

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

草酸盐共沉淀法制备锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 及其电化学性能

卢华权 吴锋 苏岳锋* 李宁 陈实 包丽颖

(北京理工大学化工与环境学院, 国家高技术绿色材料发展中心, 北京 100081)

摘要: 使用草酸盐共沉淀法合成了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, 并研究了共沉淀时的 pH 条件对终产物的结构、形貌及电化学性能的影响。采用 X 射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)表征了在 pH 值为 4.0、5.5、7.0 和 8.5 时得到的共沉淀和终产物 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的结构和形貌。使用充放电实验研究了不同 pH 条件下得到的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的电化学性能。结果表明, pH 为 7.0 时, 合成的材料颗粒更小、分布最均匀, 材料具有良好的层状特征, 且材料中锂镍的混排程度最小。电化学测试结果印证了 pH 为 7.0 时合成的材料具有更好的电化学性能, 在 0.1C 的倍率下, 材料的首次放电比容量达到了 $185 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 在循环 20 周后, 放电比容量仍然保持在 $160 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。X 射线光电子能谱(XPS)测试结果表明, pH 为 7.0 时合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 中 Ni 为+2 价, Mn 为+4 价。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 草酸盐共沉淀; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$; 电化学性能

中图分类号: O646

Electrochemical Performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ as a Cathode Material for Lithium-Ion Batteries Prepared by an Oxalate Co-Precipitation Method

LU Hua-Quan WU Feng SU Yue-Feng* LI Ning CHEN Shi BAO Li-Ying

(National Development Center of Hi-Tech Green Materials, School of Chemical Engineering & Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, P. R. China)

Abstract: The oxalate co-precipitation method was used to synthesize $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$. The effects of pH on the structure, morphology and electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ were investigated. The crystal structures and surface morphologies of the synthesized materials were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) methods at pH=4.0, 5.5, 7.0, 8.5, respectively. The electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ was evaluated by galvanostatic charge/discharge tests. Results show that the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ obtained at pH=7.0 has a smaller particle size, more uniform distribution, better layered characteristics and a smaller degree of cation mixing. Electrochemical tests confirm that the sample obtained at pH=7.0 had the best electrochemical performance. At 0.1C rate, its discharge capacity reached $185 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at the first cycle and remained over $160 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after the 20th cycle. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) results indicated that the oxidation states of Ni and Mn in the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ obtained at pH=7.0 were +2 and +4, respectively.

Key Words: Lithium-ion battery; Cathode material; Oxalate co-precipitation; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$; Electrochemical performance

自从 1991 年锂离子电池诞生以来, 经过多年的快速发展, 锂离子电池已经成为新一代高效便携式

能源, 广泛应用于无线电通讯、数码相机、笔记本电脑及空间技术等^[1-3]。在常用的正极材料中, LiCoO_2

Received: July 12, 2009; Revised: September 10, 2009; Published on Web: November 19, 2009.

*Corresponding author. Email: suyuefeng@bit.edu.cn; Tel: +86-10-68918099.

The project was supported by the National Key Basic Research Program of China (2009CB220100) and National High-Tech Research and Development Program of China (863) (2006AA11A165, 2007AA11A104).

国家重点基础研究发展规划项目(2009CB220100)和国家高技术研究发展计划项目(2006AA11A165, 2007AA11A104)资助

由于电压高, 电化学性能稳定等优点仍然在市场上占据重要地位. 然而由于 Co 资源的相对缺乏, 导致其价格昂贵. 另外 LiCoO_2 比容量也偏低, 只有 $140 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 其发展受到限制. 随着 3G (3rd generation) 业务在我国全面开展, 现有 LiCoO_2/C 体系锂离子电池已经满足不了人们对电池的高容量、低成本的需求, 因此寻找高容量的锂离子电池正极材料并有效降低生产成本成为摆在我们面前的重要课题. 近年来, 一种高容量的层状正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 引起广泛关注, 与传统的 LiCoO_2 相比, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 正极材料具有一定的优越性. 首先其比容量高, 且其前躯体不含 Co, 因此具有资源丰富、价格便宜、污染少等优点, 被认为是一种颇具应用前景的正极材料.

