



层状 $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 的合成及显微结构

周 然¹, 王 琛¹, 梁 钰¹, 石逸扬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: 为了研究具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构的复杂钴氧化物原子排列规律, 采用固相反应合成了 $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 多晶粉末, 并利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微分析(SEM)和透射电子显微分析(TEM)等检测手段对其形貌、晶体结构等进行了表征。结果表明: 一般处理状态下, $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 为片状, 其晶体结构与层状 LiCoO_2 相似, 但在某些处理状态下通过 TEM 观察到沿[0001]带轴衍射花样中出现菱面体晶系中应该消光 $\{10\bar{1}0\}$ 的晶面族。这说明 $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 的晶体结构已经由菱面体结构转变成六方结构。

关键词: $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$; 电子衍射; 晶体结构; 合成

中图分类号: O614.11; O766

文献标志码: A

Synthesis and microstructure of layered cobaltite $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$

ZHOU Ran¹, WANG Chen¹, LIANG Yu¹, SHI Yi-yang¹, AI Yan-ling^{1,2}

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

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

Abstract: In order to research the structure of complex cobalt oxide compounds with the similar crystallographic features of $\alpha\text{-NaFeO}_2$, the solid state reaction was used to prepare the $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$, whose crystal structure and morphology were characterized by X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy(SEM), transmission electron microscopy (TEM). The results show that, under normal conditions, the platelet-like $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ and layered $\text{LiCoO}_2(R\bar{3}M)$ have similar crystal structures. However, the extinction spots of crystal-plane $\{10\bar{1}0\}$ of rhombohedral $R\bar{3}m$ space group in [0001] zone axis is detected in TEM patterns, which indicates that the crystal structure of $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ has transformed from rhombohedra system to hexagonal system.

Key words: $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$; electron diffraction; crystal structure; synthesis

近年来, 层状碱金属钴氧化物 A_xCoO_2 ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}$)吸引了科研工作者的极大兴趣。层状 Li_xCoO_2 早已作为电极材料广泛用于二次锂离子电池中^[1-2], 并通过不同原子位掺杂获得较好的电循环性能^[3-5]; 而 Na_xCoO_2 拥有多种层状结构, 也已用作钠离子电池电极材料^[6-7], 同时表现出极其优良的热电性, 其低温超导电性也引起了广泛研究^[8-10]。因此, 研究者们通过制

备 Li^+ 、 Na^+ 共生的碱金属钴氧化物来研究层状 A_xCoO_2 微观结构与宏观性质之间的关系。BALSYS 等^[11]最先制备出 Li 和 Na 摩尔比接近 1:1 的稳定化合物 $\text{Li}_{0.43}\text{Na}_{0.36}\text{CoO}_{1.96}$, 通过中子粉末衍射确定其空间群为 $P6_3/mmc$, 晶格常数 $a=2.839 \text{ \AA}$, $c=20.36 \text{ \AA}$ 。化合物中 O 离子以 $\text{A}-\text{B}-\text{C}-\text{A}-\text{A}-\text{C}-\text{B}-\text{A}$ 方式堆垛, 每个单胞包括 4 个 CoO_2 层, Li 离子和 Na 离子分

基金项目: 长沙市科技计划资助项目(K 1005011-11)

收稿日期: 2014-02-04; 修订日期: 2015-05-20

通信作者: 艾延龄, 副教授, 博士; 电话: 13787182335; E-mail: ylai@csu.edu.cn

层排列在 CoO_2 层两侧。SEMENOVA 等^[12-13]在此基础上研究了具有 $P6_3/mmc$ 结构 $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$ ($x \approx y \approx 0.5$) 的制备条件及结构特征, 发现 $940 \sim 1000^\circ\text{C}$ 为最佳的温度合成范围, 并用拉曼光谱证实 $\text{Li}_{0.43}\text{Na}_{0.36}\text{CoO}_{1.96}$ 中 $\text{O}_3\text{-LiCoO}_2$ 和 $\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$ 的存在。随后, 研究者对 $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$ 的结构也进行了深入研究。MESILOV 等^[14]通过 X 射线吸收光谱分析发现 $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$ 中越靠近材料表面, Li 和 Na 摩尔比越接近化学计量数。BERTHELOT 等^[15]采用过高温 X 射线衍射仪观测 $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$ 相合成过程, 发现具有 OPP9- $(\text{Li}/\text{Na}/\text{Na})\text{CoO}_2$ 的新结构。而对于 $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$ 性能研究中, REN 等^[16]在室温下观测到 $\text{Li}_{0.48}\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2$ 的热电势达到 $180 \mu\text{V}/\text{K}$, 远高于 LiCoO_2 和 Na_xCoO_2 单相的。BOS 等^[17]在此基础上研究发现, 随着碱金属(Li 和 Na)的减少, $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$ 的热电势也减少。

