

碳酸盐共沉淀法制备 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$ 中加料方式对产物性能的影响

杜 柯* 赵军峰 王伟刚 黄 霞 曹雁冰 胡国荣 彭忠东
(中南大学冶金科学与工程学院轻金属及工业电化学研究所,长沙 410083)

摘要: 采用碳酸钠和碳酸氢铵作为沉淀剂和络合剂,在水溶液中共沉淀 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Co^{2+} 以获得混合过渡金属元素的碳酸盐沉淀前驱体 $\text{Mn}_{0.675}\text{Ni}_{0.1625}\text{Co}_{0.1625}\text{CO}_3$, 并进一步合成高容量锂离子电池正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$ 。考察了 3 种不同加料方式对共沉淀前驱体的结构、形貌和元素比例的影响,以及对最终产物的结构、形貌和电化学性能的影响。

关键词: 锂离子电池; $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$; 正极材料; 共沉淀

中图分类号: O614.111; O614.7+11 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2012)01-0074-07

Effects from Feeding Ways during Preparing $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$ by Carbonate Co-precipitation Method

DU Ke* ZHAO Jun-Feng WANG Wei-Gang HUANG Xia
CAO Yan-Bing HU Guo-Rong PENG Zhong-Dong
(Institute of Light Metal and Industrial Electrochemistry, School of Metallurgical Science
and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The precursor of $\text{Mn}_{0.675}\text{Ni}_{0.1625}\text{Co}_{0.1625}\text{CO}_3$ has been synthesized by a carbonate co-precipitation method, which was used to prepare a high capacity cathode material $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ for lithium ion batteries. Three kinds of raw materials feeding ways during co-precipitation process were compared. The chemical and physical properties of the precursor and $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ have been systematically studied.

Key words: lithium ion batteries; $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$; cathode material; co-precipitation

近年来, $y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$ 型固溶体^[1-5]正极材料因其具有比容量高、价格低廉、循环稳定、对环境友好等优点吸引了国内外专家学者的深入研究^[6-11],被认为是一种很有发展前景的下一代锂离子电池正极材料。其中综合性能较佳的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$ 也即 $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, 首次放电比容量可高达 $250 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。同时,经过适当的包覆改性可使材料具有较好的循环稳定性^[12-13]。

$\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$ 目前制备方法主要有固

相法、溶胶凝胶法、共沉淀法等。其中共沉淀法可以克服普通固相法混合不均匀的缺点,使原料在原子水平上混合,从而得到微观分布均匀的材料,因此被认为是制备混合过渡金属元素材料较好的方法。传统 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$ 系列三元材料一般是先制备氢氧化物前驱体,再与 Li_2CO_3 或者 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等不同锂源混合热处理。但是由于 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 不稳定,很容易被氧化为三价的 MnOOH , 甚至氧化为四价的 MnO_2 , 造成前驱体组分不均匀,导致在热处理过程中形成杂相,影响合成材料的电化学性能^[14-15]。

收稿日期: 2011-05-31。收修改稿日期: 2011-08-05。

国家自然科学基金(No.50604018);中南大学中央高校基本科研业务费(No.2010QZZD0101)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: duke22@csu.edu.cn

$\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$ 材料由于具有较高的锰含量,所以采用氢氧化物共沉淀,会使锰的氧化问题更严重。而以碳酸盐共沉淀技术制备前驱体,可使前驱体中金属离子全部以稳定的碳酸盐形式存在,同时反应的 pH 值一般较氢氧化物共沉淀低,球形形貌易于控制,合成的最终产物具有较高的放电容量^[16-17]。

本文针对 Mn、Ni、Co 的硫酸盐溶液制备碳酸盐沉淀前驱体的实验过程,进行了 3 种不同加料方式的研究。考察了它们对合成的前驱体在结构、形貌和化学组成上的影响,以及对进一步合成的电极活性材料的结构、形貌和电化学性能的影响。

