

碳酸盐前驱体 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 合成条件的研究

喻 东, 钟盛文, 张 骞, 胡 伟, 王玉香

(江西理工大学 材料与化学工程学院, 江西 赣州 341000)

摘 要:以碳酸盐为沉淀剂,采用共沉淀法合成 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 前驱体,再按照一定的锂配比将其烧结合成层状 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 。通过 SEM 及电性能测试仪等方法研究了碳酸盐前驱体的合成条件,考察了碳酸盐前驱体的振实密度与合成的 pH 值、溶液浓度以及反应时间的关系。经过实验分析,在 $\text{pH}=8$ 、溶液浓度为 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、反应时间 $12\sim 13\text{ h}$ 时合成的碳酸盐前驱体 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 振实密度达到最高值 $0.98\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

关键词:共沉淀;前驱体;合成

中图分类号:TQ127.1⁺3

文献标识码:A

文章编号:1008-5548(2008)05-0013-05

Study on Synthesis Conditions of Precursor $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$

Yu Dong, Zhong Shengwen, Zhang Qian

(Faculty of Materials and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: The precursor $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ was synthesized by carbonate co-precipitation, and then mixed it with certain $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. The layered $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ was obtained by high temperature solid state reaction. The powder was characterized by scanning electron microscopy (SEM). The synthesis condition of precursor $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ was studied. The influences of pH, reactant concentration and reaction time on the density of precursor $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ were investigated. The results showed that the density was the maximum when the $\text{pH}=8\sim 9$, $c=2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ and $t=12\sim 13\text{ h}$.

Key words: co-precipitation; precursor; synthesis

目前,比较成熟的二次锂离子电池用正极材料有 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、以及尖晶石型 LiMn_2O_4 。其中 LiCoO_2 具有比容量高、高且平稳的放电平台及良好的循环性能^[1-2],但钴的储量有限,且有毒性对环境污染较大。而 LiNiO_2 虽然与 LiCoO_2 同样具有 α -

NaFeO_2 结构,且具有比容量高的特点,但 LiNiO_2 的合成条件苛刻,热稳定性差,在较高温度下发生分解,合成过程及合成后的产物容易吸水,不易进行大量的商业化生产。尖晶石型 LiMn_2O_4 耐过充、安全性能好,但循环性能差,高温($55\text{ }^\circ\text{C}$ 以上)容量衰减快,理论比容量相对较低($148\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$),难以制得纯净的单相产物,而且充放电时尖晶石结构不稳定^[3]。 LiMnO_2 是热力学不稳定体系,而且未经掺杂的 $m\text{-LiMnO}_2$ 虽然能获得高达 $270\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的首次充电比容量,但在首次充放电时比容量就衰减的非常严重,几乎只有一半的容量能够保持。这是由于 $m\text{-LiMnO}_2$ 的结构在首次循环中就开始转变为尖晶石结构几个循环后就几乎完全转化为尖晶石相^[4]。

最近有关 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 的报道引起了大量锂离子电池工作者的兴趣。 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构,其中镍、钴、锰的化合价分别为 +2、+3、+4 价。在 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 中,Co 的电子结构与 LiCoO_2 中的 Co 一致,而 Ni 和 Mn 的电子结构却不同于 LiNiO_2 和 LiMnO_2 中 Ni 和 Mn 的电子结构,防止发生由大量的 Ni^{3+} 转变为 Ni^{2+} 从而造成的电池可逆容量降低及不安全性,并且有效地抑制了 Jahn-Teller 效应,防止了 Mn^{3+} 发生歧化反应,使得生成的 Mn^{2+} 并溶解于电解液中并造成电极活性物质的损失。 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 是 LiCoO_2 异构体,电化学性能也与 LiCoO_2 相似,并且该材料的放电容量较高,循环性能也令人满意,是最有希望取代 LiCoO_2 的新型正极材料^[5-7]。

最初的层状 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 的前驱体多为 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 。此种氢氧化物前驱体是通过将镍、钴、锰的盐与 NaOH 溶液共沉淀并配合一定量的氨水作为络合剂制得的^[8]。最近也有报道指出通过 Na_2CO_3 与镍、钴、锰的盐共沉淀制得 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 前驱体^[9]。以氢氧化钠作沉淀剂制备前驱体的方法相比,采用碳酸钠作沉淀剂制备 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 前驱体具有 pH 值易于控制、颗粒更易成球状、有较高的放电比容量的特点。