本文作者采用固相合成方法在较低温度 750°C 合成名义成分为 $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 的单相碱金属钴氧化物, 并用多种分析方法进行微观表征, 探究其与六方晶系 $\text{Li}_{0.48}\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2$ 的关系, 为研究晶体结构与性质提供依据。

1 实验

1.1 $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 的固相合成及热分析

$\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 是通过 NaCoO_2 、 Li_2CO_3 和碱式碳酸钴粉末按一定比例混合烧结而成。原料先在 500°C 下预烧结 1 h, 再快速升温至 750°C 分别烧结 8~12 h, 产物随炉冷却得到分析样品。 NaCoO_2 通过 Na_2O_2 与 Co_3O_4 在 500°C 烧结 1 h 制备得到。考虑挥发效应, 原料配比时 Li 和 Na 适当过量, 并在每次烧结前, 对样品进行长时间研磨。同时, 参照高虹等^[18]的方法, 以碱式碳酸钴和碳酸锂为原料在 750°C 烧结 10 h 制备的 LiCoO_2 作为对照样品。

使用日本理学会 TAS100 热分析仪器对原料粉末进行示差扫描量热(DSC)分析和热重分析(TG), 测试温度范围为 $25 \sim 800^\circ\text{C}$, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 气氛为空气。

1.2 $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 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。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。利用 PS-6 真空型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-ASS)对 $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 以及

LiCoO_2 进行 Li 和 Na 含量分析。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 200kV)进行电子衍射和高分辨图像等透射电子显微分析(TEM)。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 的低温合成温度范围

NaCoO_2 、 Li_2CO_3 和碱式碳酸钴粉末固相反应合成 $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 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 3 个明显的吸热峰, 对应温度约为 80 、 300 和 490°C 。 80°C 的吸热峰是样品中水分蒸发造成的。碱式碳酸钴在 300°C 左右发生分解, 造成了第二个吸热峰, 由于碳酸盐分解释放大量 CO_2 , 与此温度对应的 TG 曲线出现了明显质量损失。正常情况下, Li_2CO_3 的分解温度约为 700°C , 但由于碱式碳酸钴分解产生的高活性 Co_3O_4 具有催化作用, 能使其在 450°C 开始分解, 500°C 左右就能够大量分解, 反应为 DSC 曲线中第三个吸热峰, 此时 Li_2CO_3 的分解也对应了质量损失曲线下行。

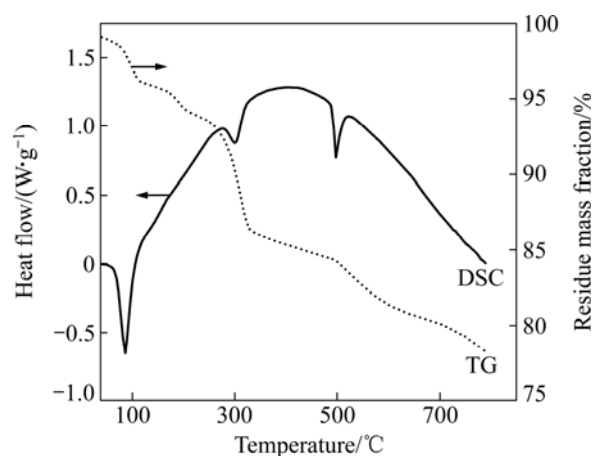


图 1 NaCoO_2 、 Li_2CO_3 和碱式碳酸钴混合物的 TG 和 DSC 曲线

Fig. 1 TG and DSC curves of mixture including NaCoO_2 , Li_2CO_3 and basic cobaltous carbonate

