

不同原料对 Li-Ni-Mn-O 5 V 正极材料的结构和性能的影响

陈召勇^{*,1,2} 肖 劲² 朱华丽¹ 刘业翔²

(¹ 长沙理工大学材料科学与工程研究所, 长沙 410076)

(² 中南大学冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

关键词: 镍锰酸锂; 尖晶石; 正极材料; 锂离子电池

中图分类号: O614; TM911.2; TD861.2; TD864

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)09-1417-05

Effect of Precursors on Structure and Performance of 5 V Li-Ni-Mn-O Cathode Materials

CHEN Zhao-Yong^{*,1,2} XIAO Jin² ZHU Hua-Li¹ LIU Ye-Xiang²

(¹ Institute of Material Science and Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410076)

(² College of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract: LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ was synthesized by solid-state reaction with different Ni containing precursors. The effect of precursor on electrochemical performance was studied. It was demonstrated that LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ synthesized with Ni(NO₃)₂·6H₂O as precursor had good charge-discharge performances. At the potential range of 3.0~5.0 V, the reversible capacity of the above LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ could reach to 145 mAh·g⁻¹ and remained 143 mAh·g⁻¹ after 10 cycles, while at 3.0~4.9 V, there was still 133 mAh·g⁻¹ reversible capacity, and was 125 mAh·g⁻¹ after 40 cycles. XRD results indicated that the synthesized compound was with spinel structure. The precursors and dispersion method had remarkable effect on the structures of the resulting compounds. Pure spinel phase could be obtained with mechanical ball-milled method and Ni(NO₃)₂·6H₂O as precursor, and trace amount of NiO phase could be detected in LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ with simple mixture method and using Ni(CH₃COO)₂·6H₂O, NiO and Ni₂O₃ as precursors.

Key words: LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄; spinel; cathode materials; lithium ion battery

尖晶石型 Li-Ni-Mn-O 复合氧化物是一种高能量密度和高功率密度的锂离子电池正极材料,在近 5 V 平台显示了较高的可逆放电容量,具有广阔的应用前景^[1-3]。尖晶石锰酸锂作为锂离子电池正极材料具有价格便宜,环境友好,安全性好等优点,但是,由于三价锰的存在引起了晶体结构畸变降低了材料的循环性能,同时,由于锰在电解液中的溶解进一步破坏了晶体的结构,尤其是在高温下溶解急剧增

加,也影响了锰酸锂的循环稳定性^[4-6]。LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 保留了尖晶石锰酸锂的优点,摒弃了它的不利因素,在该材料中,锰以四价态存在,在充放电循环过程中,锰元素不参与氧化还原反应,没有晶体结构的畸变。Ni 以二价态存在,参与氧化还原反应。这种把电化学活性元素和稳定结构框架元素分开的体系更易于保持结构的稳定性,同时也更利于活性元素的得失电子反应更完全^[7-9]。但是,用固相反应合成该材

收稿日期:2005-02-22。收修改稿日期:2005-05-18。

*通讯联系人。Email:chenzh@mail.csu.edu.cn

第一作者:陈召勇,男,31岁,副教授,博士;研究方向:能源储存与转换,纳米材料,计算化学。

料过程中,微量 NiO 杂相存在,使准确控制 Ni、Mn 两种元素的价态非常困难,或者说由于没有准确控制 Ni、Mn 的价态,导致难以得到纯净的尖晶石相,并且固相反应得到的材料容量只有 $120 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右。为了得到纯净的尖晶石相,目前主要是采用不同的合成方法,陈立泉等^[10-12]采用了共沉淀法和溶胶凝胶法得到了纯净相的尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$,并且也具有较好的电化学性能。但是这些方法工艺非常繁琐,给产业化带来了困难。最近文献也研究了不同金属阳离子的掺杂和它们的协同效应以及氧气的分压对结构的稳定性能的影响^[13,14]。但是,由于掺杂离子的引入,往往降低了材料的可逆容量,同时使得 Ni、Mn 的价态偏离了设计,导致三价锰的形成,影响了材料的循环稳定性能。文献中并没有系统比较固相反应合成中不同原料以及原料混合方式对材料结构和材料的影响,本文采用高温固相反应来合成尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$,研究高能球磨机械活化和简单混合方式分散原料、不同的镍源对材料结构和性能的影响,希望找到固相反应合适的原料和工艺条件。