收稿日期:2007-12-13。

基金项目:国家自然科学基金资助项目,编号:50762004。

第一作者简介:喻东(1983-),男,硕士研究生,主要研究方向为锂离子电池正极材料。

通信作者:钟盛文(1963-),男,博士,教授。电话:0797-8312412, E-mail:zhongshw@126.com。

如何通过控制反应条件而得到高密度的球形碳酸盐前驱体 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$, 对于获得优良性能的正极材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 起着决定性的作用。在本文中, 我们以工业级的原料研究了高密度球形前驱体 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 的合成, 再以一定量的锂配比将其混合后, 高温烧结生成层状 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 。

1 实验

1.1 三元前驱体 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 的合成

本实验中采用共沉淀法合成三元碳酸盐 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 。沉淀剂采用 97% 的 Na_2CO_3 。以 $n(\text{Ni}^{2+}) : n(\text{Co}^{2+}) : n(\text{Mn}^{2+}) = 1 : 1 : 1$ 的比例称取一定量的 NiSO_4 、 CoSO_4 、 MnSO_4 混合均匀后完全溶解成 $c(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}) = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液, 在 $\text{pH} = 9$ 的环境下以一定的流速、温度及搅拌速度进行共沉淀反应, 待反应完全结束后, 再陈化一定的时间后经去离子水洗涤、干燥, 得到棕色 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 前驱体粉末。

1.2 层状正极材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 的合成

将得到的碳酸盐 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 先于高温炉中在 660°C 下加热 24 h, 使其脱去 CO_2 , 得到氧化物 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}$ 。再将氧化物 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}$ 与 58.2% 的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 按照一定的配比混合均匀后在高温炉中分两个高温段进行烧结。首先在 760°C 的条件下焙烧 30 h, 再在 950°C 的条件下焙烧 30 h 后得到黑色的层状正极材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 。经碾磨后, 过 200 目筛, 得到粉末状产物 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 。

1.3 测试

采用日本理学 Miniflex 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察前驱体和产物的形貌。将层状正极材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 、乙炔黑、PVDF 按照 90 : 4 : 6 的比例进行混合, 再配以一定量的 NMP 在 QM-1SP2-CL 型行星磨中充分混合均匀后, 将混合好的材料涂布于铝箔之上, 烘干、对辊、制成 AA 型电池正极极片。

将制得的正极极片与由 MCMB (上海杉杉科技有限公司) 涂布而成的负极极片相配合卷制成 AA 型电池。再在手套箱中, 以 LBC 305-125 (深圳宇邦化工有限公司) 电解液注液。封口后静止 24 h 后进行化成。在 CT2001A 型 Land 蓝电测试系统上测试材料充放电性能。

2 结果与讨论

2.1 pH 值对前驱体振实密度的影响

图 1 (a)、(b) 分别为 $[\text{M}^{2+}]$ (M 为 Mn、Ni、Co) - $c[\text{CO}_3]^{2-}$ 体系和 $c[\text{M}^{2+}]$ - $c[\text{OH}^-]$ 体系的 $\lg c[\text{M}^{2+}]$ - pH 的关系曲线。由图 1(a) 可知, 在 pH 小于 7 时, 溶液中的 Co^{2+} 以及 Mn^{2+} 在反应过程中基本能形成碳酸盐沉淀, 但 Ni^{2+} 还不能完全沉淀。在 pH 大于 8 时, 溶液中 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 离子浓度低, 溶液中离子基本形成碳酸盐沉淀。由图 1 (b) 可知, 要使溶液中的 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 能完全形成氢氧化物沉淀, 要求 pH 大于 10。综合图 1(a)、(b) 可看出, pH 增加有利于形成沉淀, pH 大于或等于 8 时, 能形成以碳酸盐沉淀为主的完全沉淀, 随 pH 的持续增加, 氢氧化物沉淀增加, 因此沉淀物的组成实际上是属于以碳酸盐与氢氧化物为混合成分的碱式碳酸盐。

图 2 是在不同 pH 与沉淀物振实密度的关系图。可以看出, 在 pH 值由 6 到 10 的范围内, 随着 pH 值的升高, 碳酸盐前驱体 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 的振实密度

