

## 流变法制备 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 锂离子电池正极材料及其电化学性质

何则强<sup>\*1,2</sup> 熊利芝<sup>1</sup> 吴显明<sup>1</sup> 刘文萍<sup>1</sup> 陈 上<sup>1</sup> 黄可龙<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 吉首大学化学化工学院, 吉首 416000)

(<sup>2</sup> 中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

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

中图分类号: O614.111; TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)05-0875-04

### Preparation and Electrochemical Characterization of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Positive Electrode for Lithium Ion Batteries by Rheological Method

HE Ze-Qiang<sup>\*1,2</sup> XIONG Li-Zhi<sup>1</sup> WU Xian-Ming<sup>1</sup> LIU Wen-Ping<sup>1</sup> CHEN Shang<sup>1</sup> HUANG Ke-Long<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>College of Chemistry and Chemical Engineering, Jishou University, Jishou, Hunan 416000)

(<sup>2</sup>College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

**Abstract:**  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  was prepared by rheological method using  $\text{CH}_3\text{COOLi}$ ,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  and  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  as raw materials. XRD and SEM results show that  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  synthesized at 850 °C has cubic spinel structure with clearly defined shape and particle size of 0.2~0.4  $\mu\text{m}$ . Electrochemical tests show that the  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  presents a plateau near 4.7 V and delivers the maximum discharge capacity of 140.5  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ . After 100 cycles, the capacity loss per cycle was only 0.015% discharged at 0.2C and the capacity retention was more than 76.3% discharged at 2.0C at room temperature and the capacity loss per cycle was only 0.32% discharged at 0.2C at 55 °C.

**Key words:** lithium ionic battery;  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ; cathode; rheological method

随着人们生活水平的提高,对锂离子电池的性能要求越来越高。为此,需要研究电压更高、电池容量更大的正、负极材料。过渡金属阳离子取代的尖晶石型锂锰氧化物  $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}$ ) 由于具有 4.5 V 以上的高电压充放电平台和更高的能量密度,受到人们的广泛关注<sup>[1-8]</sup>。在这些 5V 级正极材料中,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  因其高容量、高电压(4.7 V)和良好的循环性能而倍受瞩目<sup>[9,10]</sup>。

目前,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  的合成方法有固相法<sup>[11]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[7,9]</sup>、共沉淀法<sup>[1]</sup>、乳胶法<sup>[12]</sup>、复合碳酸盐法<sup>[13]</sup>、熔盐法<sup>[14]</sup>、燃烧法<sup>[15]</sup>、超声喷雾分解法<sup>[16]</sup>,但这

些方法或制备方法繁杂,或制备的材料性能欠佳。因此,寻找一种更加简单有效的制备方法十分必要。

流变相反应法是指将两种或两种以上的固体反应物经机械混合均匀、充分研磨后,加入适量的水或其他溶剂,调制流变态。在该状态下,固体混合物和溶剂充分接触,形成不分层、流变的体系。将该体系置于适当条件下反应得到前驱体,然后将前驱体热分解得到目标物<sup>[17]</sup>。该方法在较低温度下使固体反应物处于流变状态,增强了固体粒子间的有效接触,具有合成温度较低、煅烧时间较短、颗粒细且分布均匀等特点,已经被用来制备锂离子电池正极材

收稿日期:2006-11-27。收修改稿日期:2007-03-14。

国家自然科学基金项目(No.20376086)、中国博士后科学基金项目(No.2005037700)和中南大学博士后科学基金项目(No.2004107)。

\*通讯联系人。E-mail: csuhzq@163.com

第一作者:何则强,男,32岁,博士,副教授;研究方向:能源材料与催化材料。

料如  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  等<sup>[18,19]</sup>。本文采用流变相法制备了  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , 研究了其电化学性能。

## 1 实验部分

### 1.1 流变相法合成 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

将计量的醋酸锰(分析纯, 广东台山化工厂)、醋酸镍(分析纯, 上海风舜精细化工有限公司)、醋酸锂(分析纯, 天津市福晨化学试剂厂)充分研磨后, 向混合物中加入一定量的乙醇-水(体积比为 1:1)溶液以将混合物调至糊状, 然后加入 10 mL 30%的氨水, 充分研磨后置于 150 °C 的烘箱中烘干, 得到前驱体。将前驱体在 400 °C 空气气氛中预处理 4 h 以分解醋酸盐, 850 °C 加热 6 h 以促进其晶化, 最后于 600 °C 加热 12 h(再氧化), 随炉冷却得到样品。

