

5 V 正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的自蔓延燃烧合成及性能

范未峰^{1,2} 瞿美臻¹ 彭工厂¹ 于作龙^{*,1}

(¹ 中国科学院成都有机化学研究所, 成都 610041)

(² 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 通过自蔓延燃烧方法合成了性能优良的高电位 5 V 锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, 利用傅立叶红外光谱 (FTIR)、热分析 (DSC/TG)、X 射线衍射 (XRD)、透射电镜 (TEM) 等方法对前驱物及样品的结构和物化性质等进行了分析和表征, 考察了材料的电化学性能。结果表明, 所制备样品具有单一的尖晶石相结构, 具有 4.7 V 充放电平台; 在 3.5 V 到 5.2 V 之间进行充放电性能测试具有 131 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上的可逆容量; 在 2C 倍率下循环 100 次后的容量保持率为 96% 以上。

关键词: 锂离子电池; 5 V 正极材料; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$; 溶胶-凝胶法; 自蔓延燃烧法

中图分类号: O614.111; O614.81*3; O614.7*11

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)01-0124-05

Electrochemical Properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ as 5 V Cathode Materials Synthesized through Self-Combustion Reaction (SCR)

FAN Wei-Feng^{1,2} QU Mei-Zhen¹ PENG Gong-Chang¹ YU Zuo-Long^{*,1}

(¹ Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041)

(² Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract: $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ was synthesized through self-combustion reaction (SCR). FTIR, DSC/TG, XRD, and TEM were used for studying the spectrum, the structure, and the morphology of samples. The results show that $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ has a good spinel structure and morphology, and as well a good discharge/charge performance and cycle stability. The reversible capacity of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ reaches to 131 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ between 3.5 V and 5.2 V and show a single voltage plateaus at around 4.7 V. The capacity retention of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ is 96% after 100 charge/discharge cycles at 2 C rate.

Key words: lithium-ion battery; 5 V cathode materials; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$; sol-gel; self-combustion reaction (SCR)

锂离子电池正极材料的发展正处于快速发展阶段, 以层状结构材料、尖晶石结构材料及橄榄石结构材料为主流的正极材料研究形成了锂离子正极材料的主要研究领域。在尖晶石锰酸锂 (LiMn_2O_4) 基础上发展起来的尖晶石镍锰酸锂 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) 材料具有尖晶石结构三维 Li^+ 脱嵌通道的优点; 由于化学电中性的要求, 锰全部成为 +4 价, 镍成为 +2 价, 这样就杜绝了由于 Mn^{3+} 存在所导致容量衰减问题, 具有良

好的稳定性; 另一方面, 镍的加入使 Li^+ 脱嵌/嵌入的电位升高, 在以金属锂为对电极情况下, 具有 4.7 V 左右的充放电平台。在容量方面, 尖晶石结构的镍锰酸锂 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) 的实际容量也达到了理论容量 ($146.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 的 90% 以上, 这些特征使其具有了与常规正极材料的竞争优势。

在制备工作方面, 许多学者在改进尖晶石镍锰酸锂 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) 的合成方法上做出了很多有意义

收稿日期: 2008-09-23。收修改稿日期: 2008-10-16。

国家科学技术部重大科学研究计划课题 (No. 2006CB932703)。

*通讯联系人。E-mail: yzuolong@163.com

第一作者: 范未峰, 男, 33 岁, 博士研究生; 研究方向: 功能材料。

的工作^[1],例如共沉淀法^[2-5]、熔盐法^[6,7]、喷雾干燥热解法^[8]、固相球磨法^[9-11]、燃烧法^[12]、乳液干燥法^[13]、溶胶-凝胶法^[14,15]以及其它一些方法^[16]。这些工作证实了镍锰酸锂($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$)材料优异的电化学性能及应用前景,特别是关于纯锰酸锂所不能克服的容量衰减问题已经得到了基本解决,而寻求一种低成本,易规模化生产,产品质量易控制的生产路线成为镍锰酸锂($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$)材料进入应用领域的迫切要求。