1 实验部分

1.1 材料的制备

如图 1 所示,以 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为原料,按照产物中过渡金属元素的计量比配制金属离子总浓度为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水溶液,同时配制 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2CO_3 溶液及 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NH_4HCO_3 溶液。分别将 3 种溶液以不同加料方式加入高速搅拌的反应器中:(A) Na_2CO_3 溶液作为反应器中底液,金属离子溶液以一定速度滴入反应器中;(B) 以一定量的去离子水为底液, Na_2CO_3 溶液与金属离子溶液同时以一定速度并流加入反应器中;(C) 以一定量的去离子水为底液, Na_2CO_3 溶液、 NH_4HCO_3 溶液、金属离子溶液三液并流加入反应器中。反应得到沉淀 $\text{Mn}_{0.675}\text{Ni}_{0.1625}\text{Co}_{0.1625}\text{CO}_3$ 。用去离子

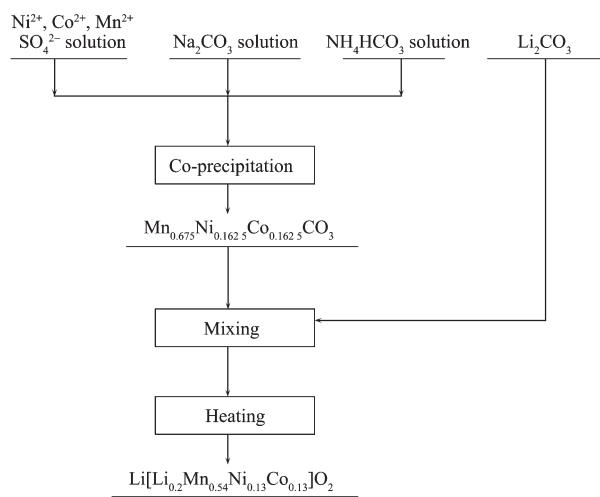


图 1 碳酸盐共沉淀制备 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ 的流程图

Fig.1 Flow chart of preparing $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$ by carbonate co-precipitation method

水抽滤洗涤沉淀至无硫酸根残留 (用 BaCl_2 溶液检测), 在 120°C 真空干燥箱中干燥 10 h, 粉碎过筛得到 $\text{Mn}_{0.675}\text{Ni}_{0.1625}\text{Co}_{0.1625}\text{CO}_3$ 前驱体。测试所得前驱体中镍钴锰含量, 按计量比混合 Li_2CO_3 , 在乙醇介质中球磨 2 h, 烘干过筛, 然后在马弗炉中加热至 900°C , 保温 10 h, 随炉冷却, 粉碎过筛, 得到 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$ 材料。

1.2 结构和形貌的表征

采用日本 Rigaku 公司生产 Miniflex 型的 X 射线自动衍射仪对试样进行物相鉴定。测试条件为: $\text{Cu K}\alpha_1$ 射线, 管电压、管电流分别为 40 kV 和 200 mA, 扫描范围为 $5^\circ \sim 80^\circ$ 。

采用日本 JEOL 公司 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜对合成目标产物的颗粒大小和表面形貌进行观察。

