & Development*[J], 1971, 10(4): 576

- [25] Cardozo R L. *Aiche Journal*[J], 1986, 32(5): 844
- [26] Benson S W, Cruickshank F R, Golden D M *et al. Chemical Reviews*[J], 1969, 69(3): 279
- [27] Mostafa A T M G, Eakman J M, Yarbrow S L. *Guizhou Chemical Industry*[J], 1997, 34(12): 4577
- [28] Vieillard P, Tardy Y. *American Journal of Science*[J], 1988, 288(10): 997
- [29] Li J, Gao S, Xia S *et al. Journal of Chemical Thermodynamics*[J], 1997, 29(10): 1071
- [30] Li J, Gao S, Xia S *et al. Journal of Chemical Thermodynamics*[J], 1997, 29(4): 491
- [31] Hisham M W M, Benson S W. *The Journal of Physical Chemistry*[J], 1987, 91(13): 6107
- [32] Hisham M W M. *Journal of Chemical & Engineering Data*[J], 1987, 32(32): 243
- [33] Hisham M W M, Benson S W. *Journal of Physical Chemistry*[J], 1987, 91(23): 5998
- [34] Stefanis E, Panayiotou C. *International Journal of Thermophysics*[J], 2008, 29(2): 568.
- [35] Adeyemi I, Abu-Zahra M R M, Alnashef I M. *Journal of Molecular Liquids*[J], 2018, 256: 581
- [36] Vicente M S, Gottifredi J C. *Separation & Purification Technology*[J], 2001, 22(1-3): 671
- [37] Emmanuel Stefanis, Leonidas Constantinou A, Costas Panayiotou. *Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 2004, 43(19): 6253
- [38] Dean J A. Translated by Wei Junfa(魏俊发). *Handbooks of LAN-Shi Chemistry, Second Edition(兰氏化学手册)*[M]. Beijing: Science Press, 2003: 1238
- [39] Alburquenque D, Troncoso L, Marco J F *et al. Materials Letters*[J], 2018, 222: 168
- [40] Shaju K M, Subba Rao G V, Chowdari B V R. *Electrochimica Acta*[J], 2002, 48(2): 145
- [41] Han S, Xia Y, Wei Z *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2015, 3: 11 930
- [42] Yue P, Wang Z, Li X *et al. Electrochimica Acta*[J], 2013, 95: 112
- [43] Huang Z D, Liu X M, Oh S W *et al. Journal of Materials Chemistry*[J], 2011, 21(29): 10 777
- [44] Kim H, Kim M G, Jeong H Y *et al. Nano Letters*[J], 2015, 15(3): 2111
- [45] Hua W, Zhang J, Zheng Z *et al. Dalton Transactions*[J], 2014, 43(39): 14 824
- [46] Park J S, Roh K C, Lee J W *et al. Journal of Power Sources*[J], 2013, 230(10): 138
- [47] Qiu B, Wang J, Xia Y *et al. Journal of Power Sources*[J], 2014, 268(4): 517
- [48] Gan C, Hu X, Zhan H *et al. Solid State Ionics*[J], 2005, 176(7): 687
- [49] Li J, Wang L, Zhang Q *et al. Journal of Power Sources*[J], 2009, 189(1): 28
- [50] Liang L, Du K, Lu W *et al. Journal of Alloys & Compounds*[J], 2014, 613(2): 296
- [51] Huang Z D, Liu X M, Oh S W *et al. Journal of Materials Chemistry*[J], 2011, 21(29): 10 777
- [52] Kosova N V, Devyatkina E T, Kaichev V V. *Journal of Power Sources*[J], 2007, 174(2): 965

Estimation of $\Delta H_{f,298}^0$ and $\Delta G_{f,298}^0$ of $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ Cathode Material for Lithium Ion Power Battery Based on the Group Contribution Method

Yang Lixin¹, Wang Dahui¹, Chen Huaijing^{1,2}, Zhang Xiaodong¹, Yu Yueshan¹, Xu Li¹

(1. State Key Laboratory of Advance Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. College of Science, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The $\Delta H_{f,298}^0$ and $\Delta G_{f,298}^0$ of cathode materials $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ and $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for lithium ion power battery were estimated based on the group contribution method. The $\Delta H_{f,298}^0$ and $\Delta G_{f,298}^0$ of 56 solid inorganic compounds were first estimated by the group contribution method. The absolute values of the relative errors were within 4% compared with the literature values. Mathematical models for estimating $\Delta H_{f,298}^0$ and $\Delta G_{f,298}^0$ were constructed based on the group contribution method for estimating cathode material $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ for lithium ion power battery. By combining the XPS experimental data analyses, the values of the $\Delta H_{f,298}^0$ and $\Delta G_{f,298}^0$ of ternary materials $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ and $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ are estimated to be $-705.39 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $-703.90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $-695.67 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $-705.17 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, and $-647.98 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $-640.04 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $-631.10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $-642.41 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectively.

Key words: $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$; group contribution method; mathematical model; $\Delta H_{f,298}^0$; $\Delta G_{f,298}^0$

Corresponding author: Wang Dahui, Ph. D., Professor, Department of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2973563, E-mail: 2488806451@qq.com