### 1.2 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的表征

采用日本 Rigaku 型 X-射线粉末衍射仪对样品进行物相分析 (Cu  $K\alpha$  辐射, 40 kV, 100 mA, 步宽 0.02°, 扫描速度 0.5°·min<sup>-1</sup>, 扫描范围(2 $\theta$ )为 10°~70°)。采用 JEOL 公司的 JSM-5600LV Scanning Electron Microscope(SEM)在 20 kV 下对样品的表面形貌进行观察。

### 1.3 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的电化学性能测试

将质量分数为 80%的  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、10%的乙炔黑和 10%的聚偏氟乙烯(PVDF)溶解在溶剂 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)中形成浆料。将浆料均匀涂在铝箔上, 涂层的厚度约为 100  $\mu\text{m}$ 。将涂好的电极片裁剪成面积为 1 cm<sup>2</sup> 的工作电极, 在 60 °C 下真空干燥 12 h 备用。测试电池采用常规的扣式电池, 以金属锂箔为对电极, 1.0 mol·L<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub> 的 EC/DMC(体积比为 1:1)溶液为电解液, 在充满氩气的手套箱中装配而成。所有的电化学测试在电化学综合测试系统上完成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的结构和形貌分析

图 1 是  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  的 X-射线衍射图。从图上可以看到, 样品具有尖晶石结构, 衍射峰相当尖锐, 表明实验条件下制备的样品结晶度好。从 XRD 图中看不到标示  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (JCPDS 卡片号 32-0581)以外的其他衍射峰, 样品的晶胞参数为  $a=b=8.172(8)$  nm,  $c=8.173(1)$  nm, 与标准值( $a=b=c=8.173$  nm)十分接近, 表明样品纯度高。根据文献<sup>[7]</sup>报道, 当合成温度高于 650 °C 时,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  容易发生歧化反应而生成杂相  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ , 但如果高温煅烧后通过慢速冷

却<sup>[7]</sup>或低温退火<sup>[9]</sup>, 可以使  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  继续氧化而减少杂相的生成。因此, 我们将 850 °C 高温煅烧的样品于 600 °C 再氧化 12 h 以保证样品的纯度。

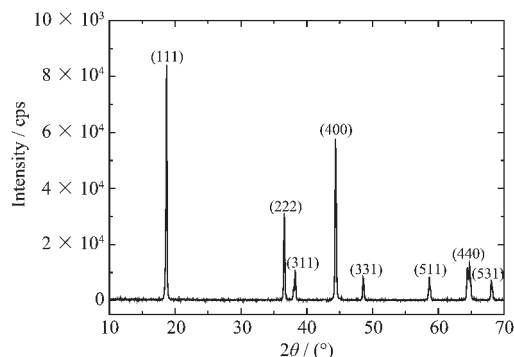


图 1  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  的 XRD 图

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

图 2 是  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  的扫描电镜图。从图上可以看到,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  粉末由具有规则形状的颗粒组成, 颗粒的粒径大小在 0.2~0.4  $\mu\text{m}$  之间。

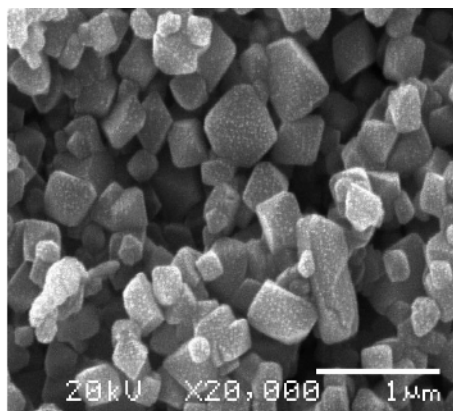


图 2  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  的扫描电镜照片

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

### 2.2 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的电化学性能

图 3 为 0.2C 时  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  的首次充放电曲线。可见,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  具有高达 4.7 V 的充放电平台, 首次充电容量为 143.1 mAh·g<sup>-1</sup>, 首次放电容量达到 140.5 mAh·g<sup>-1</sup>, 库仑效率达到 98.2%。

图 4 为  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  的循环性能曲线。经 100 次循环后,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  的放电容量保持在 138.4 mAh·g<sup>-1</sup>, 平均每次循环的容量衰减仅为 0.015%。从每周充放电效率来看, 除了第一、二周充放电效率分别为 98.2% 和 98.5% 外, 其余每周的充放电效率都超过 99.5%, 说明经过活化后采用本方法制备的  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  具有优秀的电化学循环性能。

图 5 为不同倍率下  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  的放电曲线。由图可见, 随着放电倍率的增加,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  的首