镍钴含量采用 EDTA 配位滴定分析, 锰含量采用硫酸亚铁铵氧化还原滴定分析。

1.3 电化学性能测试

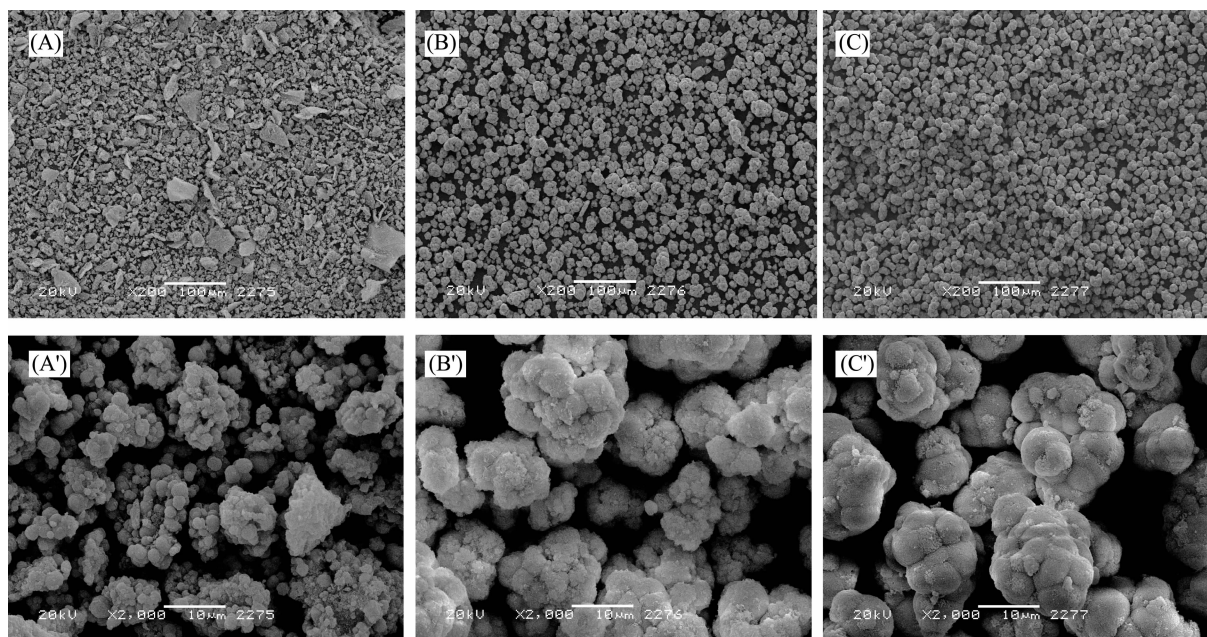
将材料组装成 CR2025 型扣式电池进行充放电循环测试。采用涂膜法制备电极, 以 *N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)为溶剂, 按质量比 8:1:1 分别称取正极材料、乙炔黑和 PVDF, 混合均匀后, 涂在预处理过的铝箔上, 放入真空干燥箱中在 120°C 干燥得到正极片。纯金属锂片作负极, Celgard 2400 多孔聚乙烯膜为隔膜, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF_6 的 EC、DMC 和 EMC (1:1:1, V/V/V) 的混合溶液作为电解液, 在水和氧含量均小于 $1 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-3}$ 的手套箱中组装成模拟电池。在室温下用 LAND 电池测试系统对模型电池进行恒电流循环充放电测试, 电压范围为 2~4.8V, 电流密度 $1\text{C}=300 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 共沉淀加料方式对合成前驱体影响

2.1.1 不同加料方式对前驱体形貌及粒度分布的影响

图 2 为 3 种不同加料方式合成的前驱体 $\text{Mn}_{0.675}\text{Ni}_{0.1625}\text{Co}_{0.1625}\text{CO}_3$ 在 2 个不同放大倍率下的 SEM 图。可以看出, 将金属离子溶液直接滴入 Na_2CO_3 溶液的加料方式(A)所合成的前驱体一次颗粒较小, 团聚成的颗粒形貌不规则, 大小不均匀。而 Na_2CO_3 溶液与金属离子溶液并流加料方式 (B) 和 Na_2CO_3 溶液、 NH_4HCO_3 溶液、金属离子溶液三液并流的加料方式(C)所合成的前驱体均呈现类球形, 其



A/A': Feeding way A; B/B': Feeding way B; C/C': Feeding way C

图 2 不同加料方式合成前驱体的 SEM 图

Fig.2 SEM images of precursors prepared by different raw materials feeding ways

中 C 加料方式获得的前驱体团聚粒子分布更均匀。

图 3 为不同加料方式合成前驱体的粒度分布图,表 1 为对应的参数。可以看到,加料方式(A)所合成的前驱体颗粒具有最小的 D_{50} 值($16.20 \mu\text{m}$),但是粒径分布范围较宽。这是因为 Na_2CO_3 做底液,金属离子滴入溶液中时,沉淀剂始终是过量的,溶液体系具有较大的过饱和度,新加入的金属离子能够快速形成新的晶核,晶体颗粒长大速度较慢,所以合成的前驱体颗粒较小。同时没有络合剂的存在,没有络合反应与沉淀反应的竞争,颗粒再溶解再生长过程较慢,所以颗粒分布不规整。并流加料方式(B)所合成的前驱体 D_{50} 值为 $18.18 \mu\text{m}$ 粒度分布峰较窄。这是因为在并流加料开始,沉淀剂与金属离子会形成大量晶核,在继续加入金属离子及沉淀剂时,在搅拌作用下金属离子和沉淀剂迅速分散在溶液中,反应体系中沉淀剂与金属离子浓度都较低,溶液中过饱和度较小,在形成新的晶核的同时,会伴随晶体颗粒逐渐长大,所以 Na_2CO_3 与金属离子并流加料得到的前驱体相对粒径较大,且分布较为均匀。三液并流的加料方式(C)所得到的前驱体,具有最大的 D_{50} 值($19.64 \mu\text{m}$),但是粒度分布最均匀,粒度分布峰最窄。这是因为该过程与 B 过程同样使得溶液中具有较小的过饱和度,有利于晶核的形成及长大,同时加入的配位剂不但可以保证金属元素