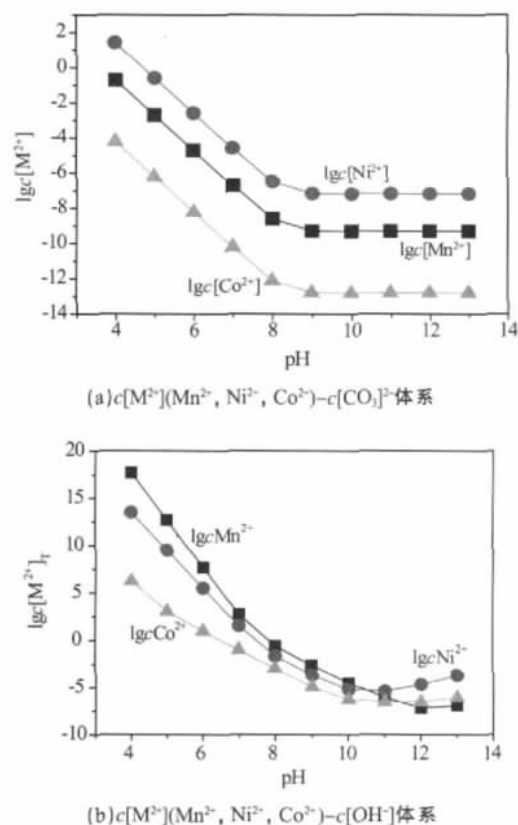


图 1 在不同溶液体系中 $\lg c[\text{M}^{2+}]$ - pH 的关系曲线
Fig. 1 $\lg c[\text{M}^{2+}]$ - pH curves at different system

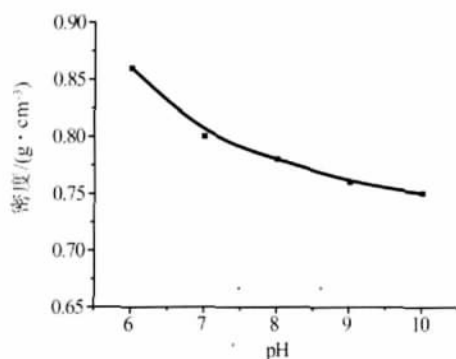


图2 pH值对前驱体振实密度的影响

Fig.2 The effect of pH with density of precursors

逐渐降低,在 pH=6 时,碳酸盐前驱体的振实密度最大值,为 $0.86 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,而后前驱体 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 的振实密度逐渐降低,在 pH=10 时,达到最小值 $0.75 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

对于不同 pH 值条件下合成的前驱体产物进行定量的化学分析,如图 3 中所示,在 pH=6 时,产物中的碳酸盐 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 含量最高,为 84.3%;相应的,在 pH=10 时产物中的碳酸盐 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 含量较低为 42.7%。

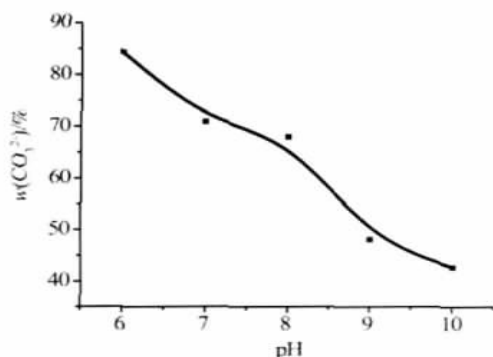


图3 pH值对产物中碳酸盐含量的影响

Fig.3 The effect of pH with the percentage of carbonates

由以上实验结果分析可知,在以 Na_2CO_3 溶液为沉淀剂,采用共沉淀法合成 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 的过程中,随着反应体系中 pH 值的升高,产物中碳酸盐的含量逐渐降低,且振实密度也逐渐降低。所以应在在保证 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 完全沉淀的前提下,控制反应在相对较低的 pH 值条件下进行,因此控制反应 pH=8,从而得到相对较高振实密度的碳酸盐前驱体 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 。

2.2 $c(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})^{2-}$ 浓度对前驱体振实密度的影响

图 4 为 $(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})^{2-}$ 盐液浓度对前驱振实密度的影响。从图中可以看到,当盐溶液的浓度 $c(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})^{2-}$ 从 1.5 到 3.0 的变化过程中,合成

