

共沉淀法制备 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 的显微结构及其电化学性能

王 琛¹ 章梦琴¹ 肖文豪¹ 艾延龄^{*,1,2}

(¹中南大学材料科学与工程学院,长沙 410083)

(²中南大学有色金属材料科学与工程教育部重点实验室,长沙 410083)

摘要: 通过共沉淀法制备前驱体,随后在 900 °C 下经不同时长烧结得到了层状 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 。X 射线衍射、扫描电镜和透射电镜的研究结果表明,层状 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 的晶体结构是菱面体点阵,空间群是 $R\bar{3}m$,点阵常数与 LiCoO_2 非常接近。不同烧结时长下得到的样品在扫描电镜下均呈球状,随着烧结时间延长,球形规整度变得更好。对不同样品的电化学性能测试表明,烧结时间越长,样品中 Mn 的相对含量越高,其首次充放电比容量和循环性能越好。

关键词: $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$; 晶体结构; 循环性能; 共沉淀法; 烧结

中图分类号: TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)05-0860-07

DOI: 10.11862/CJIC.2017.112

Microstructure and Electrochemical Properties of Co-precipitation Prepared $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$

WANG Chen¹ ZHANG Meng-Qin¹ XIAO Wen-Hao¹ AI Yan-Ling^{*,1,2}

(¹School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

(²Key Laboratory of Nonferrous Materials Science and Engineering, Ministry of Education,
Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Layered $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ was prepared by co-precipitation preparation of precursor, and then sintered under 900 °C with different time. The results of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) show that the crystalline structure of the layered $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ is rhombohedron lattice whose space group is $R\bar{3}m$, and has a similar lattice constant with LiCoO_2 . Under different sintering time, samples are spherical under scanning electron microscopy (SEM); as the sintering time extended, spherical morphology is better. With different samples of electrochemical performance test show that the samples with longer sintering time and higher relative content of Mn has better initial charge-discharge capacity and cycle performance.

Keywords: $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$; crystal structure; cycle performance; co-precipitation; sintering

锂离子电池作为清洁能源,现已广泛应用到电动汽车、混合动力汽车和便携式移动电源等各个方面^[1-2]。采用锰钴酸锂为原料生产出电化学性能优异的锂离子电池正极材料是当今研究的热点之一^[3-6]。立方尖晶石结构的 LiCoMnO_4 相较 LiCoO_2 具备更好的初始放电容量和能量密度,是具有潜力的下一

代锂离子电池候选正极材料^[7-9]。三元材料作为锂离子电池正极材料,表现出了比较优异的电循环性能。Li 等^[10]采用快速共沉淀法制备出 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 材料该材料在 $18 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下放电容量最高可达到 $192.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上,经 40 次循环之后容量保持率为 91.56%。Lim 等^[11]利用激光脉冲

收稿日期:2017-01-09。收修改稿日期:2017-03-28。

长沙市科技计划(No.K1005011-11)资助项目。

*通信联系人。E-mail: yilai@csu.edu.cn

沉积系统分层制备具有立方尖晶石结构的薄膜 $\text{Li}_{0.92}\text{Co}_{0.65}\text{Mn}_{1.35}\text{O}_4$, 其独特的分层结构薄膜极大的提高了电化学性能和循环效率。Kim 等^[12]用共沉淀法合成 $\text{LiCo}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极材料, 在 0.1C, 3.0~4.3 V 条件下最高放电容量接近 $198 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。鞠博伟等^[13]通过共沉淀法制备 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, 首次放电比容量达到 $136.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 100 次仍有 $126.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Strobel 等^[14]通过球磨混合原料在 1000°C 下烧结制备 LMCO(即 LiMnCoO_4), 在较低的 $n_{\text{Co}}/n_{\text{Mn}}$ 比例下发现 60 次循环后其容量仍保持在 $175 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。但锰钴酸锂在不同制备条件下的晶体结构, 及其对于电化学循环性能的影响, 仍有待进一步研究。

本文作者采用共沉淀法烧结制备 $n_{\text{Co}}:n_{\text{Mn}}$ 分别为 1:1 和 2:1 的 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 单相钴锰氧化物, 并通过多种分析方法进行微观表征, 探究了不同钴锰比例和烧结时长下, 层状 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 的晶体结构对于电化学性能的影响。

1 实验部分

1.1 $\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{CO}_3$ 前驱体的制备

将 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分别按物质的量之比 1:1 和 2:1 配成总浓度为 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液, 与 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2CO_3 溶液进行反应。按照 $n_{\text{Co}}^{2+}:n_{\text{SO}_4^{2-}}=1.05:1$ 的反应计量比即 Na_2CO_3 过量 5%, 均匀缓慢的加入搅拌速率为 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的反应容器中, 在室温下反应 10 min, 经抽滤得到反应产物。所得产物经过去离子水和酒精洗涤、烘干, 得到 Mn、Co 混合金属的碳酸盐前驱体。