表 1 不同加料方式合成前驱体的粒度参数

Table 1 Size parameters of precursor particles prepared by different raw materials feeding ways

	$D_{10} / \mu\text{m}$	$D_{50} / \mu\text{m}$	$D_{90} / \mu\text{m}$
A	7.01	16.20	38.50
B	11.05	18.18	31.08
C	14.11	19.64	27.31

均匀共沉淀,而且使沉淀反应与配位反应竞争进行,可以优化沉淀的再溶解及长大过程,使得材料具有球形形貌,且分布均匀。

2.1.2 不同加料方式对前驱体化学成分的影响

前驱体的化学成分对材料性能影响巨大,符合化学计量比的前驱体则是合成化学计量比材料的前提。由于实验中 3 种金属离子的碳酸盐溶度积常数有一定差别,不同的加料方式,使得反应体系中金属离子与沉淀剂浓度有差别,所以不同加料方式导致反应过程中不同金属离子沉淀完全程度不同,导致前驱体中各金属离子化学成分产生差别。表 2 是不同加料方式合成前驱体中的过渡元素的组成表,可以看出,3 种加料方式得到前驱体中金属离子摩尔比与理论值都有所偏差。其中 A 和 B 实验中,钴含量偏高,镍、锰含量偏低,这是因为 3 种碳酸盐的溶度积中: $K_{\text{sp}}(\text{CoCO}_3)=1.4 \times 10^{-13}$, $K_{\text{sp}}(\text{NiCO}_3)=6.6 \times$

