

正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的合成及性能

季 勇 王志兴* 尹周澜 郭华军 彭文杰 李新海

(中南大学冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 采用低温固相法制备镍锰复合草酸盐, 煅烧后生成的镍锰复合氧化物与 Li_2CO_3 混合, 在空气中于 700 °C 反应 12 h, 得到 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。通过 XRD, SEM 和恒电流充放电测试对样品进行了表征。XRD 结果表明: 复合草酸盐经 390 °C 煅烧 3 h, 生成了多相氧化物; 合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 为纯相, 具有立方尖晶石结构。电化学测试结果表明, 合成的样品在室温和高温(55 °C)下, 具有较好的电化学性能; 大电流充放电时, 具有良好的循环性能。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$; 倍率性能

中图分类号: O614.111; O614.8173; O614.7; TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)04-0597-05

Synthesis and Property of Cathode Material $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

Ji Yong WANG Zhi-Xing* YIN Zhou-Lan GUO Hua-Jun PENG Wen-Jie LI Xin-Hai

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

Abstract: Composite oxide of nickel and manganese was prepared by calcination of composite oxalate synthesised by solid-state reaction at low temperature. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ was then synthesised by firing the mixture of the as-prepared composite oxide and Li_2CO_3 at 700 °C for 12 hours in air. The sample was characterized by XRD, SEM and charge-discharge tests. XRD pattern showed that the composite nickel and manganese oxide prepared at 390 °C for 3 hours was composed of several phases. The synthesized $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ had the pure spinel structure. The electrochemical test showed that $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ delivered good electrochemical performance both at room temperature and high temperature (55 °C), and it showed good cycle performance under high current density.

Key words: lithium ion batteries; cathode material; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$; rate capability

尖晶石型 LiMn_2O_4 作为一种极具发展前途的锂离子电池正极材料得到了广泛的研究。但由于尖晶石型 LiMn_2O_4 正极材料充放电过程中伴随着 Li^+ 离子脱出嵌入发生的 Jahn-Teller 效应而导致的电极容量下降、容量衰减大、循环寿命短等缺点阻碍了其商品化应用。为了提高尖晶石型 LiMn_2O_4 正极材料的循环性能, 人们在研究中发现, 利用某些元素(如: Co, Ni, Cr, Cu, Fe) 对 Mn 元素进行部分取代会使尖晶石相电极 4 V 区的容量向更高的电位区移动, 形成一系列更高电位平台的尖晶石相的电极材料, 如: 4.7 V 平台的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, 4.8 V 平台的 $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$

($x=0.5, 1$), 4.9 V 平台的 $\text{Li}_2\text{FeMn}_2\text{O}_8$ 以及 5 V 平台的 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0.5, 1$) 和 $\text{LiCu}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 等^[1-3]。其中 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 具有较高的充放电容量, 而且对电解液的分解作用低, 因而可作为一种新型高性能锂离子电池的电极材料。

目前合成 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的方法较多, 多采用液相法, 也有部分采用固相法直接合成的。固相法^[4,6]简单易行, 但研究表明当反应温度达到 700 °C 以上时, 会出现一个对应于 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 氧化还原的 4.1 V 平台, 这和在高温条件下反应会导致氧的缺失有关。液相法主要包括: 溶胶-凝胶法^[5,6]、共沉淀法^[7]、复合碳

收稿日期: 2006-11-27。收修改稿日期: 2007-01-09。

中南大学博士后基金资助项目。

*通讯联系人。E-mail: zxwang@mail.csu.edu.cn

第一作者: 季 勇, 男, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 化学电源与新能源材料。

酸盐法^[8]等。本研究采用一种新的合成方法,即通过低温固相反应制备草酸盐前驱体,将前驱体在 390 °C 煅烧 3 h,得到颗粒细小的镍锰的复合氧化物。该氧化物再与 Li_2CO_3 混合,于 700 °C 反应得到产物 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。