1.2 球形 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 的合成

将两种不同 $n_{\text{Co}}/n_{\text{Mn}}$ 比例的前驱体产物, 分别标记为 A1($n_{\text{Co}}/n_{\text{Mn}}=2$)和 A2($n_{\text{Co}}/n_{\text{Mn}}=1$)。按照 Li 与总金属物质的量之比为 1:1:1 加入碳酸锂, 与 A1 研磨混合, 在 500°C 下预烧结 3 h, 经冷却研磨后 900°C 恒温 10 h、12 h, 其产物对应标记为 B1 和 B2, 其中 B2 经冷却研磨后在 800°C 下退火 5 h。另取适量碳酸锂按照上述比例与 A2 研磨混合, 在 500°C 下预烧结 3 h, 经冷却研磨后 900°C 恒温 24 h, 标记为 B3。

1.3 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 的形貌和晶体结构分析

使用日本理学会 Rigaku D/Max 2500 型衍射仪对不同粉末样品进行 X 射线衍射 (XRD) 物相分析 ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.15418 \text{ nm}$, $U=40 \text{ kV}$, $I=250 \text{ mA}$, $2\theta=5^\circ \sim 80^\circ$)。使用 FEI 公司 Sirion 200 场发射扫描电镜 (SEM) 对样品进行微观形貌观察, 电压为 20 kV 。透

射电镜试样是将粉末样品在铜网支撑的微栅上制得, 使用 FEI 公司 TECNAI-G² F20 场发射透射电镜 (加速电压 200 kV) 和日本电子 JEM-3010 透射电子显微镜进行电子衍射和明场像等透射电子显微分析 (TEM)。

1.4 材料的电化学性能测试

材料的电化学性能通过组装成 2016 型纽扣电池来测试。 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 、乙炔黑和 PVDF 以质量比 7:2:1 混合研磨 30 min, 然后加入适量的 *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP) 溶液形成悬浮液, 随后在磁力搅拌器上搅拌 1 天。将得到的泥浆型混合物涂在干净的铝箔上, 在真空干燥箱中 100°C 真空干燥 12 h。电池的组装在充满高纯度氩气的手套箱 (Mbraun, Germany) 中进行。金属锂片作为对比电极, 聚丙烯膜作为隔膜, 1M LiPF_6 溶解在体积比为 1:1 的碳酸乙烯酯/碳酸二甲酯 (EC/DMC) 混合溶剂中作为电解液。电池的充放电性能在蓝电测试系统 (Land CT 2001A, Wuhan, China) 中进行。

2 结果与讨论

2.1 样品的合成温度范围

$\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{CO}_3$ 前驱体和碳酸锂粉末固相烧结制备球形 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 的示差扫描量热曲线和质量损失曲线如图 1 所示。曲线中有 4 个较为明显的吸热峰, 对应温度约为 94°C 、 280°C 、 500°C 和 790°C 。 94°C 的吸热峰是样品中水分蒸发造成, 280°C 的吸热峰则可能是前驱体中的结晶水分解造成。 $\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{CO}_3$ 前驱体在 500°C 左右发生分解, 形成第三个吸热峰, 与此同时释放大量的 CO_2 , 对应 TG 曲线中出现明显质量损失。 790°C 左右的吸热峰则是 Li_2CO_3 分解后和

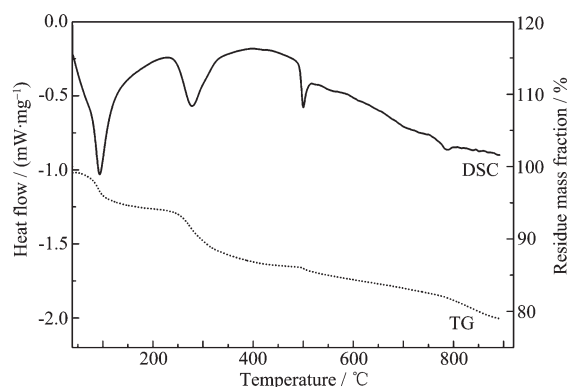


图 1 $\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{CO}_3$ 和 LiCoO_2 混合物的 DSC 和 TG 曲线

Fig.1 TG and DSC curves of mixture including $\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{CO}_3$, Li_2CO_3

前驱体的热分解产物发生反应, 对应在 TG 曲线 700~900 °C 的温度范围内, 其质量损失主要由两部分组成: 碳酸锂分解和锂元素挥发。

2.2 前驱体 $\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{CO}_3$ 的 X 射线衍射与形貌分析