2.2 $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 的 X 射线衍射分析

图 2 所示为 $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 在不同烧结工艺下得到的样品的 XRD 谱。对比固相烧结的 LiCoO_2 标准样 XRD 峰可知, 不同烧结时间后 $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 样品材料特征峰尖锐, 基本保持 LiCoO_2 晶体结构特征。在 750°C 烧结 8 h 后, 样品中观察到 Co_3O_4 衍射峰, 而在

10 和 12 h 的衍射样中, Co_3O_4 峰值已经消失, 材料衍射峰(006)和(102)及(108)和(110)均分裂完好, 晶化程度较高, 无明显杂峰, 表明 10 h 以上的烧结制度已能制备较纯单相多晶粉末样品。参考 LiCoO_2 晶体学数据 ($a=2.8146$, $c=14.0537$, $R\bar{3}M$)^[19], 采用 Rietveld 法计算不同烧结时间的 $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 的晶格参数 a 、 c 以及 c/a 值, 如表 1 所列。随烧结时间的增加, $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 的晶格参数均随之增加, c 轴晶格参数的增速快于 a 轴的。相对于 LiCoO_2 的 XRD 谱, $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 的 XRD 谱整体左移, 说明结构中有离子被更大半径的离子代替。烧结 8 h 试样中(006)晶面衍射峰并不明显, 随烧结时间的延长衍射强度逐渐增加, 并出现宽化。这很可能是由于烧结过程 LiCoO_2 中 3a 位的 Li^+ 被 Na^+ 取代造成的。层状 LiCoO_2 的(006)晶面只有 Li^+ 占位, 而由于引入了原子序数和离子半径更大的 Na^+ , $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 的(006)面衍射能力更强, 同时, Na^+ 取代造成了晶格畸变, 产生衍射峰宽化。

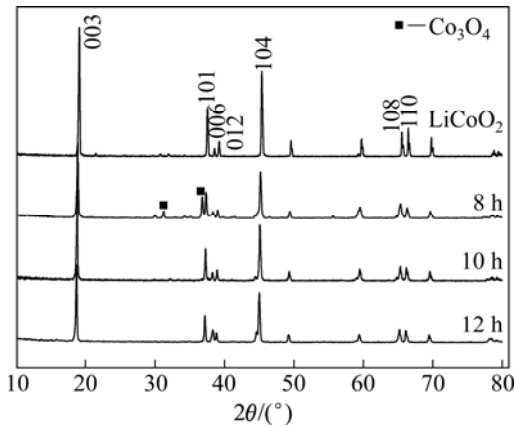


图 2 750 °C 下不同烧结时长 $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 的 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ at 750 °C for different sintering time

表 1 750 °C 烧结不同时间合成的 $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 的晶胞参数 a 、 c 值以及 c/a 比值
Table 1 Lattice parameters of a , c and c/a ratio of $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ synthesized at 750 °C for different sintering time

Sintering time/h	a/nm	c/nm	c/a
8	2.8172	14.0816	4.9983
10	2.8215	14.1032	4.9984
12	2.8251	14.1226	4.9989

2.3 $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 的成分分析及形貌特征

利用电感耦合等离子体原子吸收光谱(ICP-AAS)对不同烧结时间的 $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 进行锂和钠的精确含量进行测定, 其结果列于表 2 中。从表 2 可以发现, 经过长时间的烧结, 钠元素挥发较多, 锂离子挥发较为稳定, 当烧结时间为 10~12 h 时, 基本不变。

图 3 所示为经不同时间烧结合成的 $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 层状相的 SEM 像。从图 3 可以看出, 合成的颗粒形状为片状, 但是颗粒状态区别较大。烧结 8 h 样品的 SEM 像中颗粒较小, 但比较规整; 烧结 10 h 样品的

表 2 750 °C 不同烧结时间后合成的 $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 的 Li 和 Na 含量
Table 2 Li and Na content in $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ synthesized at 750 °C for different sintering time

Sintering time/h	Nominal composition		ICP-AES	
	Li	Na	Li	Na
8	0.500	0.500	0.489	0.450
10	0.500	0.500	0.485	0.412
12	0.500	0.500	0.484	0.410