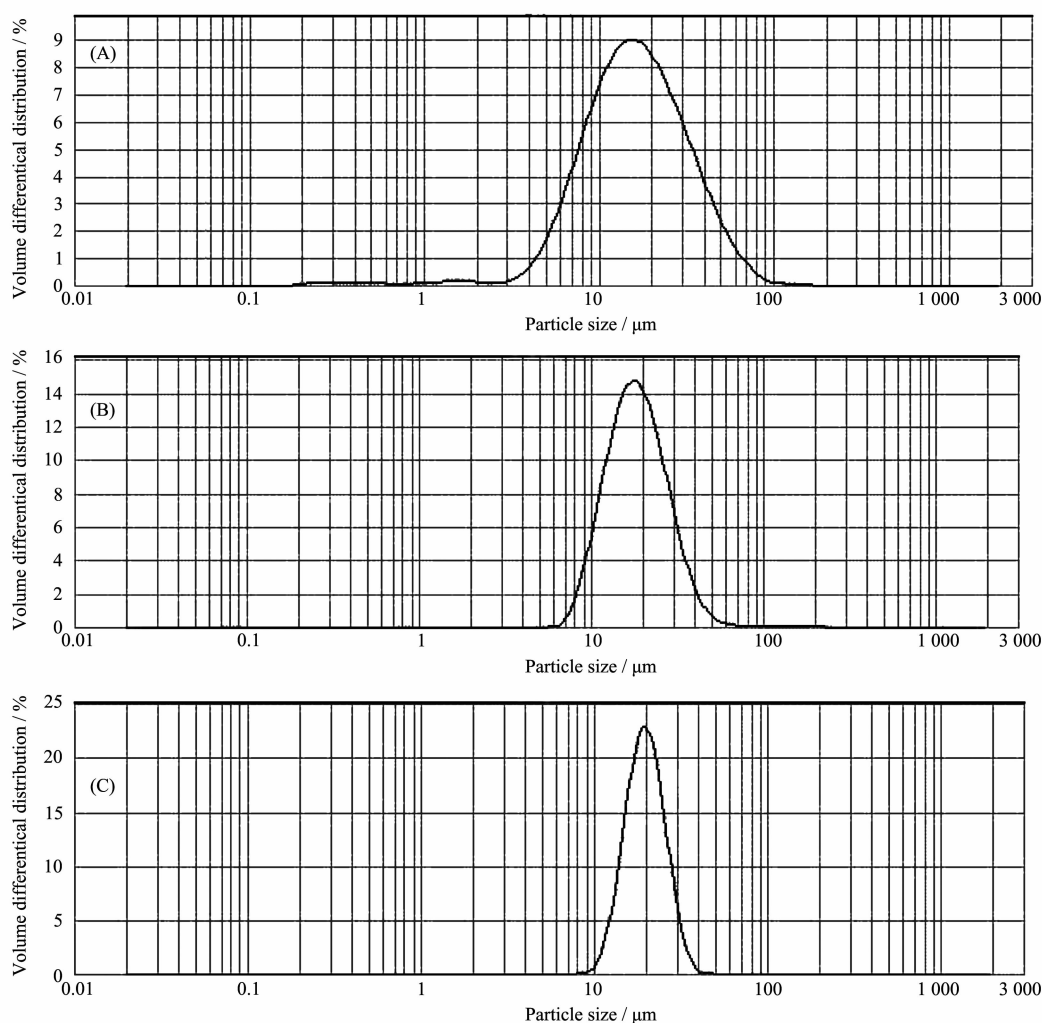


图 3 不同加料方式合成前驱体的粒度分布图

Fig.3 Distribution of precursor particles prepared by different raw materials feeding ways

10^{-9} , $K_{sp}(\text{MnCO}_3)=1.8\times 10^{-11}$, 碳酸钴最小, 在没有络合剂存在的情况下会优先沉淀, 沉淀较为完全; 镍、锰离子由于溶度积常数较大可能有少量在滤液中损失。C 加料方式由于有络合剂的存在, 明显优化了 3 种金属离子的共沉淀过程, 金属离子摩尔比与理论值差别最小。

表 2 不同加料方式合成前驱体元素组成

Table 2 Elementary analysis of precursor prepared by different raw materials feeding ways

	$n_{\text{Ni}}:n_{\text{Co}}:n_{\text{Mn}}$
A	0.128:0.133:0.535
B	0.127:0.131:0.541
C	0.131:0.128:0.54

2.1.3 不同加料方式合成前驱体的结构

因为碳酸盐沉淀体系中不可避免的有氢氧根

的存在, 一般的碳酸盐沉淀很容易混杂有碱式碳酸盐或者氢氧化物沉淀, 特别是镍、钴含量偏高的情况下更容易得到碱式碳酸盐。碱式碳酸盐在前驱体中单独成相, 导致合成材料中杂相的出现, 影响材料的电化学性能^[18]。从图 4 不同加料方式合成前驱体的 XRD 图中可以看出, 3 种方法合成的前驱体 XRD 图的主峰都与 MnCO_3 的标准图相吻合, 而与 NiCO_3 、 CoCO_3 的主峰位置有所偏差, 主要是因为材料中锰含量较高, 而镍、钴含量相对较低。且一般认为 MnCO_3 易于形成较好的结晶结构, 而 NiCO_3 、 CoCO_3 的结晶度相对较低。从图 4 中可以看出 3 种前驱体中基本都无杂峰, 说明 3 种沉淀方式都得到了碳酸盐结构的前驱体。其中 A 加料方式合成的前驱体峰形有一定程度的宽化, 可能是 A 加料方式中锰含量偏离化学计量较多导致的。C 加料方式得到