图 2 为 Mn 、 Co 混合金属的碳酸盐前驱体的 XRD 图。经物相分析, 检索得到 MnCO_3 的标准卡片 PDF#85-1109, 大部分衍射峰能够匹配完好, 但对比后仍发现 (111) 晶面和 (311) 晶面的衍射峰与 Co_3O_4 的标准卡片 PDF#80-1583 匹配更好。 MnCO_3 的空间群是 $R\bar{3}c$, 属于菱面体点阵, 在晶体学上与 LiCoO_2 的晶体结构相似, 为 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 制备的后续工艺奠定了晶体学基础。前驱体中所含杂质相 Co_3O_4 , 尽管含量相对较少但却是 LiCoO_2 的制备原料之一, 会导致目标产物中无法避免的含有少量 LiCoO_2 。

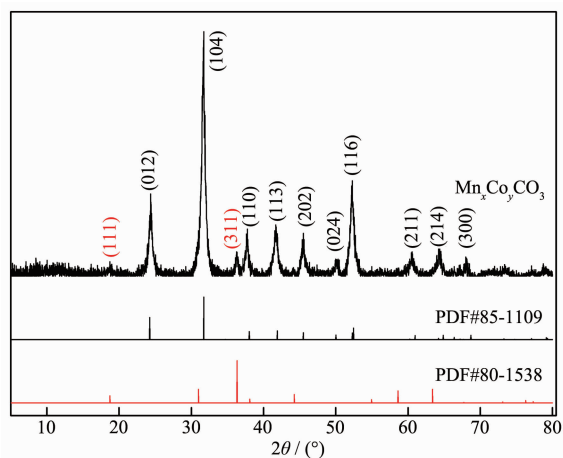


图 2 前驱体 $\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{CO}_3$ 的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of $\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{CO}_3$

前驱体 $\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{CO}_3$ 的形貌特征如图 3 所示, 样品形貌为表面光滑的球状, 其粒径分布范围大致在 2~5 μm 之间, 对比后续目标产物的 SEM 图可知,

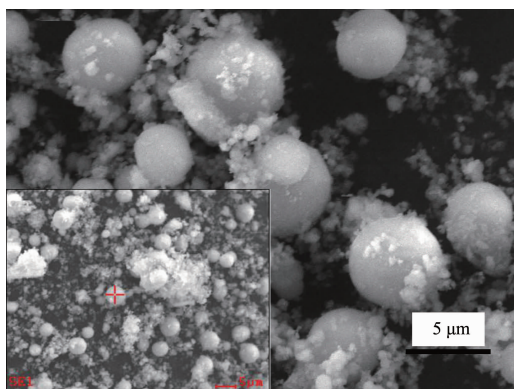


图 3 前驱体 $\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{CO}_3$ 的 SEM 图像

Fig.3 SEM images of $\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{CO}_3$

两者在形貌特征上保持高度一致, 因此利用该样品作为前驱体制备目标产物能够获得球状形貌较好的 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 。在样品中选取球状颗粒表面的一个点进行 EDS 能谱分析如图 3 小图所示。其元素含量的分析结果见表 1, 球状颗粒相包含了 C、O、Mn、Co 等元素, 但是 Co 含量较 Mn 低, 可以合理解释前驱体的 X 射线衍射结果中 Co_3O_4 相的存在, 同时说明 MnCO_3 相中实际含有 Co 元素。因此以 $\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{CO}_3$ 作为前驱体烧结制备目标产物, 具有晶体结构相似和形貌特征高度一致的优势。

表 1 前驱体 $\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{CO}_3$ 的 EDS 能谱分析

Table 1 Energy spectrum analysis of precursor $\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{CO}_3$

Element	(w/w) / %	(n/n) / %
C K	8.12	21.69
O K	18.28	36.66
Mn K	39.70	23.19
Co K	33.91	18.46

2.3 样品的 X 射线衍射分析

$\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 经不同烧结工艺的产物, 其 XRD 图如图 4 所示。对比 LiCoO_2 的标准卡片 PDF#70-2685 可知, 不同保温时间后的 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 样品的特征峰尖锐, 与 LiCoO_2 的标准衍射峰基本保持一致, 该晶体的空间群是 $R\bar{3}m$, 属于菱面体点阵, 点阵常数为: $a=0.2816\text{ nm}$, $c=1.4054\text{ nm}$ 。样品 B1、B2、B3 烧结时间在 10 h 以上, 样品衍射峰中基本无其他杂质相的存在, 背底平整, 衍射峰尖锐, 晶化程度好。

随着烧结时间的延长和 $n_{\text{Co}}/n_{\text{Mn}}$ 比例的变小 (由 2 变至 1), 包括最强特征峰 (003) 在内的所有衍射峰均整体向右移, 详见图 4 中放大部分。采用 Rietveld