1 实验部分

1.1 实验过程

按照 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 化学式的计量比准确称量硝酸镍 37.10 g,镍源改变时,需称量醋酸镍 31.74 g、氧化亚镍 9.37 g、氧化镍 4.89 g、电解二氧化锰 34.67 g 和碳酸锂 9.43 g,以无水乙醇为分散介质,在行星式球磨机中球磨 5~12 h。分散后的原料经烘干后转移至马弗炉中在 $600\sim 900^\circ\text{C}$ 下焙烧 6~24 h,得到所需样品。

表 1 采用不同镍源和分散方式合成的样品编号
Table 1 Sample label with different Ni source and dispersing method

Sample label	Ni source	Dispersing method
A	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ball crushing
A1	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Simple
B	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Simple
C	NiO	Ball crushing
D	Ni_2O_3	Ball crushing

1.2 分析和表征

用 Rigaku/max-rA X 射线粉末衍射仪对材料进行表征,Cu 靶,石墨单色器,Cu $K\alpha$, $\lambda=0.154056 \text{ nm}$ 。扫描步长为 0.02° ,电流 100 mA,电压 40 kV。

1.3 充放电测试

以所得的化合物为正极材料,乙炔黑为导电剂,聚四氟乙烯(PTFE)乳液为粘结剂,三者质量比为 80:10:10,以铝箔为集电极进行涂片,烘干打片后作为正极,然后以锂片为对电极,美国 Celgard 2400 为隔膜,以 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiPF}_6 / \text{EC}+\text{DMC}$ [$V(\text{EC}):V(\text{DMC})=1:1$]为电解液,在充满氩气的不锈钢手套箱中装配成扣式电池。在 Land-BTL10(蓝电)全自动电池程控测试仪上进行恒流恒压充放电测试($75 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, $3.00\sim 4.90 \text{ V}$,测试条件改变时,另有说明)。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

XRD 分析表明,采用简单混料分散后固相反应合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 具有完整的尖晶石结构特征衍射峰(见图 1)。在 $2\theta=37.45^\circ, 43.5^\circ$ 时,衍射图上有一个较弱的峰,这一个弱峰是 NiO 的衍射峰。和标准衍射图谱(JCPDS 卡片号:35-0782)比较,简单混料分散混匀后固相反应合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 样品得到了比较纯的尖晶石相,虽然存在 NiO 杂相,但是含量很少,没有文献^[9]固相反应的杂相含量高,和用共沉淀法合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 样品的 XRD 衍射图更加接近。生成杂相的主要原因是由于在氧气分压较高或者氧气分压较低的气氛中部分锰和锂生成了部分 Li_2MnO_3 或者 LiMnO_2 ,一部分 Ni 不能再生成尖晶石型 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$,因而剩余部分没有反应的 NiO,烧结气氛中的氧气分压直接影响产物的组成。在合成过程中,并没有控制氧气的分压,也得到了比较纯净的产物,主要原因在于采用了含四价锰的原料电解二氧化锰,不需要较高的氧气分压。我们比较了球磨机械活化和简单分散两种混料方式对合成 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 结构的影响。如图 2,在其它条件相同时,球磨混料方式得到的样品完全表现为纯净的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$,没有杂相峰的出现,但是在简单混料合成的样品有明显的 NiO 的杂质相特征峰。不同的原料对合成的样品的结构有较大的影响,图 3 比较了硝酸镍、氧化亚镍和氧化镍为原料,采用球磨方式混料处理后在同样的焙烧条件下合成的产品的粉末 XRD 衍射图。硝酸镍为原料合成产品表现为纯净的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 衍射特征峰,以氧化亚镍和氧化镍为原料时,我们也得到了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$,但是,在 $2\theta=37.5^\circ, 68.2^\circ, 80.0^\circ$ 时,我们还观察到其它不是属于 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的衍射峰,这几个峰是 NiO 的特征峰。

综合原料处理方式、原料种类和它们的 XRD 衍射图分析结果,可以得到结论,球磨机械活化混料方式和硝酸镍原料更有助于形成 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 结构。球磨机械活化可能降低了反应活化能,有助于尖晶石相的生成。采用硝酸镍做原料时,在焙烧过程中分解生成了 O_2 ,提高了合成过程中氧气的分压,可能减少了杂相的产生。