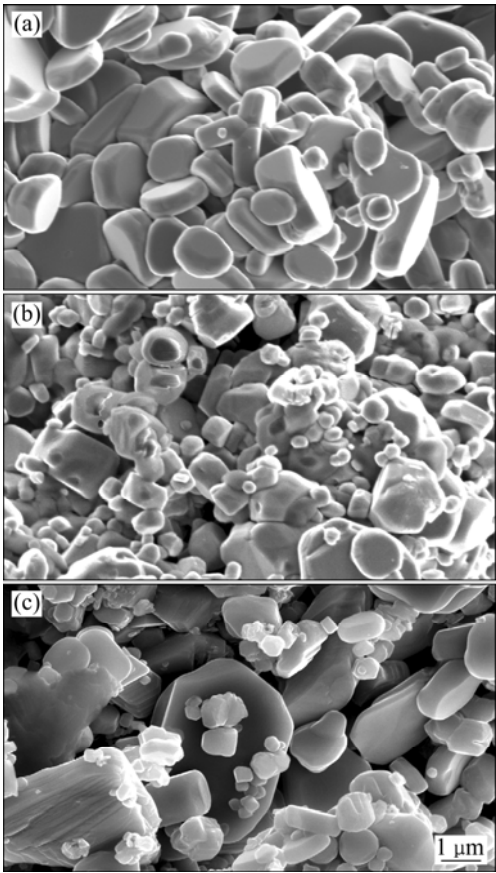


图 3 750 °C 下不同烧结时间的 $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 的 SEM 像
Fig. 3 SEM images of $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ synthesized at 750 °C for different sintering time: (a) 8 h ; (b) 10 h; (c) 12 h

颗粒大小很不均匀,部分颗粒明显增大;而烧结 12 h 的样品中,大颗粒数量明显增多,最大颗粒半径可达 $3\ \mu\text{m}$ 左右。图 2 中,与标准 LiCoO_2 的 XRD 谱相比,不同烧结时间后, $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 的 XRD 衍射峰(006)峰宽较大,随着烧结时间延长,没有明显减少的趋势,而由图 3 的 SEM 像可以判断,造成 XRD 衍射峰峰宽较大的原因很有可能不是颗粒过小,而是晶格发生畸变。

2.4 $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 的电子显微分析

图 4 所示为 LiCoO_2 和烧结 12 h 合成的 $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 沿[0001]晶带轴下的电子衍射花样及高分辨照片,其中电子衍射花样是根据 LiCoO_2 晶格常数标定后的结果。图 4(a)所示为 LiCoO_2 沿[0001]带轴的电子衍射花样,满足菱面体点阵消光规律。而图 4(b)中, $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 沿[0001]带轴的电子衍射花样出现了菱面体点阵中原本消光的 $\{10\bar{1}0\}$ 晶面族斑点。图

4(c)所示为烧结 12 h $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 在某个区域下沿[0001]带轴的高分辨像及傅立叶转变花样,图 4(d)所示为同种材料另外一个区域沿[0001]带轴的电子衍射花样及高分辨像,这些区域的花样中都出现了 $\{10\bar{1}0\}$ 晶面族斑点,说明在这种烧结工艺下,绝大部分晶粒已经转变成了与 LiCoO_2 不同的晶体结构。从图 4(c)和(d)所示的衍射花样还可以看出,在某些特殊区域,甚至出现了沿 $[10\bar{1}0]$ 方向的两倍周期有序,对于这些局部区域的有序,本文作者正在进一步研究中,但对于未出现有序的晶体结构,经过分析与模拟后,其晶体结构是可以确定的。

由表 2 的 ICP-AAS 结果说明固相反应过程烧损较小,因此, $\{10\bar{1}0\}$ 晶面族衍射斑点的出现不是由于反应中成分变化等原因引起的结构改变,而是由晶体内部自身原子排列规律变化造成的。WANG 等^[20]研究 HL- LiCoO_2 晶体结构时也曾发现相似衍射斑点,认为是由原本分层的 Li 和 Co 原子混排造成的,考虑到