1 实验部分

按照一定物质的量比称取 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)和 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (分析纯) 3 种物质。其中,金属元素镍、锰的物质的量比为 1:3,草酸铵与总的金属元素的物质的量比为 1.2:1。草酸铵适当过量,以使低温固相反应更加充分。过量的草酸铵在前驱体煅烧时将分解除去。将各反应物放入研钵研磨,进行低温固相反应。研磨刚开始,反应即迅速进行,约 2~5 min 可完成。反应过程中,结晶水的释放使体系变得粘稠,随着研磨的继续进行,约 0.5 h 后体系逐渐变得干燥。最终得到浅蓝色复合草酸盐粉末。经 120 °C 干燥 6 h,再于空气中 390 °C 煅烧 3 h,得到镍锰复合氧化物。采用 ICP、EDS 等检测方法分析了复合氧化物中镍锰元素的含量和区域分布情况。最后,将镍、锰元素与碳酸锂按照物质的量比为 1:3:1.05 混合(锂过量 5%,以补偿在高温煅烧时,锂的挥发损失),在空气中,700 °C 煅烧 12 h,得到产物 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。

用 XRD(Rint-2000, Rigaku)和 SEM(JEOL, JSM-5600LV)分别表征样品的晶体结构和表面形貌。按照质量比为 8:1:1 称量 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 与导电碳黑、PVDF,在溶剂 NMP 中混合成均匀浆料,均匀涂布于铝箔上。在 80 °C 的真空箱中干燥制成正极片。在充满氩气的手套箱中装配成 CR-2025 型扣式电池;以锂片为负极,Cellgard2400 聚丙烯多孔膜为隔膜,溶解于 EC/EMC/DMC(体积比 1:1:1)的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ LiPF_6 为电解液。充放电为恒电流方式,电压限制在 3.5~4.9 V 范围内,在室温和高温(55 °C)测试时,电流为 1C 倍率($150 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$);在大电流充放电测试时,电流倍率分别为 5C, 10C。

2 结果与讨论

采用 SEM 和 XRD 表征了复合氧化物的表面形貌和晶体结构,分别如图 1,图 2 所示。从 SEM 图看出:复合氧化物分散性较好,基本呈现疏松分散状态。大部分颗粒粒径较均匀,在 100~200 nm。XRD 检测结果发现:镍锰复合氧化物成分较复杂,以氧化

锰和镍锰氧化物固溶体等多相存在。采用 Ag^+ 检测其中的 Cl^- ,发现没有 Cl^- 存在,说明低温固相反应是充分进行的。

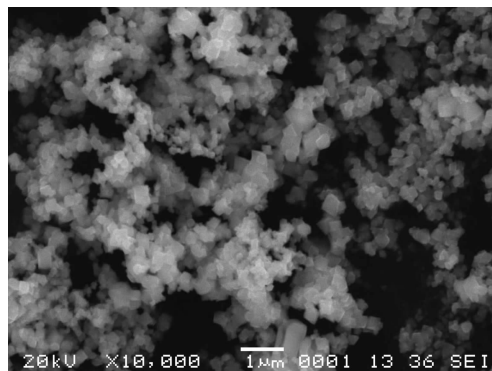


图 1 空气中 390 °C 煅烧 3 h 所得 $(\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})\text{O}_x$ 粉末的 SEM 图

Fig.1 SEM image of the $(\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})\text{O}_x$ powders calcined at 390 °C for 3 h in air

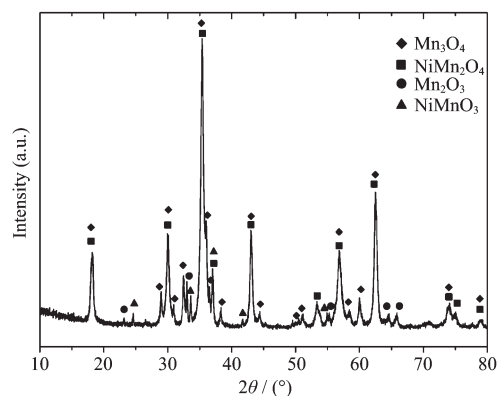


图 2 空气中 390 °C 煅烧 3 h 所得 $(\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})\text{O}_x$ 粉末的 XRD 图

Fig.2 XRD pattern of the $(\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})\text{O}_x$ powders calcined at 390 °C for 3 h in air