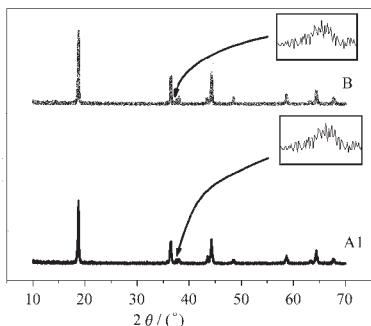


图 1 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的 XRD 衍射图

Fig.1 XRD patterns of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

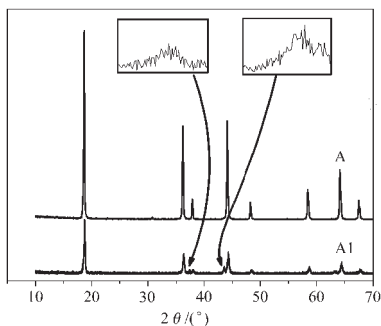


图 2 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的 XRD 衍射图

Fig.2 XRD patterns of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

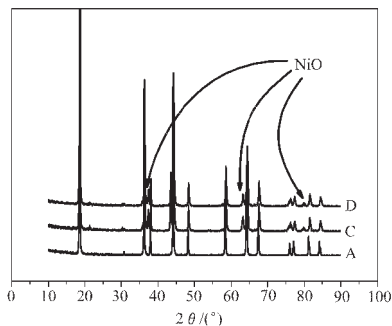


图 3 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的 XRD 衍射图

Fig.3 XRD patterns of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

2.2 充放电测试

尖晶石型 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 通常含有两个充放电平台,4 V 平台和 5 V 平台,4 V 平台对应 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的氧化还原反应,5 V 平台对应 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 的氧化还原反应。三价锰的含量低,四价锰的含量高,二价镍的含

量高,对应的 4 V 平台容量就少,5 V 平台容量就大,反之,对应的 4 V 平台容量大,5 V 平台容量相应降低。图 4,图 5 分别是样品 A 在不同截止电压的首次充放电容量电压曲线。图 4 中,充电截止电压为 5.0 V,当充电电压达到 4.9 V 时,电压在瞬间突然下降,然后又缓慢继续上升。这有可能在接近 5 V 的电压时,电解质发生氧化,引起电流突然增加,模拟电池内部部分被击穿。使用当前的电解液体系,比较安全的充电截止电压最好不要超过 4.9 V。在充电过程中,在电压为 4.3 V 和 4.8 V 附近出现了两个平台,两个平台的充电容量大约为 1:2,在放电过程中,在 4.0 V 和 4.6 V 附近有两个放电平台,两个平台的容量大约为 1:1。当以醋酸镍作为原料时,样品的放电容量下降,大约为 $120 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右,电压容量曲线发生了明显的变化,在 4.6 V,4.4 V,4.0 V 附近出现了三个放电电压平台,容量比值分别为 3:2:1(见图 6)。以氧化亚镍和氧化镍作为原料的电压容量曲线表现相同的电压平台曲线(见图 7,图 8),和前两者相比,4.0 V 平台容量变小,4.4 V 平台消失,4.6 V 平台和 4 V 平台的容量分别为 95 和 $15 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左

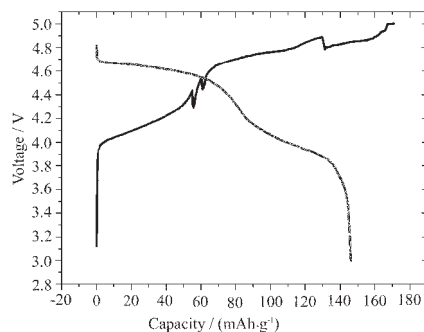


图 4 样品 A 的首次容量电压曲线

Fig.4 Initial capacity against voltage of sample A (3.0~5.0 V)

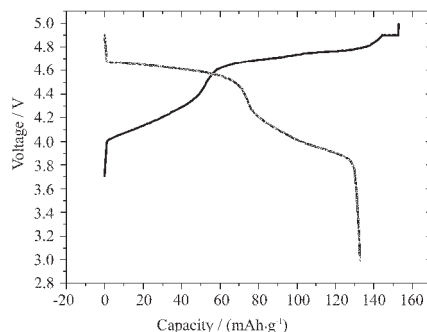


图 5 样品 A 的首次容量电压曲线

Fig.5 Initial capacity against voltage of sample A (3.0~4.9 V)