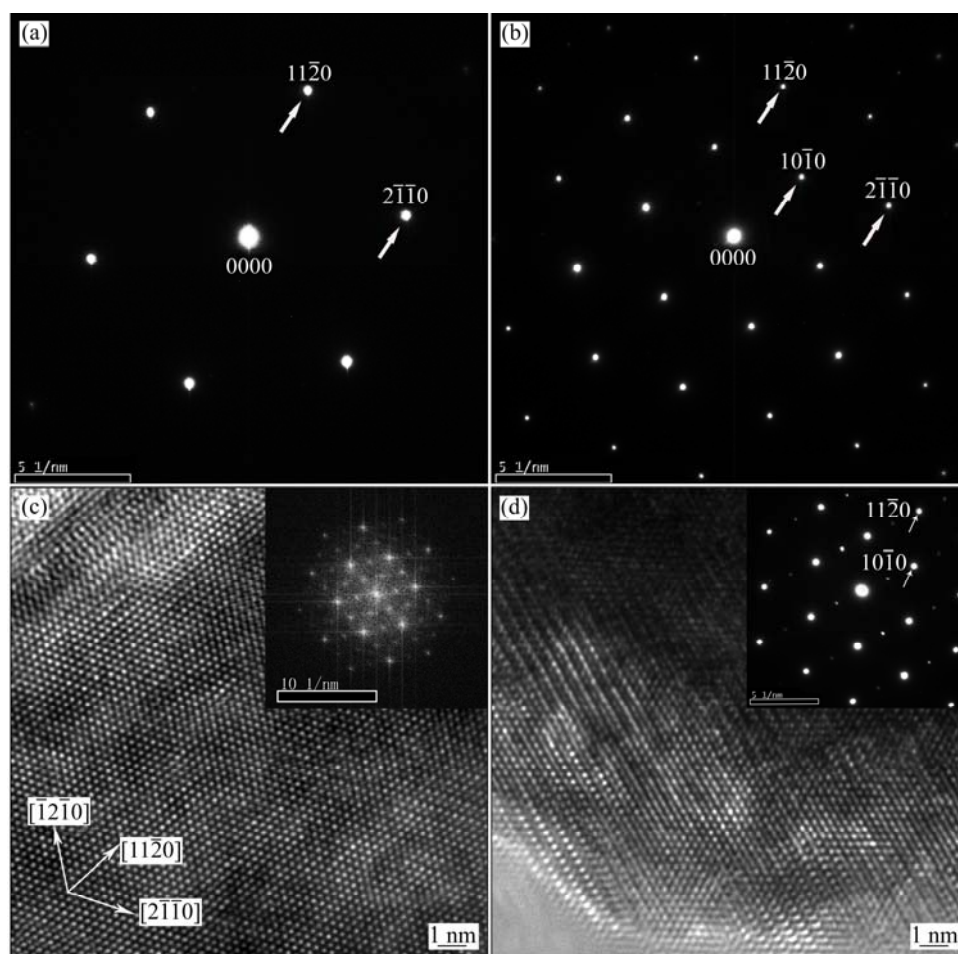


图 4 $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 的选区电子衍射花样及高分辨像

Fig. 4 Selected area diffraction pattern (SADP) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM): (a) LiCoO_2 , SADP, [0001]; (b) $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$, SADP, [0001]; (c) HRTEM and fast Fourier transformation (FFT) of $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$, [0001]; (d) HRTEM and SADP of $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$, [0001]

Li_2CO_3 晶体结构及本实验制备 $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 原料的特点, 这种可能性应该不大, 因为层状 LiCoO_2 中, Li 原子半径较小, 较易从氧四面体中脱离。根据 TAKAHASHI 等^[21]的数据进行计算, O-Co-O 层氧原子间距为 1.985 Å, O-Na-O 层间距为 3.221 Å, 相对而言, O-Na-O 原子层更容易引入新的原子, 同时, 从表 2 可知, 反应过程中 Na 原子烧损较多, 边缘可能存在较多空位和位错等缺陷, 游离的 Li 原子便利用了这些缺陷进入 Na 原子层, 并随反应时间延长在 Na 原子间扩散。通过上述分析可知, $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 中出现 Li、Na 原子混合层是大概率事件。