次放电容量由 0.2C 时的  $140.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  降低到 2.0C 时的  $105.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 保持率为 74.8%。在低倍率放电条件(0.2C)下, 经 100 次循环后,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  的放电容量保持在  $138.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 容量保持率达到 98.5%; 0.5C 放电循环 100 次后容量由  $128.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  降到

$120.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 保持率 94.1%; 1.0C 放电循环 100 次后容量由  $118.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  降到  $102.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 保持率 86.3%; 即使在电流倍率为 2.0C 时放电, 循环 100 次后容量由  $105.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  降到  $80.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 保持率仍达到 76.3%, 表明该法制备的  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  的具有较好的倍率性能。

随着锂离子电池应用范围的扩大, 其使用的温度范围也越来越大, 锂离子电池的工作温度往往高于室温, 有时甚至高达  $50\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ , 因此考察电极材料的好坏还需研究它的高温性能。一般用  $55\text{ }^\circ\text{C}$  来研究锂离子电池正极材料的高温性能。为此我们研究了  $55\text{ }^\circ\text{C}$  下  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  的高温性能。图 6 为  $55\text{ }^\circ\text{C}$  下  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  的首次充放电曲线。比较图 3 与图 6 可见, 高温时与室温充放电曲线形状基本相同, 充电、放电曲线上均在  $4.7\text{ V}$  左右出现了明显的电压平台; 但充放电曲线的交点前移, 充电电压平台略有升高, 而放电平台电压略有降低, 说明  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  在高温下电化学反应不可逆程度增大。

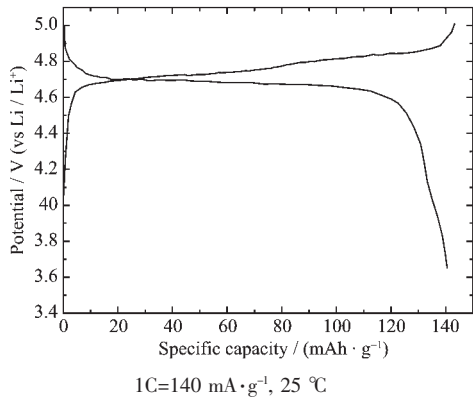


图 3 0.2C 时  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  的充放电曲线

Fig.3 Charge and discharge curves of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  at 0.2C

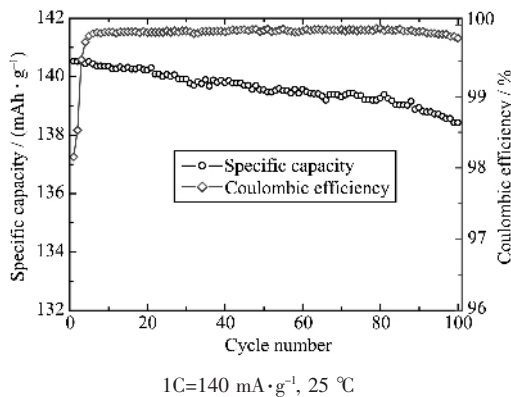


图 4  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  的循环性能曲线

Fig.4 Cycling performance of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  at 0.2C

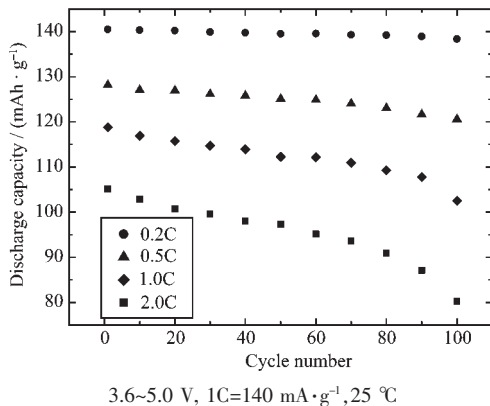


图 5 不同倍率下  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  的循环性能

Fig.5 Cycling performance of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  at various discharge rates

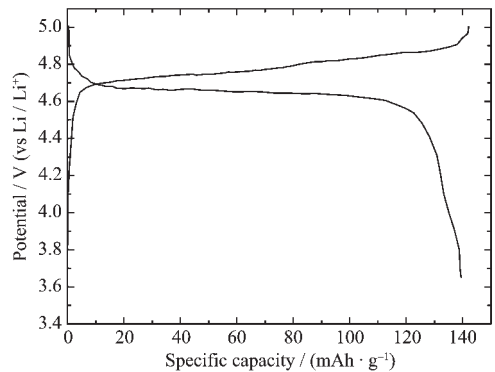


图 6 0.2C 时  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$   $55\text{ }^\circ\text{C}$  时的充放电曲线