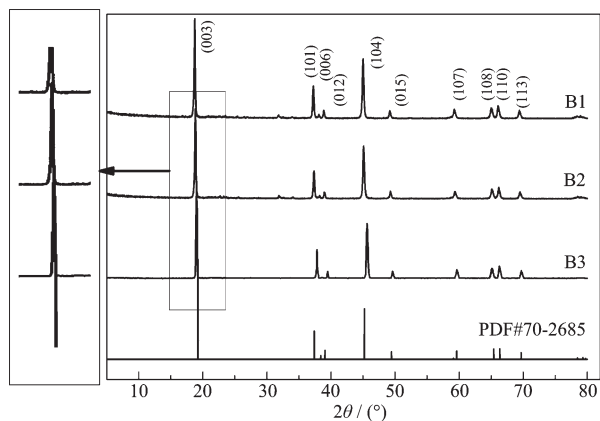


图 4 样品 B1、B2 和 B3 的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of B1, B2 and B3

表2 样品 B1、B2 和 B3 的晶胞参数 a 、 c 值以及单位晶胞体积

Table 2 Lattice parameters of a , c and unit cell volume of B1, B2 and B3

	a / nm	c / nm	Unit cell volume / nm^3
B1	0.282 58	1.415 18	0.097 86
B2	0.282 55	1.403 16	0.097 01
B3	0.281 56	1.411 15	0.096 88

法计算 3 种样品的晶胞参数 a 、 c 以及单位晶胞体积,如表 2 所列。随着保温时间的延长,样品晶胞参数和单位晶胞体积均逐渐减小。因为随着烧结时间的延长,晶体生长和晶化程度越高,晶体结构中的缺陷和畸变更少,而使样品晶胞参数变小,同样以更多原子半径稍小的 Mn 部分取代 LiCoO_2 中的 Co 也使得其晶胞参数变小。

2.4 样品的形貌特征分析

样品 B1、B2、B3 的球状 SEM 像如图 5 所示,从图中可以观察到,烧结制备的颗粒形状为大小较为一致的球状,其粒径分布范围大致在 $2\sim 4\ \mu\text{m}$ 之间,但是颗粒状态区别比较大。样品 B1 的 SEM 像中球状颗粒不规整,仍存在大量不规则小颗粒团聚物;样品 B2 中可以明显看到,由细小的层片状颗粒团聚形成的球状颗粒,但在球体之间仍附着有不规则颗粒;而样品 B3 中的球状颗粒则更为清晰规整,散布的细小颗粒为球状形貌的颗粒被破碎后的碎片。随着烧结时间的延长,颗粒的球状形貌表现更为规则且清晰,颗粒大小更均匀一致。图 4 中 B3 的衍射峰相比于其他 2 个样品杂峰更少,可能是由于以 $n_{\text{Co}}/n_{\text{Mn}}=1$ 的比例进行替代,导致 Mn 原子能更完整的取代层状结构中 Co 的位置,而没有其他微量杂质相的产生。

2.5 样品的循环性能分析

3 个样品的放电循环性能如图 6 所示,整体上 B3 样品在放电比容量上的表现更为稳定,且远远高于 B1 和 B2 样品;B1 和 B2 样品在循环次数较大时,其放电容量均出现了跳跃式的浮动,说明当钴锰比例为 $n_{\text{Co}}:n_{\text{Mn}}=2:1$ 时,正极材料的循环性能表现很不稳定。但是 B1 样品的循环稳定性较 B2 更好,且整体容量及容量保持率更高,说明退火处理虽然能改善样品的球状形貌,但是会对材料的循环性能造成负面影响。

样品 B1、B2 和 B3($\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$)的循环性能和首次充放电曲线如图 7 所示。从图 7(a)可知,样品 B1