基于以上判断以及 XRD 结果中 $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 与 LiCoO_2 衍射花样基本相似的事实, 结合晶体学方面的知识, 采用 CrystalMaker 软件建立了一个如图 5(a)所示的模型, 其点阵常数及原子占位参考 Co-O 层由共边的钴氧八面体组成, Li 很难进去取代 Co。本实验中制备的 $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 原料为 NaCoO_2 、 Li_2CO_3 和碱式碳酸钴, NaCoO_2 也属 $R\bar{3}m$ 空间群, Na 占 3a 位, Co、O 原子的 Wyckoff 位置与 LiCoO_2 的完全相同; Li_2CO_3 分解生成的 Li_2O 为 $Fm\bar{3}m$ 结构, Li 原子占据

氧四面体中心; 碱式碳酸钴可分解尖晶石结构的 Co_3O_4 , 其中 Co^{2+} 占据氧四面体中心, Co^{3+} 占据氧八面体中心, 这些氧八面体也是以共边方式相连, 与 LiCoO_2 的 CoO_2 层排列形式一致。因此, 随着固相反应进行, Co 和 O 原子很可能在氧充足的条件下迅速形成 CoO_2 层, 而由 HOLZAPFEL 等^[19]的 LiCoO_2 数据建立的模型中 CoO_2 层位置及堆垛方式不变, 由于 Na 原子引入, 原 3a 位的原子以 Li-Na-Li(Na)-Li-Na-Li(Na)...方式堆垛, 这种结果使得晶体已经不能满足菱面体点阵的平移对称规律, 晶体的结构为简单六方, 但其晶格常数与 $R\bar{3}m$ 的 LiCoO_2 用六角坐标表示时基本相同, 因为只有这样粉末多晶衍射结果才有可能与 LiCoO_2 的花样相近。根据这个模型计算出的 XRD 粉末衍射花样与 [0001] 带轴电子衍射花样如图 5(b)和(c)所示, 其中图 5(b)中上部分所示为烧结 12 h 的 $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 样品的粉末 XRD 谱, 曲线为计算出来的结果。对比 X 射线实验与计算结果可以看出, 除了小角度的 (001)、(002) 晶面衍射峰外, 其他峰值匹配较好。(001)和(002)峰之所以检测不到, 这是因为(001)晶面衍射峰角度较小, 同时, 在计算结果中这两个衍