我们在实验中发展了一种新的溶胶-凝胶-自蔓延燃烧路线,通过低碳醇的溶解,使锂、镍、锰的硝酸盐和羧酸盐在自身作用下形成胶体,该胶体在较低温度下即可发生自蔓延燃烧,随后通过短时间的热处理即得到目标产物。

1 实验部分

1.1 样品 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的合成

采用硝酸锂、硝酸镍、乙酸锰为原料,以乙醇为溶剂,按硝酸锂:硝酸镍:乙酸锰=1:0.5:1.5的计量比称取各原料,加乙醇搅拌并使温度保持在 70 ℃蒸发至透明胶状,而后将胶体转移至蒸发皿中继续在 500 W 功率的电炉上加热至 300 ℃以上,待胶体被引燃后切断电源使其自行完成自蔓延燃烧过程,得到蓬松状的灰烬(ASH 样品),该灰烬经 800 ℃热处理 6 h 后继续在 600 ℃退火 6 h 得到 FWF300 样品。

1.2 样品 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的电化学性能测试

以制备的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 样品为活性物质,将活性物质、CNTs 复合导电剂(中科时代纳米生产)以及 LA132 粘结剂(成都茵地乐公司生产)按 90:5:5 质量比混合均匀涂在铝箔上作为正极基片,以金属锂片为负极(对电极),在充满氩气的不锈钢干燥手套箱中完成 CR2032 型纽扣电池组装。美国 Cellgard 2400 的聚丙烯微孔膜为电池隔膜,电解液为深圳宙邦公司所生产的 LBC-326 型号 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 LiPF_6 产品。电化学测试使用 DC-5 全自动恒流充放电测试仪,分别以不同倍率进行充放电测试,充放电电压范围是 3.5~5.2 V。

1.3 样品 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的热分析、FTIR、XRD 和 TEM/SEM 表征

样品的热分析在北京恒久 HCT-1 差热分析天平上进行,空气气氛,升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。FTIR 表征则使用美国 NICOLET MX-1E 型傅立叶红外光谱仪测试。采用 Philips XPert Pro MPD 粉末 X 射线衍射仪测定产物的 X 射线衍射 (XRD) 图谱, $\text{Cu K}\alpha$

射线,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围 $10^\circ \sim 90^\circ$ 。样品的形貌图由透射电镜(JEM-100CX,日本)完成。

2 结果与讨论

2.1 凝胶体系的 FTIR 分析

图 1 是凝胶样品的 FTIR 谱图,在 1382 cm^{-1} 处的吸收可归为体系中 NO_3^- 的红外吸收,在 1400 cm^{-1} 到 1700 cm^{-1} 之间有 3 处与羧基有关的吸收峰,其中在 1610 cm^{-1} 和 1555 cm^{-1} 左右的吸收对应着 COO^- 反对称伸缩振动 ν_{as} , 在 1420 cm^{-1} 左右的吸收对应着 COO^- 对称伸缩振动 ν_{s} , 刘媛媛等^[17]认为在 $\Delta\nu < 200 \text{ cm}^{-1}$ 的情况下,可能是羧基上的 2 个氧都参与了配位,这两组峰体现了凝胶体系中的羧基同时存在着双齿配位和单齿桥连配位两种作用^[18]。因此在该溶胶体系中,作为第一过渡系的镍、锰离子 M^{2+} 与羧基通过双齿配位及桥连配位的方式形成了复杂的金属-羧酸聚合物体系,这与文献^[19-23]中提及到的结果类似。同时,凝胶体系这种结构使得镍、锰离子以一种相对稳定的方式在体系中均匀分布,有利于最终产物的生成。