然而由于 LiNiO_2 和 LiMnO_2 相容性差, 制备高电化学活性的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 比较困难. 使用固相法^[4-5]、溶胶-凝胶法^[6-8]等合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 往往具有较大不可逆容量, 且容量衰减严重. 产生这些问题的主要原因是, 这些方法合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 材料中存在 8%–12% 的 Li/Ni 换位混排, 而这种锂镍的混乱排列使得 Li 层间距减小, 从而降低了 Li 离子的扩散速度, 减少了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 中可参与循环的 Li 离子的量, 导致其容量、倍率性能和循环稳定性都有很大程度降低^[9]. Ohzuku 等^[10,11]利用 Ni、Mn 氢氧化物的结构相似性, 使用共沉淀法得到 Ni、Mn 氢氧化物的固溶体, 再混入锂盐高温处理成功合成了高电化学活性的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 材料, 此后氢氧化物共沉淀法也成为合成 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 最常用的方法. 然而, 二价锰(II)在碱性溶液中遇空气容易被氧化成四价锰(IV), 使得合成的 Ni、Mn 氢氧化物的固溶体不够均匀, 导致材料的层状结构中锂、镍的混排严重, 影响其电化学性能^[12], 因此使用氢氧化物共沉淀法合成过程中常常需要使用氩气保护^[13,14], 使得合成过程复杂化不易控制.

为了简化合成过程, 避免使用惰性气体保护, 本文使用了一种简单的方法——草酸盐共沉淀法, 取代了氢氧化物共沉淀法来合成 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$. 在获得草酸盐共沉淀时, 可以将溶液的 pH 值控制在中性甚至偏酸性环境下, 因此不用氩气保护也可以保证二价锰不被氧化, 最后也得到均匀的镍锰草酸盐固溶体. 由于草酸锰和草酸镍具有相同的结构特征, 因此共沉淀形成的产物是镍锰的草酸盐共晶^[15], 其中的镍和锰达到了原子级的均匀分布, 这使得合成的终产物 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 材料具有很高的电化学活

性. 本文研究了不同 pH 值条件下镍锰草酸盐共沉淀的形貌、结构, 以及不同沉淀 pH 条件对最终产物 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 性能的影响, 找出了最佳的合成 pH 条件.

1 实验部分

1.1 材料合成

起始原料为 LiNO_3 (分析纯, 98%, 北京化学试剂公司), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 98%, 北京化工厂), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 (分析纯, 50%, 天津光复科技发展有限公司), $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 99.5%, 天津福晨化学试剂厂).

把一定量的硝酸镍、硝酸锰的混合物(其中镍离子和锰离子的摩尔为 1:1)和草酸铵分别溶解在去离子水中. 将草酸铵溶液与混合物溶液同时均匀地滴入不断搅拌的反应器中, 使之混合反应直到两种溶液完全反应为止, 生成了镍锰分布均匀的草酸盐沉淀. 在反应过程中将溶液的 pH 分别控制在 4.0, 5.5, 7.0, 8.5. 将得到的沉淀用去离子水洗涤数次, 过滤, 烘干. 将烘干的沉淀粉末在一定量的 LiNO_3 中研磨均匀, 在 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温预烧 6 h, 使得草酸盐共沉淀和 LiNO_3 完全分解为氧化物. 将分解后得到的混合氧化物压成片状, 使其充分接触, 最后在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 12 h 得到结晶良好的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$.

1.2 结构表征

使用 XRD (日本理学公司 Dmax/2400) 分析材料的结构, Cu 靶 K_α 射线, 靶电流 40 mA, 靶电压 40 kV, 前躯体的扫描范围为 10° – 60° , 终产物的扫描范围为 10° – 80° . 用 SEM (荷兰 FEI 公司 Quanta 600) 观察颗粒的形貌. 采用 XPS (日本真空公司 PHI Quanta) 分析了材料中元素的化合价, 用 Al K_α 辐射作为激发源 (1486.6 eV).

1.3 电池组装与电化学性能测试

将正极材料、乙炔黑 (日本 DENKA 生产) 和聚偏氟乙烯 (PVDF, 有色金属研究总院) 以质量比为 75:18:7 混合均匀, 加入溶剂 *N*-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP), 混合成浆状, 调节至一定的粘度. 将浆料均匀地涂抹于铝箔上, 最后在 120°C 真空干燥 12 h, 得到正极膜. 负极用锂片, 隔膜用 Celgard 2400, 电解液为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6\text{-EC}$ (碳酸乙烯酯)+DEC (碳酸二乙酯) (体积比 1:1), 在氩气气氛手套箱中组装试验纽扣电池. 实验电池测试在 Land 测试充放电仪 (武汉金诺公司) 上进行. 循环伏安实验采用电化学工作站 CHI660C (上海辰华).