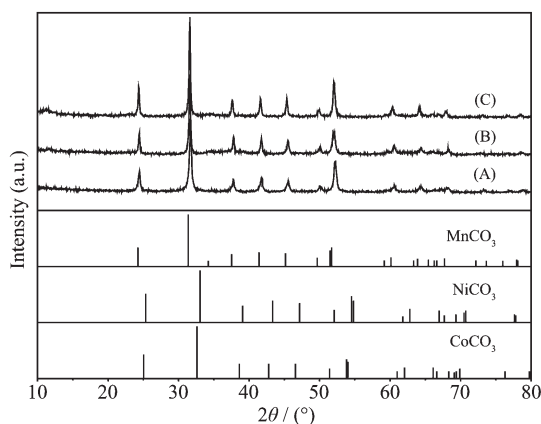
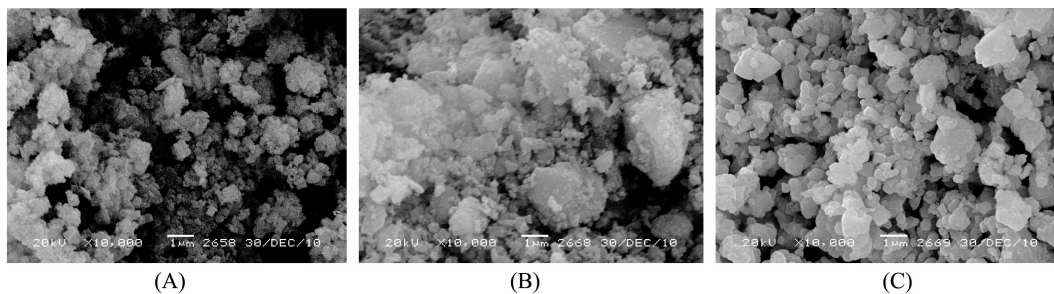


图 4 不同加料方式合成前驱体的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of precursors prepared by different raw materials feeding ways

图 5 不同前驱体制备的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$ 材料的 SEM 图Fig.5 SEM images of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$ synthesized by different precursors

2.2.2 不同加料方式合成前驱体制备材料的结构

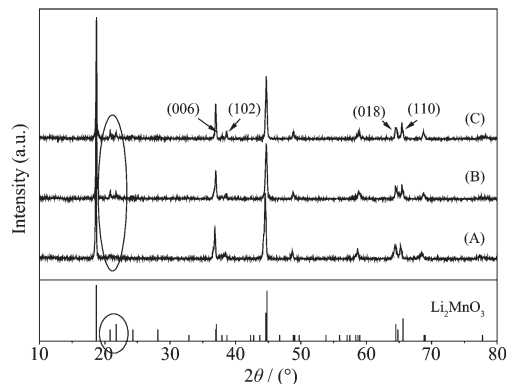
图 6 是用不同加料方式合成前驱体所制备的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$ 材料的 XRD 图。因为 Li_2MnO_3 与 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 具有较好的结构相容性,复合材料的 XRD 主峰主要以层状结构特征为主,从图 6 可以看出,3 种加料方式合成前驱体所制备的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$ 材料都具有单相 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构,空间群为 $R\bar{3}m$,文献认为(006)/(102)和(018)/(110)两组峰分裂越明显层状结构越完整^[19]。图 6 中标示处 $21^\circ\sim 25^\circ$ 之间的两个弱峰是 $R\bar{3}m$ 空间群所不具有的,文献认为与 Li_2MnO_3 结构特征的 $C2/m$ 对称性有关,也就是锂离子进入过渡金属层形成 LiMn_6 结构的标志^[20]。在此种材料中两个弱峰的出现也表明形成了良好的 Li_2MnO_3 复合材料。从图 6 中可以看出,A 加料方式合成前驱体所制备的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$ 材料在 $21^\circ\sim 25^\circ$ 之间的两个弱峰不明显,这与锰含量较低,不利于形成 Li_2MnO_3 有关。C 加料方式合成前驱体所制备的材料两个弱峰最明显,(006)/(102)和(018)/(110)两组

峰分裂也最明显,即该材料形成了最好的层状固溶体结构。

2.2 共沉淀加料方式对合成材料的影响

2.2.1 不同加料方式合成前驱体制备材料的形貌

图 5 是不同加料方式合成前驱体制备 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$ 材料的 SEM 图。从中可以看出,A 加料方式得到前驱体合成的材料虽然颗粒细小,但是晶体形成不完整,颗粒没有明显的边界。B 加料方式得到前驱体合成的材料与 A 加料方式差别不大,同时有部分大颗粒存在。C 加料方式得到前驱体合成材料颗粒在 $1\sim 3\ \mu\text{m}$,且边界清晰,晶体形成较好,颗粒分布也比较均匀。

图 6 不同前驱体制备 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$ 材料的 XRD 图Fig.6 XRD patterns of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$ synthesized by different precursors

2.2.3 不同加料方式合成前驱体制备材料的电化学性能

图 7 为用 3 种加料方式获得的前驱体所制备的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$ 材料的首次充放电曲线