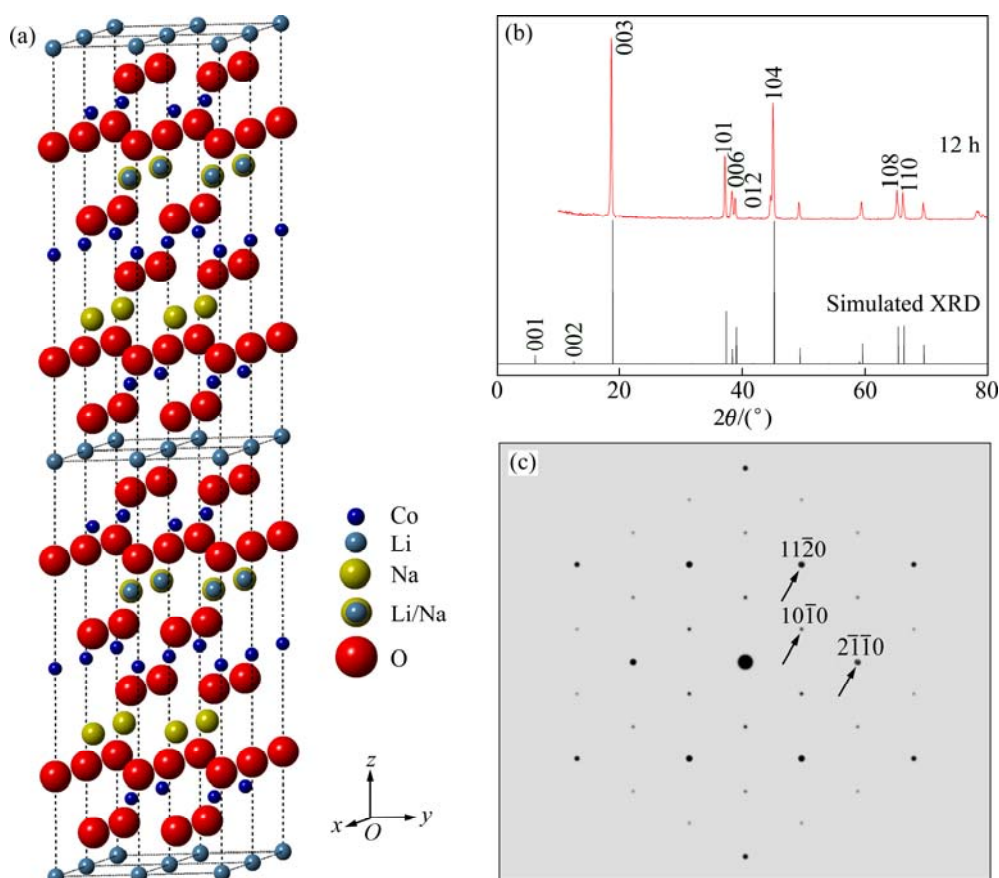


图 5 $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 的层状结构模型与模拟结果

Fig. 5 Structure model and simulated results of $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$: (a) Structure model; (b) Experiment and simulated results of XRD pattern; (c) Simulated diffraction pattern, [0001]

射峰的强度也不超过 3%，所以，在实验结果中观察不到是正常的。计算出来的 $[0001]$ 带轴电子衍射花样出现了明显的 $\{10\bar{1}0\}$ 晶面族斑点，但强度较实验结果偏低，考虑到实际情况存在二次衍射及动力学效应，该结果也是正常的。由此可以断定，烧结 12 h 的 $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 样品的晶体结构应该已经转变成了简单六方结构。

3 结论

1) 采用固相合成法制备了单相 $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 多晶粉末，其结晶度高、烧损量少，XRD 衍射花样及晶格常数与层状 LiCoO_2 相近。

2) $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 多晶粉末呈片状，晶粒随烧结时间增加而长大，最大的颗粒半径为 2~3 μm 。

3) $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ 多晶粉末沿 $[0001]$ 带轴出现原本消光的 $\{10\bar{1}0\}$ 晶面族电子衍射斑点，并存在局部两倍周期有序。晶体结构转变为六方结构，其中 Co 和 O 原子沿 c 轴保持六方最密堆积，Li 和 Na 原子以 Li-Na-Li-Na-Li-Na-Li-Na... 方式堆垛。