2 结果与讨论

2.1 不同 pH 条件对共沉淀前躯体的结构与形貌的影响

在共沉淀的反应中,沉淀时溶液的 pH 值是影响反应的一个重要因素.由于 Ni 和 Mn 在草酸盐体系中的沉淀速度、平衡溶度积各不相同,因此溶液的 pH 值在一定程度上影响了离子的混合均匀性,不同的 pH 条件对最后得到的沉淀的成分、结构以及形貌产生很大的影响.

2.1.1 XRD 分析

图 1 是在不同的 pH(pH=4.0, 5.5, 7.0, 8.5)条件下得到的镍锰草酸盐共沉淀的 XRD 图.由图 1 所示的 XRD 结果可以看出,当 pH=4.0, 5.5, 7.0 时,得到的镍锰草酸盐具有的相同的晶形,其衍射花样与 Donkova 等^[15]得到的 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的衍射花样一致,可以判定得到的共沉淀是 β -型的 $[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,它是 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的共晶物.而且当 pH=7.0 时的衍射峰强度比 pH=4.0, 5.5 的衍射峰强度大,说明当 pH=7.0 时,晶体生长得更好.在草酸盐沉淀的 β -型共晶 $[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中,镍和锰的分散可达到原子级,这对合成高电化学活性的终产物 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 非常有利.然而当 pH 达到 8.5 时,相应衍射峰的强度很低,存在杂相峰,而且谱图中还有一系列小的弥散峰,表明样品结晶度很低,形成了一些无定形的杂相.

2.1.2 SEM 分析

图 2 是在不同的 pH(pH=4.0, 5.5, 7.0, 8.5)条件下得到的镍锰草酸盐共沉淀前躯体的扫描电镜照片.从图 2 可以看出,当 $\text{pH} \leq 7.0$ 时,不同 pH 条件下的镍锰草酸盐共沉淀的形貌类似,沉淀的颗粒是

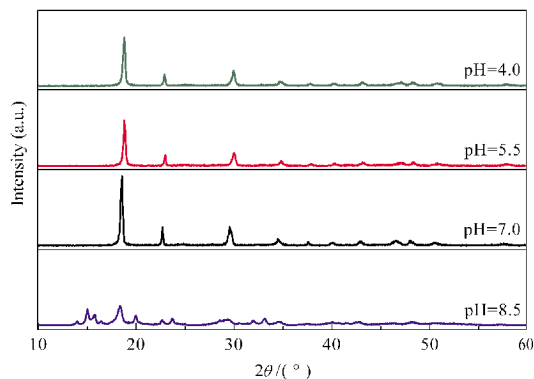


图 1 不同 pH 条件下草酸盐共沉淀前躯体的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of oxalate co-precipitation precursor obtained at different pH values

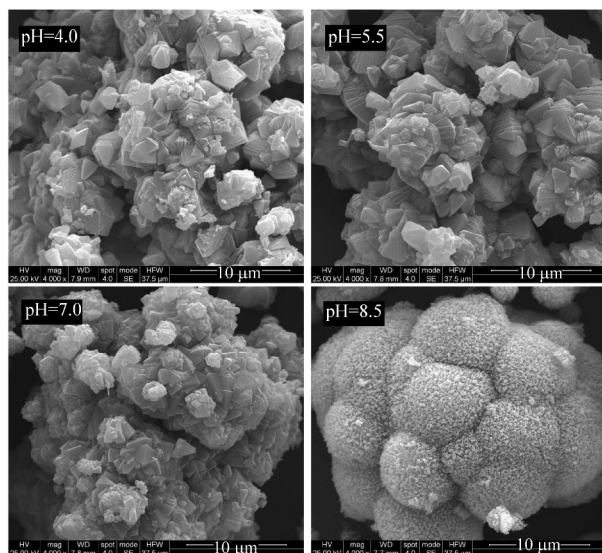


图 2 不同 pH 条件下草酸盐共沉淀前躯体的 SEM 图
Fig.2 SEM images of oxalate co-precipitation precursor obtained at different pH values

边角分明的多面体.一次粒子的粒径在 $3\text{--}5\ \mu\text{m}$ 之间,而这些一次粒子团聚组成较大无规则颗粒.当 pH 为 8.5 时,得到的沉淀的形貌与前三者有明显的区别,它的颗粒呈表面毛糙的球状,粒径在 $5\ \mu\text{m}$ 左右,表明当 pH 在碱性范围时,沉淀的成分发生了变化,沉淀不再是镍锰草酸盐的共晶.