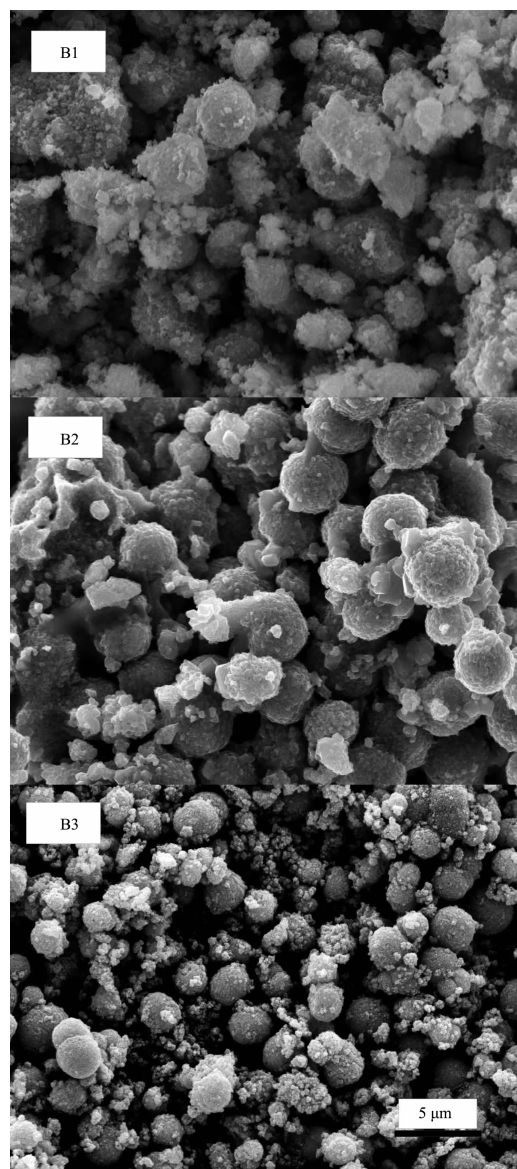


图5 样品 B1、B2 和 B3 的 SEM 图像

Fig.5 SEM images of B1, B2 and B3

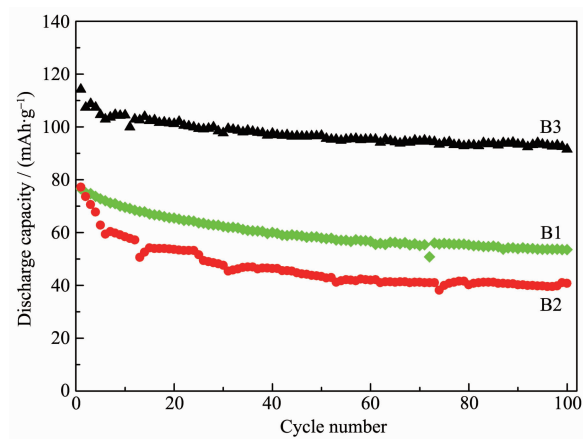


图6 样品 B1、B2 和 B3 的循环性能

Fig.6 Cycling performance of sample B3

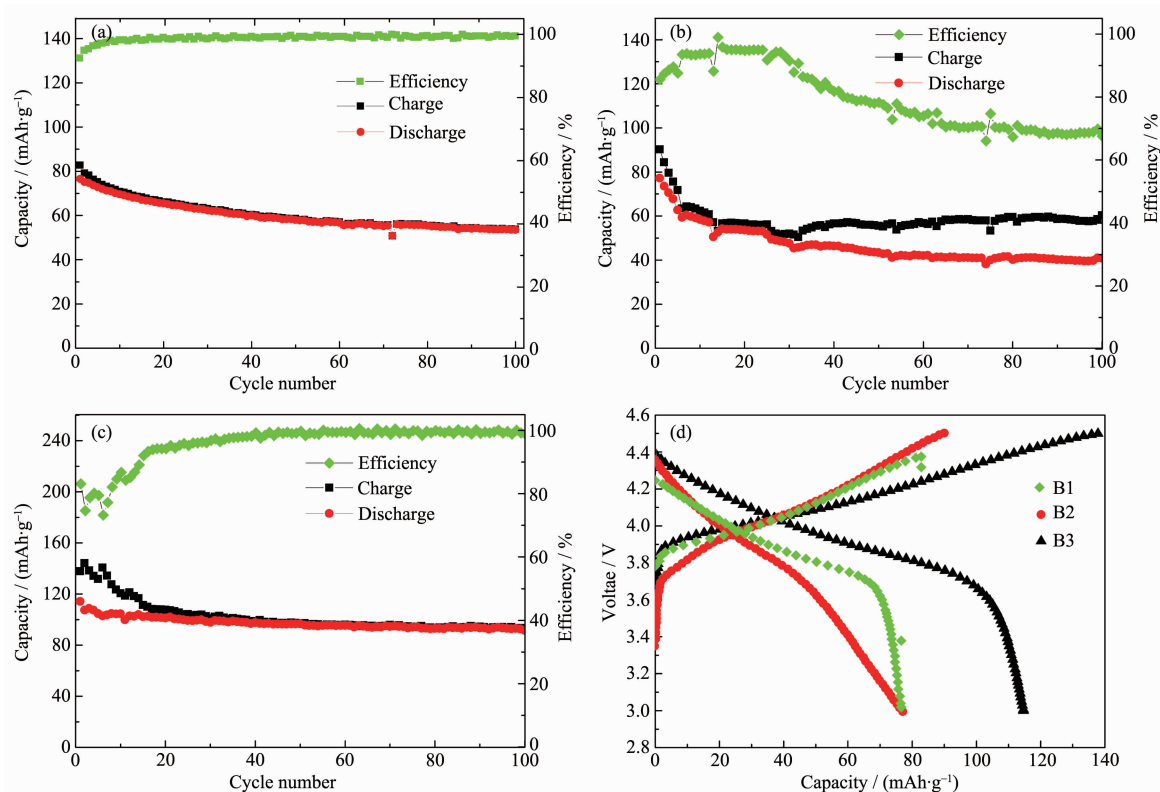


图 7 试样的循环性能(a) B1; (b) B2; (c) B3 及(d) 首次充放电曲线

Fig.7 Cycle performance of B1 (a), B2 (b) and B3 (c), initial charge-discharge curves of B1, B2 and B3 (d)