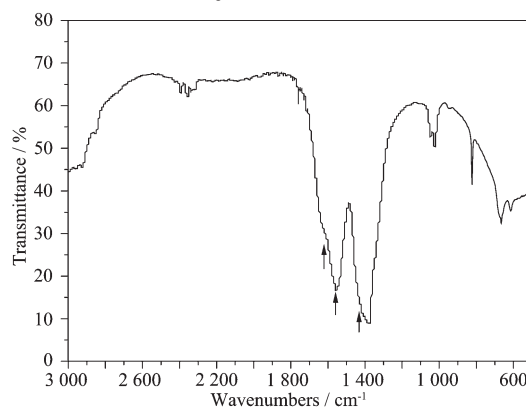


图 1 凝胶样品的 FTIR 谱图

Fig.1 FTIR spectra of gel

2.2 凝胶体系的热分析

凝胶样品的 DSC 图可显示溶胶-凝胶体系的典型的热效应行为^[24,25],制备的凝胶的 DSC 谱有 1 个吸热峰,2 个放热峰,其中在 402 K 的吸热峰(1)对应于凝胶中水分子及少量乙醇的挥发;在 504 K 处的弱的放热峰(2)对应于凝胶中配位离子之间开始缩聚并发生脱羧反应;在 554 K 处的强放热峰则对应于凝胶体系中氧化性成分与还原成分之间的自蔓延燃烧反应并形成 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 产物,总的表现为强放热。

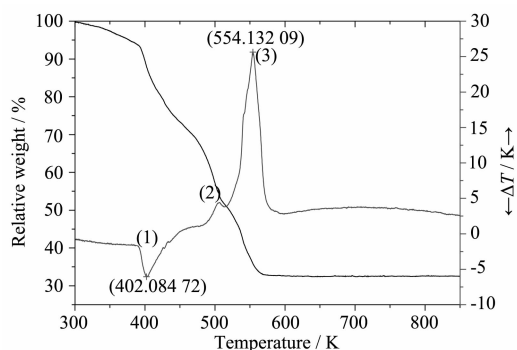


图 2 凝胶样品的 TG/DSC 曲线

Fig.2 TG/DSC curves of gel

TG 方面的结果则显示,凝胶的最后总失重(67%)与原料不加乙醇直接按照固相法混合热分解的失重结果(69%)接近,这对研究凝胶体系的形成机理很有启发意义。结合前面 FTIR 的结果可以认为乙醇的作用就是将固体原料溶解,然后随着不断地从体系中挥发出去,促进了原料中过渡金属离子与羧基之间的桥连配位并最终形成具有网络结构的胶性体系。

2.3 XRD 物相分析

图 3 为凝胶自蔓延燃烧后的灰烬(ASH)及目标产物 FWF300 样品的 XRD 谱图,图中各衍射峰位置与 JCPDS 卡片(No.80-2162)的标准值完全吻合,属 $Fd3m$ 空间群。对比燃烧灰烬(ASH)及高温处理产物(FWF300)的 XRD 图,说明凝胶体系在自蔓延燃烧后即基本形成了具有尖晶石结构的产物,但由于燃烧的短暂性,灰烬形成的晶粒尺寸较小,故 XRD 中各特征峰的信号较宽;而经高温处理过后晶粒变大的 FWF300 样品,其 XRD 信号峰尖锐清晰,显示出产物具有良好的结晶度;故在自蔓延燃烧制备

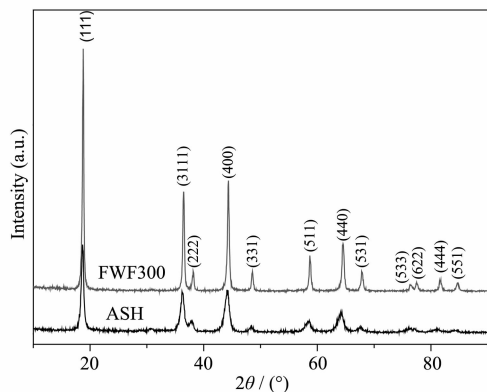


图 3 自蔓延燃烧后灰烬(ASH)与高温处理样品(FWF300)的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of samples of ASH and FWF300

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 过程中,可以通过对燃烧灰烬的进一步高温处理控制产物晶粒,提高结晶度,有利于其电化学性能的提高。

2.4 产物的 TEM 分析

图 4 展示了自蔓延燃烧灰烬及经过高温热处理后的 FWF300 样品的 TEM 图,可以看出,溶胶在自蔓延燃烧后即形成了均匀的纳米颗粒,高温处理使产物的晶粒长大,同时保持了颗粒的均匀性。TEM 也显示出产物的一次粒子均在 500 nm 以下,表明该方法可以制得亚微米级的尖晶石镍锰酸锂正极材料。