图.可以看出,3 种实验热处理得到材料的首次充电曲线都呈现出典型的富锰固溶体材料首次充放电曲线:即在充电电压小于 4.5 V 时出现 S 型曲线,是在充电过程中材料脱出锂的同时,复合材料中 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 部分中镍离子参与电子转移的固溶体反应。充电电压大于 4.5 V 时出现接近 L 型的充电平台,主要与复合材料中 Li_2MnO_3 部分参与反应有关,即 Li_2MnO_3 的高电位电化学活化区,该阶段材料脱出锂离子的同时电子补偿由氧离子参与,伴随有氧气的放出及新相的生成,所以出现充电平台^[21]。3 种前驱体制备的材料 0.1C 首次放电比容量分别为 217.2、226.6、238.4 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。C 实验具有最高的放电比容量,充电平台较低,放电平台较高,说明在充放电过程中极化较小。

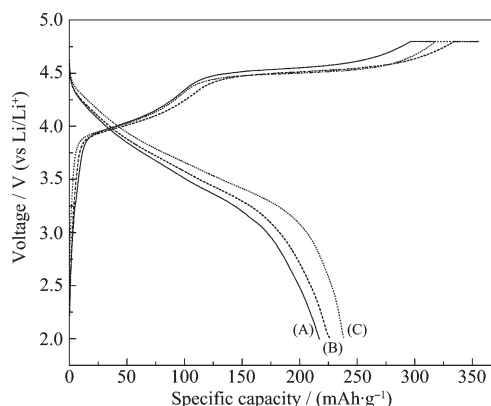


图 7 不同前驱体制备的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$ 材料的 0.1C 首次充放电曲线

Fig.7 Initial charge-discharge curves at 0.1C of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$ synthesized by different precursors

图 8 是用 3 种加料方式获得的前驱体所制备的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$ 材料的循环性能图。A 实验制备的材料经过 20 次循环后,容量保持率为 94%;而 B 和 C 实验获得的材料都表现出较好的循环性能,50 次循环后容量保持率为 98.2% 和 99.2%。这主要由于实验 A 合成的前驱体中金属离子摩尔比偏离化学计量比较大,热处理制备材料结晶性能不好,特征的超晶格峰不明显,层状结构不完整。同时前驱体颗粒及制备的材料分布都不均匀,充放电过程中,小颗粒与电解液接触面积大,形成较厚的 SEI 膜,造成较大的首次不可逆容量及阻碍锂离子在材料界面的传输,导致 A 实验得到的材料循环性能不理想。

图 9 是用 3 种加料方式获得的前驱体所制备的

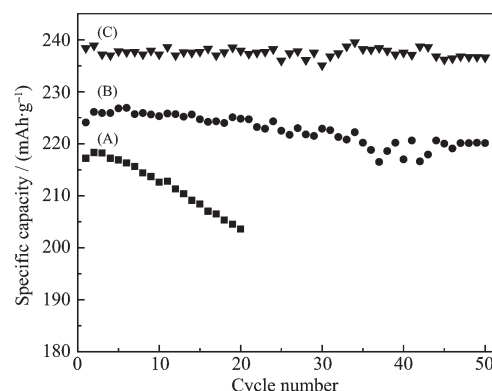


图 8 不同前驱体制备的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$ 材料的 0.1C 循环曲线

Fig.8 Cycle performance of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$ synthesized by different precursors

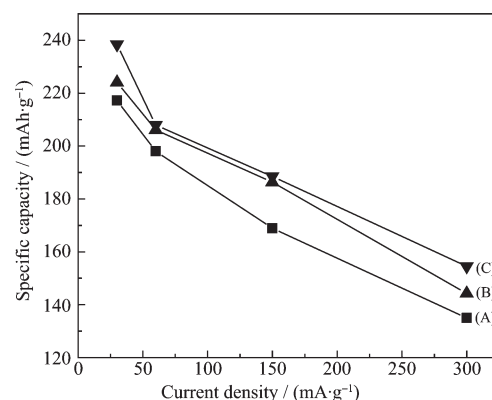


图 9 不同前驱体制备的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$ 材料的倍率性能曲线

Fig.9 Rate performance of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$ synthesized by different precursors