通过 ICP、EDS 检测分析方法对复合氧化物进行了元素的定量分析。ICP 的结果表明:复合氧化物中镍、锰元素的质量分数分别为:17.87%、50.15%,镍、锰元素的物质的量比为 1:2.998,十分接近化学计量比的 1:3。EDS 的结果如表 1 所示,镍、锰元素的平均物质的量比为 1:3.02,也十分接近化学计量

表 1 $(\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})\text{O}_x$ 粉末的 EDS 检测结果

Table 1 Results of the $(\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})\text{O}_x$ powders by EDS analysis

Target area	$w_{\text{Ni}} / \%$	$w_{\text{Mn}} / \%$	$n_{\text{Ni}} : n_{\text{Mn}}$
A	18.71	50.27	1:2.87
B	17.78	49.87	1:2.99
C	17.56	52.89	1:3.21
Average	18.01	51.01	1:3.02

比 1:3;镍、锰元素的区域分布基本比较均匀。由此可见,用低温固相前驱体法所制备的镍锰复合氧化物成分分布均匀,基本符合理论的化学计量比。

图 3、图 4 分别是合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的 SEM 图和 XRD 图。由图 3 可以看出:样品结晶性好,晶型发育比较完善,呈现较规则的几何外形。虽然大量颗粒团聚在一起,但是颗粒粒径分布较均匀,粒径在 300 nm 左右。由图 4 可以看出,样品的 XRD 图与标准尖晶石型 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 完全吻合,衍射峰相当尖锐,说明合成的为纯相 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$,未含其他杂质。另外,进一步测得其晶格常数为 $a=0.8168$ nm,比较相关文献中的晶格常数可知,合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 应该属于 $P4_32$ 空间群,Ni 有序地取代了部分 Mn 原子 (16d 位分为 4b 位和 12d 位,Ni 占有 4b 位,Mn

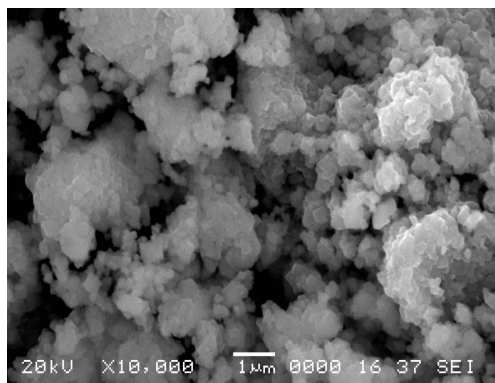


图 3 空气中 700 °C 煅烧 12 h 所得 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 粉末的 SEM 图

Fig.3 SEM image of the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ powders calcined at 700 °C for 12 h in air

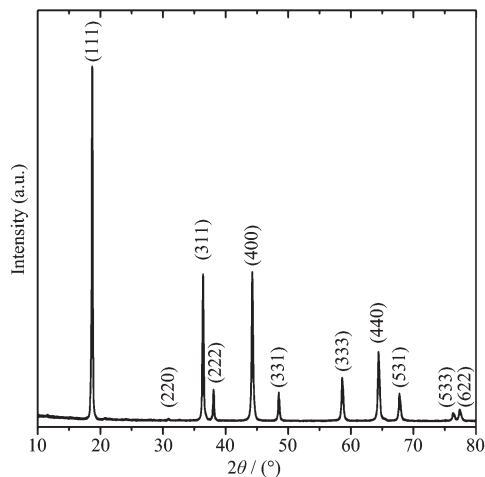


图 4 空气中 700 °C 煅烧 12 h 所得 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 粉末的 XRD 图

Fig.4 XRD pattern of the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ powders calcined at 700 °C for 12 h in air

占有 12d 位),这可能是由于煅烧温度较低所引起的。

将合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 在室温和高温 (55 °C) 下进行电化学性能测试,充放电曲线和循环曲线如图 5、图 6 所示。由图 5 可见,合成的样品仅在 4.7 V 附近有一个电压平台存在,该电压平台对应于 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 的氧化还原,4.1 V 附近电压平台基本消除,说明合成样品基本纯净,其 XRD 检测结果没有杂质峰也说明了这一点。通常由于合成温度较高时, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 会发生歧化反应,使得一部分 Mn^{4+} 还原成 Mn^{3+} ,充放电曲线上在 4.1 V 会出现一个电压平台,对应于 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的氧化还原。电化学测试表明:室温时,样品首次放电比容量达到 $129.7 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 。合