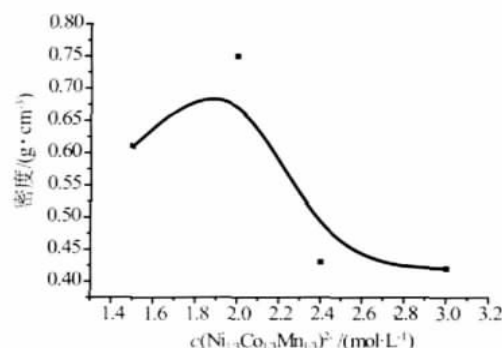


图4 盐液浓度对前驱体振实密度的影响

Fig.4 The effect of $(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})^{2-}$ concentration with density of precursors

的前驱体 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 的振实密度逐渐升高,当达到 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的时候达到了最大值 $0.75 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,而后前驱体振实密度开始降低。

因为该共沉淀反应是在容积为 3 L 的烧杯中进行的,故而浓度过低至 1.5 L 以下时,会因提供的盐离子不足而使得生成的 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 晶粒不足而难以团聚成较大的球形晶体。而当浓度过高至 3 L 以上时,会因提供的盐离子过多而造成碳酸根离子的相对不足,使得部分镍、钴、锰离子无法与碳酸根离子相结合而生成沉淀。同样造成 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 晶粒不足而难以团聚成较大的球形晶体。故而合成的前驱体的振实密度在 $c(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})^{2-}=2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时达到最大值。这一结论,在 Park S H 等人的研究结果中得到了印证^[10]。

2.3 反应时间对前驱体振实密度的影响

图 5 为反应时间对前驱体振实密度的影响。可以看到,在 pH 值、温度、浓度一定的条件下,随着反应时间的增长,所制得的前驱体的振实密度呈逐渐升高的趋势。其中在 6~8 h 的区间内出现了一个平台,然后振实密度继续升高。在 12 h 左右达到最高

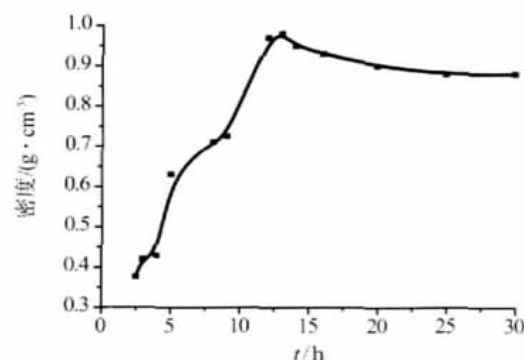


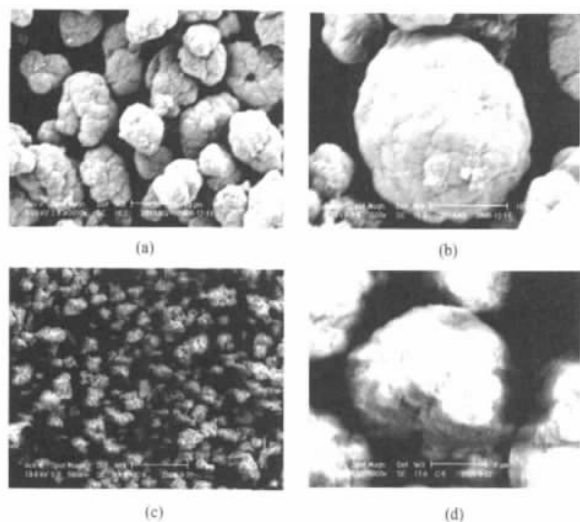
图5 反应时间对前驱体振实密度的影响

Fig.5 The effect of reaction time with density of precursors

值,然后逐渐缓慢降低。这是因为,在共沉淀反应中,开始阶段为镍、钴、锰的盐溶液与碳酸钠相结合发生沉淀反应,所生成的都是 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 小晶粒。而当反应物完全反应结束后, $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 小晶粒聚合成大的球形 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 晶体。故而知,在该条件下进行共沉淀反应时,反应进行 6~8 h 可将沉淀剂完全沉淀彻底。而后,即主要是小晶粒团聚成大晶体的过程。但是当反应时间过长,达到 30 h,由于反应过慢造成反应体系内过渡金属离子浓度不足以供给晶核生长需要,故而合成的碳酸盐前驱体 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 晶粒较小,没有得到充分的生长,发生了振实密度降低的现象。