$\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$ 材料的倍率性能图。3 个样品的放电容量随放电电流的增加明显下降,在 300 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ (1C)的放电电流下,A、B 和 C 实验获得的材料的放电比容量分别为 135.0、144.3 和 154.5 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,为 0.1C 放电比容量的 62.1%、64.4% 和 64.8%。相对而言,C 实验得到的材料表现出较好的倍率性能,这可能主要是由于 C 实验合成的前驱体最接近化学计量比,颗粒分布均匀,制备的材料层状结构完善,在充放电过程中有利于锂离子的脱嵌。

3 结 论

(1) Na_2CO_3 、 NH_4HCO_3 、金属离子 3 液并流加料合成的 $\text{Mn}_{0.675}\text{Ni}_{0.1625}\text{Co}_{0.1625}\text{CO}_3$ 前驱体颗粒具有较好的球形形貌及合适的粒度分布。

(2) 以 3 液并流加料合成的 $\text{Mn}_{0.675}\text{Ni}_{0.1625}$

$\text{Co}_{0.1625}\text{CO}_3$ 为前驱体所制备的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$ 材料具有 $238.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的初始放电比容量, 50 次循环容量保持率在 99% 以上。

参考文献:

- [1] Koyama Y, Makimura Y, Tanaka I, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, **151**(9):A1499-A1506
- [2] Elumalai P, Vasan H N, Munichandraiah N. *Mater. Res. Bull.*, **2004**, **39**(12):1895-1907
- [3] Tang H W, Zhu Z H, Chang Z R, et al. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2008**, **11**(3):A34-A37
- [4] Ohzuku T, Makimura Y. *Chem. Lett.*, **2001**, **30**(8):744-745
- [5] Ohzuku T, Makimura Y. *Chem. Lett.*, **2001**, **30**(7):642-643
- [6] Kang S H, Kim J, Stoll M E, et al. *J. Power Sources*, **2002**, **112**(1):414-48
- [7] Kim J S, Johnson C S, Vaughey J T, et al. *Chem. Mater.*, **2004**, **16**(10):1996-2006
- [8] Thackeray M M, Johnson C S, Vaughey J T, et al. *J. Mater. Chem.*, **2005**, **15**:2257-2267
- [9] MacNeil D D, Lu Z, Dahn J R. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, **149**(10):A1332-A1336
- [10] Koyama Y, Tanaka I, Adachi H, et al. *J. Power Sources*, **2003**, **119-121**(1):644-648
- [11] Whitfield P S, Davidson I J, Cranswick L M D, et al. *Solid State Ionics*, **2005**, **176**(5/6):463-471
- [12] ZHENG Jian-Ming(郑建明), YANG Yong(杨勇). *Proceedings of 14th Chinese Conference on Solid State Ionics Incorporating International Forum on Energy Storage & Conversion Technology*(第十四届全国固态离子学学术会议暨国际能量储存与转换技术论坛论文摘要集). Harbin: [s.n.], **2008**:B38
- [13] WU Xiao-Biao(吴晓彪), DONG Zhi-Xin(董志鑫), ZHENG Jian-Ming(郑建明), et al. *J. Xiamen Univ.: Nat. Sci. (Xiamen Daxue Xuebao)*, **2008**, **47**(Sup):224-227
- [14] Zhang S, Deng C, Yang S Y, et al. *J. Alloy Compd.*, **2009**, **484**(1/2):519-523
- [15] Zhou F, Zhao X M, Bommel A, et al. *Chem. Mater.*, **2010**, **22**(3):1015-1021
- [16] Deng H X, Belharouak I, Cook R E, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2010**, **157**(4):A447-A452
- [17] HU Wei(胡伟), XIE Hui(谢辉), ZHANG Qian(张骞), et al. *World Nonfer. Metals(Shijie Youse Jinshu)*, **2009**, **3**:35-37
- [18] Deng C, Zhang S, Ma L, et al. *J. Alloy Compd.*, **2011**, **509**(4):1322-1327
- [19] Yabuuchi N, Makimura Y, Ohzuku T. *J. Electrochem. Soc.*, **2007**, **154**(4):A314-A321
- [20] Thackeray M M, Kang S H, Johnson C S, et al. *Electrochem. Commun.*, **2006**, **8**(9):1531-1538
- [21] Wu Y, Manthiram A. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2006**, **9**(5):A221-A224