($\text{LiMn}_{0.33}\text{Co}_{0.67}\text{O}_2$) 的放电比容量在 60 次循环后稳定在 $55 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右,但在第 70 次循环附近出现了一次跳跃式浮动,容量保持率为 72.4%。由图 7(b)可知,B2($\text{LiMn}_{0.33}\text{Co}_{0.67}\text{O}_2$) 的放电比容量在经过 100 次循环后为 $41 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,其容量保持率为 53.1%,30 次循环后放电比容量出现明显的下降,过程中出现多次跳跃式浮动,循环性能表现不稳定,80 次循环后其效率稳定在 67.6%左右,但容量较低。B3($\text{LiMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$) 的循环性能如图 7(c)所示,初始放电比容量比较 B2 样品得到大幅提升,达到 $114.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,且充放电效率经 20 次循环后逐渐稳定并且能够保持在 99%左右。显然 B3 样品的放电比容量更高,且稳定性好无明显波动,说明采用 $n_{\text{Co}}:n_{\text{Mn}}=1:1$ 的比例和更长保温时间的样品具有更好的电化学循环性能。

图 7(d)为样品 B1、B2 和 B3($\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$) 在 3~4.5 V 电压范围内的首次充放电曲线。在 0.1C 的放电倍率下,样品 B3($\text{LiMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$) 的首次充电比容量达到 $137.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,其首次放电比容量为 $114.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$;样品 B1 的首次充电比容量为 $82.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,首次放电比容量为 $76.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$;而样品 B2

($\text{LiMn}_{0.33}\text{Co}_{0.67}\text{O}_2$) 的首次充电比容量仅为 $90.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,首次放电比容量为 $77.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。B3 样品在 4.0 V 和 3.8 V 左右各有一个电压平台,而 B2 样品则没有明显的电压平台。显然,当 $n_{\text{Co}}:n_{\text{Mn}}=1:1$ 时,且烧结时间更长的样品,其首次充放电比容量相比 B1 和 B2 更高,可能是因为 1:1 的样品在更长的保温时间下,Mn 原子取代 Co-O 八面体中 Co 原子位置从而形成 Co/Mn 混合排列的层状结构,由于 Mn 的原子半径更小,致使相邻八面体与 Li 原子之间的键合发生微量畸变,更利于 Li^+ 的脱嵌。

样品 B3 在不同倍率下的循环性曲线如图 8 所示,测试电压范围为 3~4.5 V。从图 8 可知,在不同倍率下电池循环稳定性较好,容量不高,但容量衰减慢。从低倍率到高倍率其容量呈现台阶状的衰减,0.1C 下放电容量为 $105.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右,2C 下放电容量为 $66.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右,可知,该材料在低倍率下放电性能更好。

图 9 为所制样品 B1、B2 和 B3 的循环伏安曲线,扫描电位为 3~4.5 V,扫描速率为 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。从图 9 可知样品 B1 和 B2 均在 3.94 V/3.87 V 出现了一对氧化还原峰,而 B3 则在 4.05 V/3.83 V 出现一

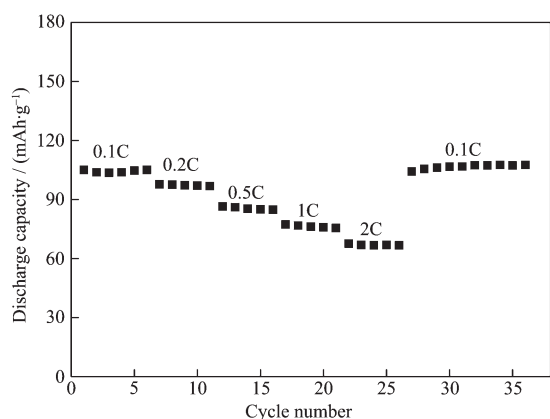


图8 样品 B3 在不同倍率下的循环性能

Fig.8 Cycling performance of sample B3 at different rates

对氧化还原峰。样品 B2 在 4.18 V/4.15 V 还出现了一对微弱的氧化还原峰,可能是与电池和正极材料不稳定有关。氧化峰对应 Li^+ 在 Co/Mn-O 八面体位置上的脱嵌,还原峰则对应 Li^+ 的嵌入^[15-17]。通过对图中 3 个样品的曲线所包围的面积进行积分,发现 3 个样品的氧化峰面积均稍大于还原峰面积。但是面积