Fig.6 Charge and discharge curves of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  at 0.2C ( $55\text{ }^\circ\text{C}$ )

图 7 给出了  $55\text{ }^\circ\text{C}$  时  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  的循环性能, 电流倍率为 0.2C。与室温时  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  的循环性

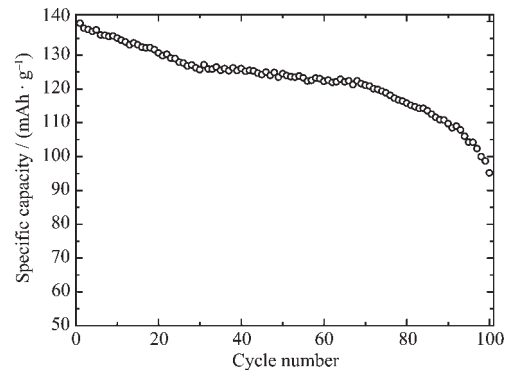


图 7  $55\text{ }^\circ\text{C}$  下  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  的循环性能曲线

Fig.7 Cycling performance of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  at 0.2C ( $55\text{ }^\circ\text{C}$ )

能相比(图4),55 °C时  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  的首次放电容量降低不大(从室温时的  $140.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  降低到55 °C时的  $139.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ),但循环性能明显降低。55 °C下经100次循环后  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  的放电容量为  $95.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,占首次放电容量的68.2%,平均每周的容量损失达到0.32%,表明  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  的高温性能较好。

### 3 结论

采用流变相法经850 °C热处理6 h制备了立方尖晶石结构的  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ,粒径大小在0.2~0.4  $\mu\text{m}$ 之间。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的充放电平台高达4.7 V,首次放电容量达到  $140.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,经100次循环后,室温下0.2C放电时每次循环的容量损失仅为0.015%,2.0C放电时的容量保持率达到76.3%;55 °C下0.2C放电时每次循环的容量损失仅为0.32%,表明本法合成的  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  是一种高电压、高容量、倍率性能和高温性能较好的锂离子电池正极材料。

#### 参考文献:

- [1] Alcantara R, Jaraba M, Lavela P, et al. *Electrochimica Acta*, **2002**,**47**(11):1829~1835
- [2] Sun Y K, Yoon C S, Ch I H. *Electrochimica Acta*, **2003**,**48**(5):503~506
- [3] Arrebola J C, Caballero A, Hernan L, et al. *Electrochem. Solid-State Letts.*, **2005**,**8**:A641~647
- [4] Ein-Eli Y, Howard Jr W F, Lu S H, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1998**,**145**:1238~1244
- [5] Bonino F, Panero S, Satolli D, et al. *J. Power Sources*, **2001**,**97~98**:389~392
- [6] Alcantara R, Jaraba M, Lavela P, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2005**,**152**(1):A13~A18
- [7] Zhong Q, Bonakdarpour A, Zhang M, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**,**144**:205~213
- [8] Ohzuku T, Ariyoshi K, Yamamoto S, et al. *Chem. Letters*, **2001**,**30**:1270~1274
- [9] Wu X, Kim S B. *J. Power Sources*, **2002**,**109**(1):53~57
- [10] Ohzuku T, Takeda S, Iwanaga M. *J. Power Sources*, **1999**,**81~82**:90~94
- [11] FANG Hai-Sheng(方海升), WANG Zhi-Xing(王志兴), LI Xin-Hai(李新海), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2006**,**22**(2):311~315
- [12] Myung S T, Komaba S, Kumagai N, et al. *Electrochimica Acta*, **2002**,**47**(15):2543~2549
- [13] Lee Y S, Sun Y K, Ota S, et al. *Electrochem. Commun.*, **2002**,**4**(12):989~994
- [14] Kim J H, Myung S T, Sun Y K. *Electrochimica Acta*, **2004**,**49**(2):219~227
- [15] Lazarraga M G, Pascual L, Gadjev H, et al. *Solid State Ionics*, **2004**,**14**(10):1640~1647
- [16] Park S H, Oh S W, Myung S T, et al. *Solid State Ionics*, **2005**,**176**(5~6):481~486
- [17] Sun J T, Yuan L J, Zhang K L. *Thermochimica Acta*, **1999**,**333**(2):141~145
- [18] Momchilov A, Manev V, Nassalevska A. *J. Power Source*, **1993**,**41**(3):305~314
- [19] He Z Qi, Li X H, Xiong L Z, et al. *Materials Chemistry and Physics*, **2005**,**93**:516~520