2.2 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的结构与形貌分析

2.2.1 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的 XRD 分析

图 3 是使用不同 pH 条件下得到的前躯体合成的终产物 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的 XRD 图谱,根据几条强衍射峰的 d 值,通过最小二乘法计算的晶胞参数列于表 1.从图 3 可以看出,使用不同 pH 条件得到的前躯体合成的终产物 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 衍射峰都可以标

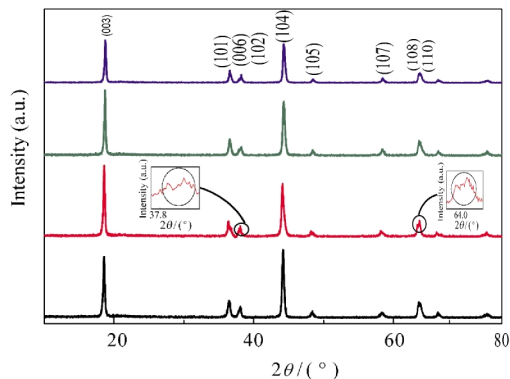


图 3 不同 pH 条件下合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 样品的 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ samples synthesized at different pH values

表 1 不同 pH 条件下合成的样品的晶胞参数和特征峰强度比

Table 1 Lattice parameters and ratio of characteristic peaks intensities of samples synthesized at different pH values

pH value	<i>a</i> /nm	<i>c</i> /nm	<i>c/a</i>	$I_{(003)}/I_{(104)}$
4.0	0.2884	1.4188	4.920	0.982
5.5	0.2892	1.4228	4.920	1.089
7.0	0.2899	1.4300	4.933	1.264
8.5	0.2885	1.4315	4.962	0.870

定为典型 α - NaFeO_2 层状结构, 属于六方晶系, $R\text{-}3m$ 空间群. 另外, 沉淀条件为 $\text{pH}=7.0$ 的材料衍射峰 (006)/(102) 及 (108)/(110) 具有明显的裂分, 说明材料具有层状结构的典型特征. 表 1 显示随着沉淀 pH 的升高, 终产物 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的晶胞参数 c/a 比值逐渐提高. 据报道^[16], 在层状材料中, c/a 值与层状结构晶胞中的内层间空间有关, c/a 的值越大, 表明晶胞内层空间越大, 锂离子具有更宽的嵌入和脱出的通道, 因此电化学性能越好. $I_{(003)}/I_{(104)}$ 是影响材料电化学性能的另一个重要的数据. 一般认为, $I_{(003)}/I_{(104)}$ 是由 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 材料中 Li^+ 和 Ni^{2+} 换位的程度决定的, 即 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 的值越大, Li^+ 和 Ni^{2+} 换位的程度越小, 因此电化学性能就越好^[12,17]. 而 pH 为 7.0 时得到的材料的 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 的值最大, 说明这种条件下合成的材料, Li^+ 和 Ni^{2+} 的混排程度小, 预示着材料具有较好的电化学性能.

2.2.2 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的 SEM 分析

由于材料的颗粒尺寸大小和表面形貌是影响材料电化学性能的重要因素, 因此我们对使用不同 pH 条件的前驱体合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 样品进行了扫描电镜表征. 图 4 是其扫描电镜图, 可以看出, $\text{pH}=8.5$ 条件下合成的终产物 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的颗粒尺寸最大, 而且有较严重的团聚现象. 而 $\text{pH}=7.0$ 条件下得到的终产物的颗粒尺寸最小, 且分散比较均匀. $\text{pH}=4.0$ 和 5.5 的材料颗粒尺寸和团聚程度介于前两者之间. 较小的颗粒尺寸, 均匀的分散和规则的形貌对于锂离子在层状结构中的嵌入和脱出是非常有利的, 可以大大提高材料的电化学性能. 可以看出, $\text{pH}=7.0$ 的材料形貌最利于锂离子的嵌入和脱出, 理应具有较好的电化学性能.