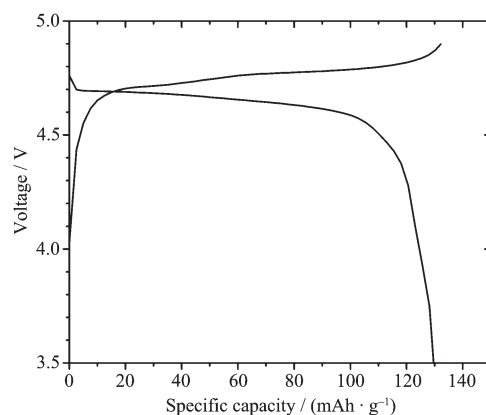


图 5 空气中 700 °C 煅烧 12 h 的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 室温时在 $150 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流下的首次充放电曲线

Fig.5 First charge-discharge curves of the $\text{Li}/\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (calcined at 700 °C for 12 h in air) cell at a constant current density of $150 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ (1C rate) at room temperature

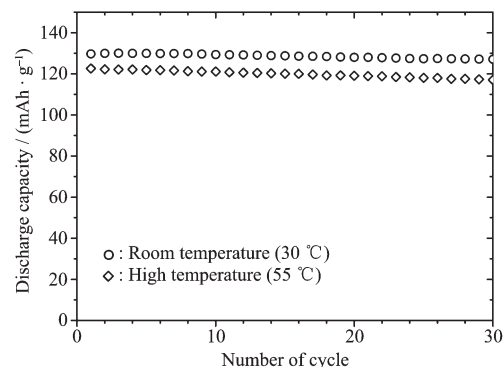


图 6 空气中 700 °C 煅烧 12 h 的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 在室温和高温 (55 °C) 时 $150 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流下的循环性能曲线

Fig.6 Cycle performances of the $\text{Li}/\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (calcined at 700 °C for 12 h in air) cells at a constant current density of $150 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ (1C rate) at room temperature and high temperature (55 °C)

成的样品在室温和高温(55 ℃)下,都拥有较好的电化学性能,循环性能较优越:经过 30 次循环后,仍能分别保持初始放电比容量的 97%和 95%以上。

另外,考察了合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 在室温和高温(55 ℃)下每个循环周期的库仑效率,结果见表 2、表 3。从表中可以看出:不论是在室温还是高温(55 ℃)下,每个循环周期的库仑效率都较高,说明电化学反应的可逆性较好;而且随着循环次数增加,库仑效率略呈上升趋势,说明电池的活化越来越好。综合看来,材料的电化学循环性能优越。还可以发现:与高温下循环时的库仑效率相比较,室温下的库仑效率要略高一些。这可能与高温、高电压下电解液的分解有一定关系。

为了研究 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 在不同充放电倍率下的电化学性能,特别是大电流充放电时的电化学性能,在不同的倍率下进行充放电测试:1C、5C 和 10C,循环性能曲线如图 7 所示。测试结果表明:合成的

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 具有良好的循环性能,大电流充放电时,循环性能也十分优越,循环 100 次后,仍能分别

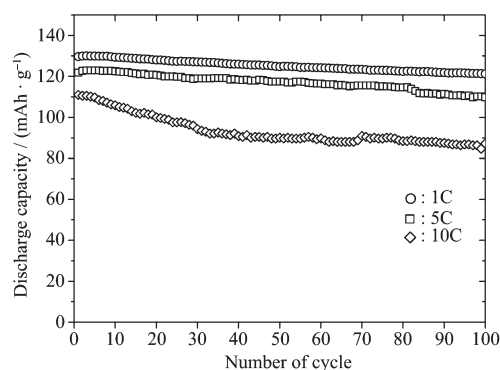


图 7 空气中 700 ℃煅烧 12 h 的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 在室温时不同电流密度下的循环性能曲线