右。可见,以氧化物作为原料时,三价锰、三价镍含量减少,镍和锰的价态分别趋向于为+2、+4价。

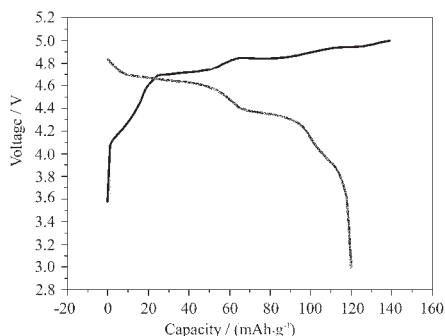


图 6 样品 B1 的首次容量电压曲线

Fig.6 Initial capacity against voltage of sample B1 (3.0~5.0V)

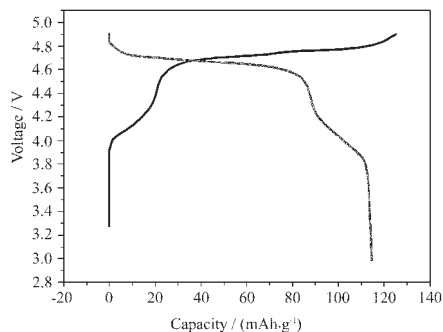


图 7 样品 C 的首次容量电压曲线

Fig.7 Initial capacity against voltage of sample C (3.0~4.9 V)

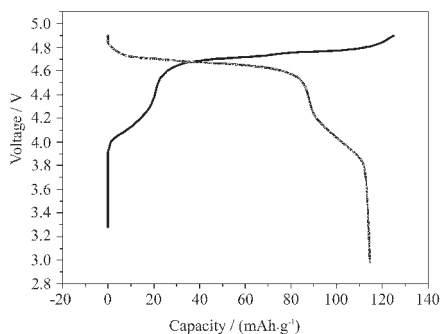


图 8 样品 D 的首次容量电压曲线

Fig.8 Initial capacity against voltage of sample D (3.0~4.9 V)

图 9 是样品 A 在不同的电压区间的循环寿命曲线。在 3.0~5.0 V 的电压区间样品 A 的可逆放电容量比在 3.0~4.9 V 电压区间内高 11 mAh·g⁻¹。在截止电压为 5.0 V 时,最高可逆放电容量为 145 mAh·g⁻¹,在截止电压为 4.9 V 时,最高可逆放电容量为 133 mAh·g⁻¹。在截止电压为 5 V 时,样品 A 表现出良好的循环性能,在循环 10 次后,可逆放电容量衰减为

143 mAh·g⁻¹。在截止电压为 4.9 V 时,循环 40 次后,可逆放电容量为 125 mAh·g⁻¹,也表现出较好的循环稳定性能。在不同的充放电区间,样品 A 表现出了同样的衰减速率。采用不同的原料合成的 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 在循环过程中都表现出较好的循环稳定性,在前 20 次 A,B,C,D 容量保持率分别为 97.40%,90.50%,89.71%,97.43%(见图 10)。可见,以硝酸镍和氧化镍做原料合成的样品具有最好容量保持率,氧化亚镍做原料合成的样品的容量保持率最低。在图 11 中比较了以硝酸镍做原料,采用球磨机械活化和简单混料方式对材料循环寿命和库仑效率的影响。球磨机械活化混料方式合成的样品比简单混料方式合成的样品首次容量高 12 mAh·g⁻¹ 左右,并且前者的库仑效率比后者的库仑效率大约高 10 个百分点。前者和后者的充电容量区别较小,但是可逆容量相差却很大,可见,球磨机械活化得到的样品具有更好的锂离子脱嵌能力。同时我们也可以观察到,在前 20 次循环中,前者表现出更高容量保持率,有更好的循环稳定性。

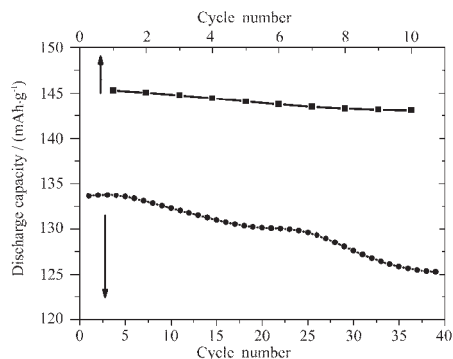


图 9 样品 A 的循环寿命曲线

Fig.9 Capacity against cycle number of sample A (a: 3.0~5.0 V; b: 3.0~4.9V)