REFERENCES

- [1] 张卫民, 杨永会, 孙思修, 刘兆平, 宋新宇. 二次锂离子电池正极活性材料— LiCoO_2 制备研究进展[J]. 无机化学学报, 2000, 16(6): 873–878.
ZHANG Wei-min, YANG Yong-hui, SUN Si-xiu, LIU Zhao-ping, SONG Xin-yu. Progresses in preparation study of positive electrode material—lithium cobaltate used for lithium ion battery[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2000, 16(6): 873–878.
- [2] MEGAHED S, EBNER W. Lithium-ion battery for electronic applications[J]. Journal of Power Sources, 1995, 54(1): 155–162.
- [3] 李普良, 徐 舜, 习小明. 锂离子电池正极材料 LiCoO_2 合成方法及其掺杂研究进展[J]. 矿业工程, 2004, 24(1): 84–88.
LI Pu-liang, XU Shun, XI Xiao-ming. Synthesizing methods if Lithium-ion battery cathode material LiCoO_2 and its advances in doping research[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2004, 24(1): 84–88.
- [4] 肖 劲, 曾雷英, 彭忠东, 赵 浩, 胡国荣. 锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的循环性能[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(8): 1439–1444.
XIAO Jin, ZENG Lei-ying, PENG Zhong-dong, ZHAO Hao, HU Guo-rong. Cycle performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ as cathode material for lithium secondary batteries[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(8): 1439–1444.
- [5] 李义兵, 陈白珍, 徐 徽, 石西昌, 胡拥军, 陈 亚. $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Mg}, \text{Ti}$) 正极材料的制备及性能[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(8): 1474–1479.
LI Yi-bing, CHEN Bai-zhen, XU Hui, SHI Xi-chang, HU Yong-jun, CHEN Ya. Preparation and behavior of cathode material $\text{Li}(\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Mg}, \text{Ti}$)[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(8): 1474–1479.
- [6] VICIU L, BOS W, ZANDBERGEN H, HUANG Q, FOO M, ISHIWATA S, RAMIREZ A, LEE M, ONG N, CAVA R. Crystal structure and elementary properties of Na_xCoO_2 ($x=0.32, 0.51, 0.6, 0.75$, and 0.92) in the three-layer NaCoO_2 family[J]. Physical Review B, 2006, 73(17): 17410401–17410410.
- [7] 胡英瑛, 温兆银, 芮 琨, 吴相伟. 钠电池的研究与开发现状[J]. 储能科学与技术, 2013, 2(2): 81–90.
HU Ying-ying, WEN Zhao-yin, RUI Kun, WU Xiang-wei. State-of-the-art research and development status of sodium batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2013, 2(2): 81–90.
- [8] BRACONNIER J, DELMAS C, FOUASSIER C, HAGENMULLER P. Comportment electrochimique des phases Na_xCoO_2 [J]. Materials Research Bulletin, 1980, 15(12): 1797–1804. (in French)
- [9] TAKADA K, SAKURAI H, TAKAYAMA- MUROMACHI E, IZUMI F, DILANIAN R, SASAKI T. Superconductivity in two-dimensional CoO_2 layers[J]. Nature, 2003, 422(6927): 53–55.
- [10] FOO M, WANG Y, WATAUCHI S, ZANDBERGEN H, HE T, CAVA R, ONG N. Charge ordering, commensurability, and metallicity in the phase diagram of the layered Na_xCoO_2 [J]. Physical Review Letter, 2004, 92(24): 7001–7004.
- [11] BALSYS R, DAVID R. The structure of $\text{Li}_{0.43}\text{Na}_{0.36}\text{CoO}_{1.96}$ using neutron powder diffraction[J]. Solid State Ionics, 1994, 69(1): 69–74.
- [12] SEMENOVAA A, SAMIGULLINA R, SHALAEVA E, KOUROV N, KELLERMAN G. Studies on formation and decomposition of the layered cobaltite $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$ [J]. International Journal of Inorganic Chemistry, 2011, 2011(1): 1–11.
- [13] SEMENOVAA A, KELLERMAN G, BAKLANOVA I, PERELYAEVA L, VOVKOTRUB E. Raman spectroscopy study of sodium-lithium cobaltite[J]. Chemical Physics Letters, 2010, 491: 169–171.
- [14] MESILOV V, GALAKHOV V, SEMENOVA A, KELLERMAN D, ELOKHINA L. X-ray spectra and specific features of the structure of lithium-sodium cobaltite $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$ [J]. Physics of the Solid State, 53(2): 271–275.

- [15] BERTHELOT R, POLLET M, CARLIER D, DELMAS C. Reinvestigation of the OP4-(Li/Na)CoO_2 -layered system and first evidence of the $(\text{Li/Na/Na})\text{CoO}_2$ phase with OPP9 oxygen stacking[J]. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50(1): 2420–2430.
- [16] REN Z, SHEN J, JIANG S, CHEN X, FENG C, XU Z, CAO G. Enhanced thermopower in an intergrowth cobalt oxide $\text{Li}_{0.48}\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2$ [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2006, 18(29): 379–384.
- [17] BOS J, HERTZ J, MOROSAN E, CAVA R. Magnetic and thermoelectric properties of layered $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$ [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2007, 180(11): 3211–3217.
- [18] 高 虹, 瞿玉春, 瞿秀静. 锂离子电池阴极材料 LiCoO_2 的合成[J]. *中国有色金属学报*, 1998, 8(1): 185–187.
GAO Hong, ZHAI Yu-chun, ZHAI Xiu-jing. Preparation of LiCoO_2 as cathode in secondary lithium battery[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 1998, 8(1): 185–187.
- [19] HOLZAPFEL M, HAAK C. Lithium conductors of the system $\text{LiCo}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_2$ preparation and structural investigation[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2001, 156(2): 470–479.
- [20] WANG H, JANG Y. TEM study of electrochemical cycling-induced damage and disorder in LiCoO_2 cathodes for rechargeable lithium batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, 146(2): 473–480.
- [21] TAKAHASHI Y, GOTOH Y, AKIMOTO J. Single-crystal growth, crystal and electronic structure of NaCoO_2 [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2003, 172(1): 22–26.

(编辑 龙怀中)