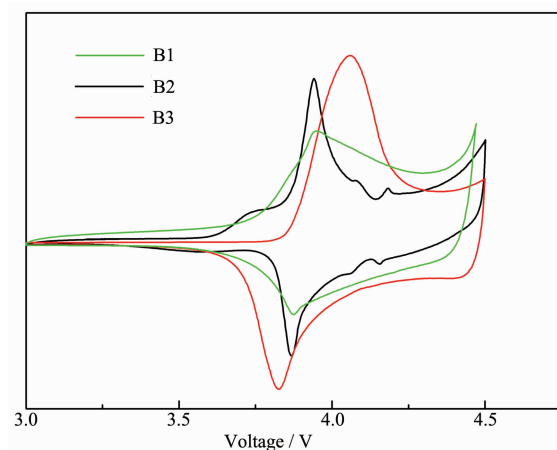


图9 样品 B1、B2 和 B3 的循环伏安曲线

Fig.9 Cyclic voltammograms of B1, B2 and B3

差从 B1 到 B3 依次减小,即: $\Delta S_{B1} > \Delta S_{B2} > \Delta S_{B3}$ 。说明 3 个样品的 Li^+ 脱嵌和嵌入过程可逆,但 B3 样品的氧化还原峰面积差最小,即 B3 样品的可逆性最优。

2.6 样品的电子显微分析

图 10 所示为样品 B2、B3($\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$)在透射电镜下的明场像和选区电子衍射花样,根据 LiCoO_2 的

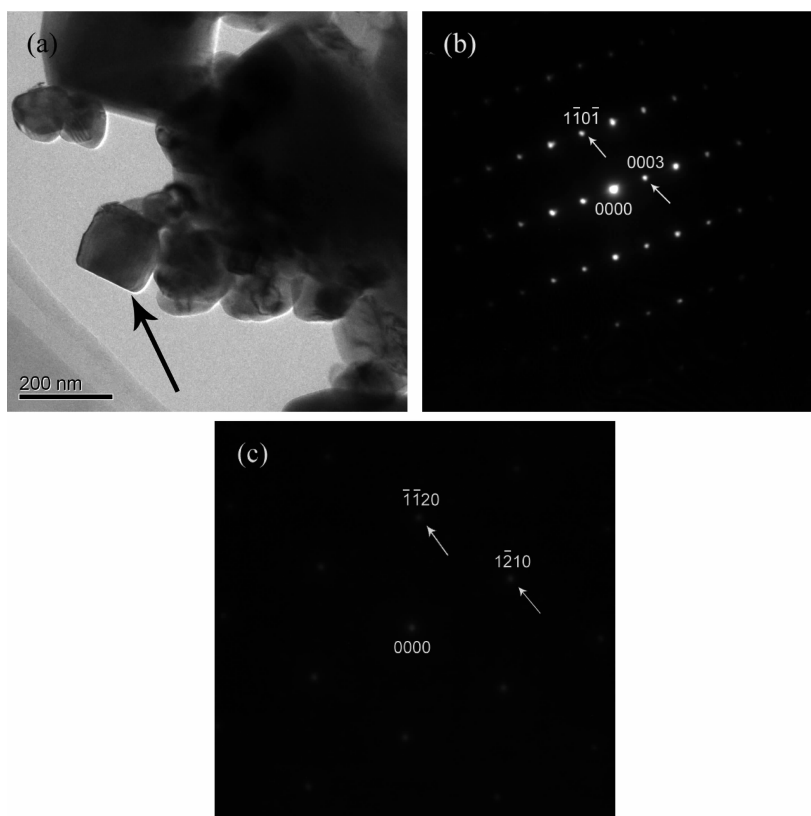
(a) Bright field image of B2, $[11\bar{2}0]$; (b) Sample B2, $[11\bar{2}]$; (c) Sample B3, $[0001]$

图 10 样品 B2 和 B3 的选区电子衍射花样及明场像

Fig.10 Selected area diffraction pattern and bright field image of B2 and B3

晶胞参数所得衍射谱而标定。图 10 (a) 为样品 B2 ($\text{LiMn}_{0.33}\text{Co}_{0.67}\text{O}_2$) 某颗粒的明场像, 图中箭头所指颗粒为选区衍射的光圈所套中的样品区域, 在透射电镜下观察到的样品形貌完全不同于扫描电镜图像中的球状形貌, 球状样品经过研磨破碎后解理成为细小颗粒, 进而在明场像中观察到的图像呈薄片状。图 10(b) 为样品 B2 ($\text{LiMn}_{0.33}\text{Co}_{0.67}\text{O}_2$) 沿 $[11\bar{2}0]$ 带轴下的电子衍射花样, 满足菱面体点阵的消光规律。图 10(c) 为样品 B3 ($\text{LiMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$) 沿 $[0001]$ 带轴下的电子衍射花样, 制备透射样品时大量球状颗粒在外力作用下沿垂直于 c 轴的平面发生层状解理, 在透射样中易于观察到沿 $[0001]$ 带轴的电子衍射花样, 样品 B3 所具备的层状结构较样品 B2 更好。良好的层状结构为 Li^+ 的脱嵌/嵌入提供了更好的条件, 进一步验证了样品 B3 具有更好循环性能的实验结果。