2.4 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}$ 和 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 的形貌

图 6 分别是前驱体 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}$ 和正极材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 的 SEM 图像。从图中可以看到,在最优化条件下合成得到的前驱体 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}$ 和正极材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 呈较规则的球状。而 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 晶形较 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}$ 团聚的更加紧密,且分散均匀。



(a)低倍率下 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}$; (b)高倍率下 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}$;
(c)低倍率下 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$; (d)高倍率下 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$

图 6 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}$ 及 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 的 SEM 图像

Fig.6 The SEM images of $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}$ and $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$

2.5 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 充放电性能

在本实验中,将振实密度最高的碳酸盐前驱体 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 以一定的锂配比合成正极材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 。将其制成 AA 电池并在 25 °C, 2.75~4.2 V 条件下测试其充放电性能,结果见图 7。从图中可以发现,该种材料的首次放电比容量高于 146 mAh/g,而后略有衰减,在第二次及第三次充放

电过程中,放电比容量达到 143 mAh/g。在对其进行循环性能(图 8)的测试中,该种材料的前 100 次放电比容量基本稳定在 128 mAh/g 以上,表现出了较好的循环稳定性。

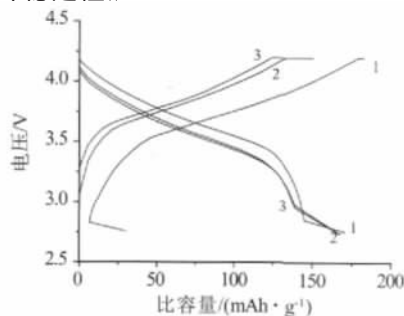


图 7 前驱体振实密度最高的正极材料前 3 次充放电比容量

Fig.7 The specific capacity of cathode $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$

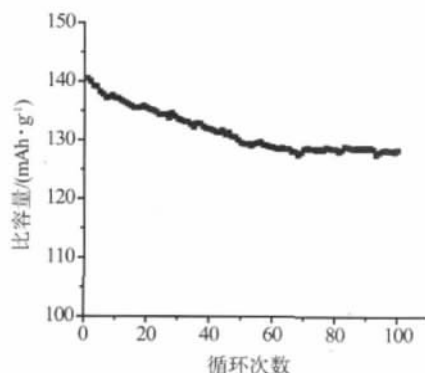


图 8 正极材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 的循环性能

Fig.8 The cycle performance of cathode $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$

3 结论

1)研究了以 Na_2CO_3 溶液为共沉淀剂,通过共沉淀法制备高密度的球形前驱体 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 的最佳条件为 pH=8、溶液浓度 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、反应时间 12~13 h。在此条件下合成的前驱体 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 的振实密度达到了 $0.98 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$;

2)采用 SEM 对合成的前驱体及以之配锂合成的正极材料进行了观察,发现所制得的前驱体及其正极材料皆近似为球形,分散度较好;

3)通过电性能测试仪测试以高密度前驱体 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{CO}_3$ 合成的正极材料的充放电性能,发现该材料具有相对理想的放电比容量及稳定的循环性能。

参考文献(References):

- [1] FEY G T K, HSIEH M C, JAW H K, et al.[J] Power Sources, 1993, 44(1-3):673-680.

- [2] 冯胜雷, 梁辉. Pechini 法制备 LiCoO_2 机理的研究[J]. 无机材料学报, 2005, 20(4): 976-980.
- [3] 郭炳焜. 锂离子电池[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2002.
- [4] LI Guo-hua, YOSHIHIRO K. Structural changes of manganese spinel at elevated temperatures[J]. Solid State Ionics, 2002, 146: 55-63.
- [5] 禹筱元, 胡国荣. 层状 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 正极材料合成及电化学性能[J]. 电源技术, 2005, 29: 641-643.
- [6] 李改变, 陈白珍, 金基名. 锂离子电池正极材料 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 的合成及电化学性能的研究[J]. 材料导报, 2005, 19: 266-268.
- [7] JIAN Guo, LI Fangjiao. Effect of synthesis condition on the structural and electrochemical properties of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ prepared by the metal acetates decomposition method [J]. Electrochimica Acta, 2006, 51: 3 731-3 735.
- [8] SHAJU K M, SUBBA RAO G V. Performance of layered $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ as cathode for Li-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2002, 48: 145-151.
- [9] CHO T H, PARK S M. Effect of synthesis condition on the structural and electrochemical properties of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ prepared by carbonate co-precipitation method[J]. Power Sources, 2005, 142: 306-312.
- [10] PARK S H, SHIN H S. Synthesis of nanostructured $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ via a modified carbonate process[J]. Chem Mater, 2005, 17: 6-8.