Fig.7 Cycle performances of the $\text{Li}/\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (calcined at 700 °C for 12 h in air) cells at various current densities of 150 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$, 750 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ and 1500 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ (1C, 5C and 10C) at room temperature

表 2 空气中 700 ℃煅烧 12 h 的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 在室温时 150 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流下的循环效率

Table 2 Cycle efficiencies of the $\text{Li}/\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (calcined at 700 °C for 12 h in air) cell at a constant current density of 150 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ (1C rate) at room temperature

Cycle	Efficiency / %	Cycle	Efficiency / %	Cycle	Efficiency / %
1	92.2	11	97.8	21	98.3
2	94.6	12	97.9	22	98.3
3	95.9	13	97.9	23	98.2
4	96.5	14	98.0	24	98.2
5	97.0	15	98.0	25	98.4
6	97.2	16	98.1	26	98.4
7	97.3	17	98.2	27	98.3
8	97.3	18	98.3	28	98.3
9	97.5	19	98.2	29	98.3
10	97.7	20	98.3	30	98.3

表 3 空气中 700 ℃煅烧 12 h 的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 在高温(55 ℃)时 150 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流下的循环效率

Table 3 Cycle efficiencies of the $\text{Li}/\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (calcined at 700 °C for 12 h in air) cell at a constant current density of 150 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ (1C rate) at high temperature (55 °C)

Cycle	Efficiency / %	Cycle	Efficiency / %	Cycle	Efficiency / %
1	79.0	11	95.4	21	96.2
2	88.7	12	95.6	22	96.5
3	91.3	13	95.8	23	96.4
4	92.7	14	95.9	24	96.6
5	93.5	15	96.0	25	96.5
6	94.2	16	96.2	26	96.6
7	94.4	17	96.2	27	96.5
8	94.9	18	96.1	28	96.7
9	95.1	19	96.5	29	96.6
10	95.3	20	96.3	30	96.7

保持初始放电容量的 93.5%、90% 和 78.6%。另外可以发现:在 10C 倍率下进行大电流充放电时,前 30 个循环周期的容量衰减较快,这可能是在如此大电流下充放电时,正极材料的结构受到一定程度的破坏所引起的。但总的看来,材料的大电流充放电性能还是十分优良的。

3 结 论

利用低温固相反应法合成的镍锰复合氧化物,在空气中于 700 °C 制备了锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。得到的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 为纯相,具有立方尖晶石结构。充放电测试表明,该材料仅在 4.7 V 附近有充放电平台,在 4.1 V 附近的电压平台基本消除。样品在室温和高温(55 °C)下都具有较优越的循环性能:经过 30 次循环后,仍能分别保持初始放电比容量的 97% 和 95% 以上。样品在不同的充放电倍率下,循环性能都十分优越,拥有良好的大电流充放电性能:在 1C、5C 和 10C 的倍率下进行充放电测试时,循环 100 次后,仍能分别保持初始放电容量的 93.5%、90% 和 78.6%。研究表明,通过细化反应物颗

粒粒径,并在较低反应温度下反应制备,可以有效解决高温制备时出现的材料失氧问题,得到电化学性能优良的纯相 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料。

参考文献:

- [1] Amine K, Tukamoto H, Yasuda H, et al. *J. Power Sources*, **1997**,**68**:604~608
- [2] Zhong Q, Bonakdarpour A, Zhang M, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**,**144**(1):205~213
- [3] Ohzuku T, Takeda S, Iwanaga M. *J. Power Sources*, **1999**,**81**~**82**:90~94
- [4] Idemoto Y, Narai H, Koura N. *J. Power Sources*, **2003**,**119**~**121**:125~129
- [5] Kim J H, Myung S T, Sun Y K. *Electrochim Acta*, **2004**,**49**:219~227
- [6] Wu X, Kim S B. *J. Power Sources*, **2002**,**109**:53~57
- [7] Alcantara R, Jaraba M, Lavela P, et al. *Electrochim Acta*, **2002**,**47**:1829~1835
- [8] Lee Y S, Sun Y K, Ota S, et al. *Electrochem Commun*, **2002**,**4**(12):989~994