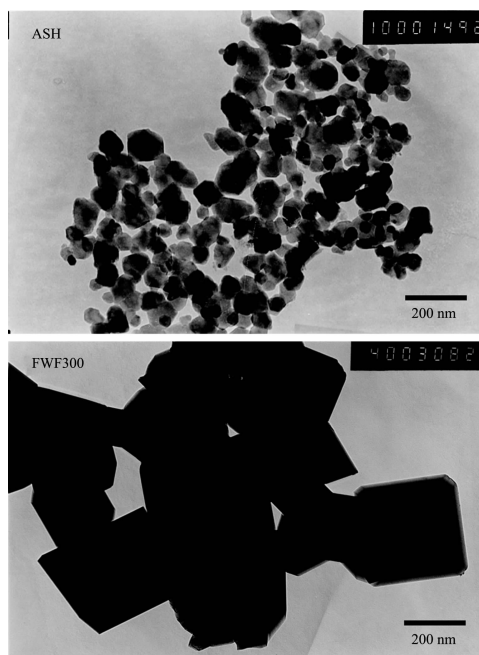


图 4 自蔓延燃烧灰烬(ASH)及高温处理样品(FWF300)的 TEM 谱图

Fig.4 TEM images of samples ASH and FWF300

2.5 电化学性能测试

比较了 FWF300 样品在 0.2C 和 2C 下的充放电倍率性能,从图 5 可以看出,样品在 0.2C 和 2C 下的放电容量分别为 $130.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $123.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 2C/0.2C 的容量保持率为 95%,表明样品具有优异的倍率性能。

2C 充放倍率对自蔓延灰烬及 FWF300 样品进行了循环性能测试,从图 6 可以看出,自蔓延燃烧灰烬具有较低的可逆容量,这是因为在短时间的燃烧中,灰烬还未全部转化成具有电化学活性的目标产物,同时还残存着一些未燃烧完全的碳成分,灰烬容量不高,但在循环上也表现出一定的稳定性。而经过高温处理的 FWF300 样品则不但在容量上有了明显

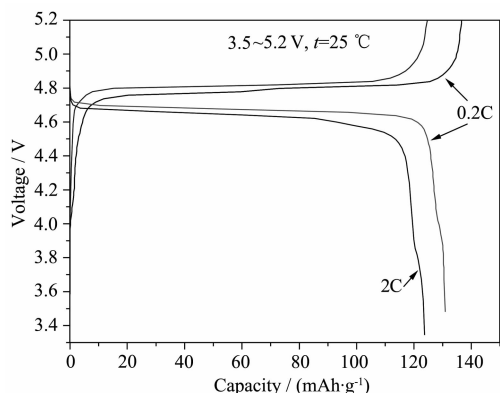


图 5 FWF300 样品在不同充放电倍率下的曲线容量

Fig.5 Charge/discharge curves for FWF300 sample with different rate

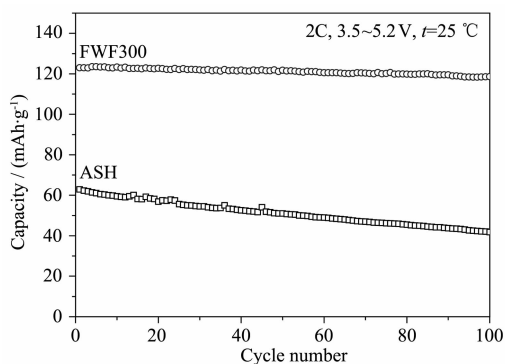


图 6 自蔓延燃烧后灰烬(ASH)与高温处理样品(FWF300)的循环性能

Fig.6 Cycle performances of samples of ASH and FWF300 at 2C rate

提高,而且循环稳定性也非常地好,在 2C 下循环 100 次后还有 $118.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆容量,容量保持率为 96.4%。

3 结 论

以羧酸盐和硝酸盐为原料,通过低碳醇的分散作用,利用羧基的双齿螯合及桥连配合特性使其自身形成均一的溶胶体系,具有氧化性的硝酸根与其它还原性成份之间的自蔓延燃烧反应实现了目标产物的高效快速生成。相关的表征手段及电化学性能测试证实该路线在制备 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料中的优越性。

参考文献:

[1] WU Yu-Ping(吴宇平), DAI Xiao-Bing(戴晓兵), MA Jun-Qi(马军旗), et al. *Lithium Ion Batteries-application and Practice* (锂离子电池应用和实践). Beijing: Chemical Industry Press,

2004:206~209

- [2] Lee Y S, Sun Y K, Ota S, et al. *Electrochemistry Communications*, **2002**,**4**:989~994
- [3] Yi T F, Hu X G. *Journal of Power Sources*, **2007**,**167**:185~191
- [4] Liu G Q, Wang Y J, Qi L, et al. *Electrochimica Acta*, **2005**,**50**:1965~1968
- [5] Fang H S, Li L P, Li G S. *Journal of Power Sources*, **2007**, **167**:223~227
- [6] Kim J H, Myung S T, Sun Y K. *Electrochimica Acta*, **2004**,**49**:219~227
- [7] Wen L, Qi L, Xu G X, et al. *Electrochimica Acta*, **2006**,**51**:4388~4392
- [8] Park S H, Sun Y K. *Electrochimica Acta*, **2004**,**50**:431~434
- [9] Fang H S, Wang Z X, Li X H, et al. *Materials Letters*, **2006**, **60**:1273~1275
- [10] Yoon Y K, Park C W, Ahn H Y, et al. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2007**,**68**:780~784
- [11] Oh S H, Jeon S H, Cho W I, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, **2008**,**452**:389~396
- [12] Amarilla J M, Rojas R M, Pico F, et al. *Journal of Power Sources*, **2007**,**174**:1212~1217
- [13] Myung S T, Komaba S, Kumagai N, et al. *Electrochimica Acta*, **2002**,**47**:2543~2549
- [14] Arrebola J C, Caballero A, Hernan L, et al. *Journal of Power Sources*, **2006**,**162**:606~613
- [15] Locati C, Lafont U, Simonin L, et al. *Journal of Power Sources*, **2007**,**174**:847~851
- [16] Caballero A, Cruz M, Hernan L, et al. *Journal of Power Sources*, **2005**,**150**:192~201
- [17] LIU Yuan-Yuan(刘媛媛), DING Bin(丁斌), HUANG Yong-Quan(黄泳权), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(8):1495~1498
- [18] XING Yong-Heng(邢永恒), ZHANG Bao-Li(张宝丽), BAI Feng-Ying(白凤英), et al. *J. Jilin Ins. Chem. Tech. (Jilin Huagong Xueyuan Xuebao)*, **2006**,**23**(4):1~5
- [19] WEI Wen-Ying(魏文英), FANG Jian(方键), KONG Hai-Ning(孔海宁), et al. *Progress in Chem. (Huaxue Jinzhan)*, **2005**,**17**(6):1110~1115
- [20] LIU Xi(刘玺), GUO Jun-Huai(郭俊怀), ZHENG Wen-Jun(郑文君), et al. *Chinese J. Struct. Chem. (Jiegou Huaxue)*, **2002**,**21**(4):347~351
- [21] WANG Xue-Bei(王雪蓓), WANG Ji-Ye(王继业), SONG Hui-Hua(宋会花). *Chemistry (Huaxue Tongbao)*, **2005**,**68**(W041):1~7
- [22] ZHANG Bi-Song(张必松), YING Tao-Kai(应桃开). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005**,**21**(4):515~518

- [23]TIAN Li(田 俐), CHEN Lin(陈 琳), YI Lan-Hua(易兰花),
et al. *Chem. Research(Huaxue Yanjiu)*, **2005**,**16**(1):9~11
- [24]FANG Hai-Hong(方海红), HU Bing-Yuan(胡炳元), WANG
Lin-Sheng(王 麟生), et al. *J. East China Normal University
(Natural Science) (Huadong Shifan Daxue Xuebao)*, **2007**,**2**:
52~57
- [25]CHAI Yu-Jun(柴玉俊), SONG Xiu-Qin(宋秀芹), JIA Mi-
Ying(贾密英), et al. *Journal of Hebei Normal University
(Natural Science Edition)(Heibei Shifan Daxue Xuebao(Natural
Science Edition))*, **2002**,**26**(3):272~274