欢迎订阅《化工科技市场》杂志

国内外公开发行

欢迎投稿 欢迎刊登广告

《化工科技市场》是由全国化工商品科技情报中心站主办,天津化工研究设计院协办,面向国内外公开发行的国家级化工科技类月刊,目前发行量 12 000 多册。本刊以科学技术是第一生产力为指导思想,以发展中国化工信息产业为己任,以推动化工科技成果商品化、产业化,促进化工商品流通、优化化工科技资源配置和促进中国化工事业腾飞为目标,全面报道国内外最新化工技术进展、市场发展趋势和化工进出口走势。

本刊主要栏目设有【发展论坛】、【研究与进展】、【市场论坛】、【贸易专栏】、【拟建项目】、【政策导向】、【行业动态】、【新产品新技术】和【技术转让与合作】、【技术难题与求解】、【供求信息】等,力求在内容上贴近于市场,增加刊物的互动性,为高校、研究院所和生产企业的化工科研人员、生产管理人员、设备生产与销售、商贸界人士、政府科技服务人员提供一个交流的平台。

欢迎订阅本刊,本刊编辑部全体人员竭诚希望社会各界人士对我们的杂志提出宝贵意见,为我们杂志的发展出谋划策。本刊每期正文 72 页,大 16 开版本,每期订价 12 元,全年 144 元。邮发代号 82-925,全国各地邮局均可订阅,也可与本刊编辑部联系,联系方式如下:

单位:《化工科技市场》编辑部	地址:天津市红桥区丁字沽三号路 85 号	邮编:300131
开户名:中海油天津化工研究设计院	开户行:工行天津市新村支行	电话:022-26689033 26689901
账号:0302080509008655388	传真:022-26678212	联系人:吕萍 E-mail:hgkjsc@163.com

欢迎订阅 2009 年《化学推进剂与高分子材料》

《化学推进剂与高分子材料》是由黎明化工研究院主办,中国聚氨酯工业协会、全国化学推进剂信息站协办的国内外公开发行的化工科技期刊,是《中国期刊网》、《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊,《万方数据-数字化期刊群》全文收录期刊,《中国核心期刊(遴选)数据库》来源期刊,《中国学术期刊综合评价数据库》统计源期刊。

本刊主要报道聚氨酯、胶黏剂、涂料、工程塑料等高分子材料,化学推进剂原材料以及精细化工等相应专业研究论文、专论与综述、生产实践经验总结、新产品和新知识介绍、国内外科技信息及市场动态等。

本刊内容新颖,信息量大,印刷质量好,在全国化工系统中有一定影响。在 1993、1996、2002 年全国石化系统化工期刊评比中连获优秀期刊奖。2006 年荣获第六届全国石油和化工行业优秀期刊(专业技术类)二等奖。

本刊为双月刊。国内刊号为 CN 41-1354/TQ,国际刊号为 ISSN 1672-2191,广告经营许可证号为 4103004000006。采用国际标准大 16 开,由专业印刷厂精心承作。彩色封面印刷,设计装潢精美,正文内容及插页广告均用铜版纸。内地:每期定价 10 元,全年定价 60 元;港澳台:50 美元/年(400 港元/年);国外:60 美元/年。皆含邮资。本刊自办发行,同时又参加了全国非邮发报刊联合发行等,以方便单位和个人订阅。竭诚欢迎订阅者随时来电来函索取订单,也可直接寄款编辑部订阅。

内容丰富 设计精良
印刷精美 发行广泛
真诚欢迎您订阅、投稿以及发布广告!

本刊地址:河南省洛阳市王城大道 69 号(471000) 联系人:徐梅青 王喜荣 联系电话:0379-62301694 62303751
户名:黎明化工研究院 开户行:工行九都支行营业部 账号:1705 0240 1920 0032 815
传真:0379-62307056 E-mail:lminfo2000@yahoo.com.cn