3 结 论

(1) 经共沉淀法制备前驱体, $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下经不同时长烧结得到 $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 单相锰钴酸锂, 由 DSC 和 TG 曲线确定其烧结温度范围; X 射线衍射结果显示 3 种样品均具有较好的 LiCoO_2 层状结构, 空间群为 $R\bar{3}m$, 属于菱面体点阵; 自样品 B1 至样品 B3, 其晶胞参数逐渐减小。

(2) 经 SEM 分析, 3 种样品 B1、B2 和 B3 的形貌均为球状颗粒, 其中 B1、B2 的球状颗粒规整度较差, B3 样品的球状形貌规整度最好。

(3) 根据样品 B1、B2 和 B3 的循环性能图, 样品 B3 的首次充放电比容量分别为 137.9 、 $114.3\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 高于样品 B1、B2, 其循环性能稳定性、比容量和循环效率均高于样品 B1、B2, 说明采用 $n_{\text{Co}}:n_{\text{Mn}}=1:1$ 的比例和更长保温时间的样品具有更好的电化学循环性能。

(4) 在 TEM 分析下, B3 样品大多沿垂直与 c 轴的平面解理, 较 B2 样品而言具有更好的层状结构, 因此其电化学循环性能更优。

参考文献:

- [1] LI Wei (李卫), TIAN Wen-Huai (田文怀), QI Lu (其鲁). *Inorg. Chem. Ind.* (无机盐工业), **2015**, **47**(6):1-5
- [2] JIANG Bing (蒋兵). *Hunan Nonferrous Metals* (湖南有色金属), **2011**, **27**(1):39-42
- [3] TANG Gui (唐珪), LIU Zhong (刘忠), LI Xiao-Yu (李晓宇), et al. *Hot Working Technol.* (热加工工艺), **2015**(10):20-22
- [4] HU Guo-Rong (胡国荣), LIU Yan-Jun (刘艳君), PENG Zhong-Dong (彭忠东), et al. *Chin. J. Nonferrous Met.* (中国有色金属学报), **2007**, **17**(1):59-67
- [5] ZHAO Shu-Ming (赵铭姝), WANG Fei (汪飞), SONG Xiao-Ping (宋晓平). *Chin. J. Nonferrous Met.* (中国有色金属学报), **2005**, **15**(9):1396-1402
- [6] HU Guo-Rong (胡国荣), LU Wei (卢苇), LIANG Long-Wei (梁龙伟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2015**, **31**(1):159-165
- [7] YOU Mei-Ling (游美玲), TONG Qing-Song (童庆松), LI Xiu-Hua (李秀华), et al. *J. Electrochem.* (电化学), **2014**, **20**(1):22-27
- [8] Shui J L, Lin B, Liu W L, et al. *Mater. Sci. Eng. B*, **2004**, **113**(3):236-241
- [9] WANG Chao (王超), LIU Xing-Quan (刘兴泉), LIU Hong-Ji (刘宏基), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2012**, **28**(9):1835-1842
- [10] Li L J, Li X H, Wang Z X, et al. *Powder Technol.*, **2011**, **206**(3):353-357
- [11] Lim J, Lee S, Suzuki K, et al. *J. Power Sources*, **2015**, **279**(6):502-509
- [12] Kim M H, Shin H S, Shin D, et al. *J. Power Sources*, **2006**, **159**(2):1328-1333
- [13] JU Bo-Wei (鞠博伟), WANG Xian-You (王先友), WEI Qi-Liang (魏启亮), et al. *Chin. J. Nonferrous Met.* (中国有色金属学报), **2013**(6):1633-1639
- [14] Strobel P, Tillier J, Diaz A, et al. *J. Power Sources*, **2007**, **174**(2):910-915
- [15] Markovsky B, Rodkin A, Salitra G, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, **151**(7):A1068-A1076
- [16] Gummow R J, Liles D C, Thackeray M M. *Mater. Res. Bull.*, **1993**, **28**(3):235-246
- [17] Gummow R J, Thackeray M M, David W, et al. *Mater. Res. Bull.*, **1992**, **27**(3):327-337