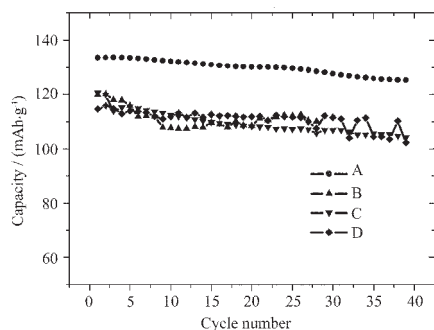


图 10 样品的循环寿命曲线

Fig.10 Capacity against cycle number of sample (3.0~4.9V)

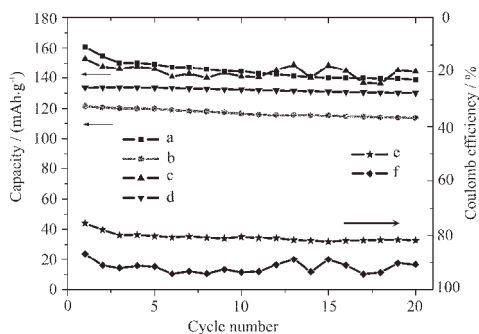


图 11 样品 A 和 A1 的循环寿命曲线及库仑效率曲线

Fig.11 Capacity and coulomb efficiency against cycle number of sample A and A1

a, b are charge-discharge cycle life curves of sample A,
c, d are charge-discharge cycle life curves of sample A1,
e, f are coulomb efficiency curves of sample A and A1,

3 结 论

尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 在 5 V 的高电压平台表现出较高的可逆容量,具有高功率的特点,是一种非常具有前途的锂离子电池正极材料。目前,主要采用共沉淀法、溶胶凝胶法和喷雾热解等来合成该材料,这些方法给工业化带来了很大的阻碍。本文采用固相法合成了尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$,并且研究了不同的镍源以及不同预处理方式对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的结构和性能的影响。球磨机械活化预处理方式有助于形成纯净的尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 相,以简单混料方式合成的材料中难以避免地总是会出现少量的 NiO 的杂质相。镍源对合成尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 有很大的影响,硝酸镍为原料容易得到纯净的尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 相,以醋酸镍、氧化亚镍和氧化镍为原料合成的产物

中夹杂有 NiO 的杂质相。以硝酸镍合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 具有最高的可逆容量,为 $145 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,并且在循环过程中表现出较好的循环稳定性能。

参考文献:

- [1] Alcantara R, Jaraba M, Lavela P, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2004**,**151**:53~58
- [2] Caballero A, Hernan L, Melero M, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2005**,**152**:6~12
- [3] Sang H, Yang K, *Electrochimica Acta*, **2004**,**50**:431~434
- [4] Xia Y, Zhou H, Yoshio M, *J. Electrochem. Soc.*, **1997**,**144**: 2593~2600
- [5] Dong H, Seung M, *J. Electrochem. Soc.*, **1997**,**144**:3342~3347
- [6] Pasquier A, Blyr A, Courjal P, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**,**146**:428~436
- [7] Eftekhari A, *J. Power Sources*, **2003**,**124**:182~190
- [8] Kim J, Myung S, Sun Y, *Electrochimica Acta*, **2004**,**49**:219~227
- [9] Markovsky B, Talyossef Y, Salitra G, et al. *Electrochemistry Communications*, **2004**,**6**:821~826
- [10] Yucheng S, Zhaoxiang W, Liquan C, *J. Power Sources*, **2004**,**132**:161~165
- [11] Mukerjee S, Yang X, Sun X, et al. *Electrochimica Acta*, **2004**,**49**:3373~3382
- [12] Yasushi I, Hirotsuke N, Nobuyuki K, *J. Power Sources*, **2003**,**119**:125~129
- [13] Alcantara R, Jaraba M, Lavela P, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2005**,**152**:13~18
- [14] Pérez C, Lloris J, Tirado J, *Electrochimica Acta*, **2004**,**49**: 1963~1967