2.3 电化学性能测试

图 5 是样品电池在 0.1C 的充放电倍率, 2.5–4.5 V 的电位窗口下测得的第 1、5 和 10 周的充放电曲线图. 从图中可以看出, 不同 pH 条件下得到的终产

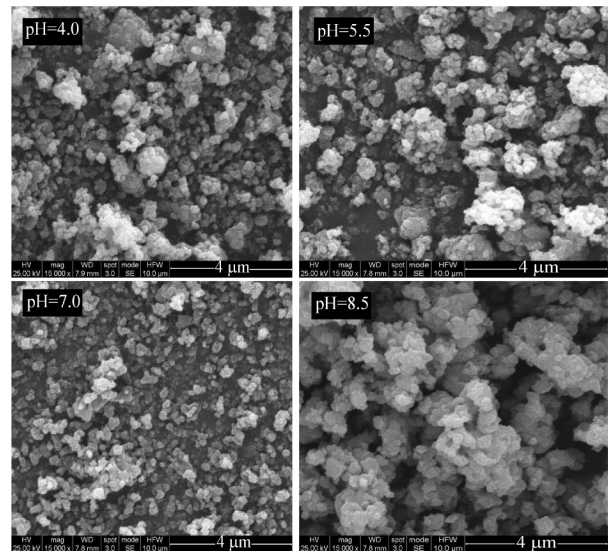


图 4 不同 pH 条件下合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的样品 SEM 图

Fig.4 SEM images of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ samples synthesized at different pH values

物 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的首次充电比容量相差不大, 都在 $210 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 上下. 然而首次放电比容量却出现了很大差别, $\text{pH}=7.0$ 条件下的材料首次放电比容量最高, 达到了 $185 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 而 $\text{pH}=8.5$ 的材料比容量最低, 仅有 $160 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 通过对比第 5、10 周的充放电曲线可以发现, pH 为 7.0 的材料第 5、10 周只有较小的容量衰减, 而其他 pH 条件得到的材料第 10 周的放电比容量相比首次放电比容量衰减了 $40 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上.

图 6 是使用不同的 pH 条件的前驱体合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的循环性能曲线. 几种材料的比容量

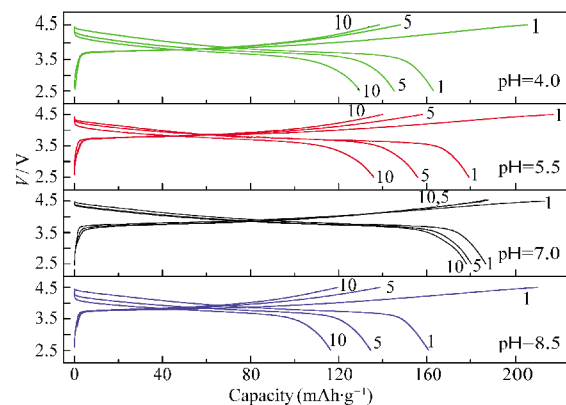


图 5 不同 pH 条件下合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 正极材料在 2.5–4.5 V 的电压范围内第 1、5 和 10 周的充放电曲线
Fig.5 Charge-discharge curves of the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ cathode synthesized at different pH values at 1st, 5th, and 10th cycle in the voltage range of 2.5–4.5 V

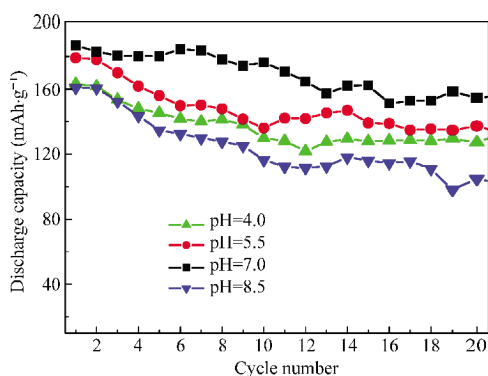


图 6 不同 pH 条件下合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 正极材料在 2.5–4.5 V 的范围内以 0.1C 的倍率充放电的循环性能曲线

Fig.6 Cycling performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ cathode synthesized at different pH values between 2.5–4.5 V at 0.1C rate

都随着循环次数的增加而衰减,其中 pH 为 8.5 时合成的材料衰减最为严重,其次是 pH 为 4.0、5.5 的, pH 为 7.0 的材料在经过 20 周循环后容量仍然稳定在 160 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. 通过循环稳定性的比较可以推断,随着沉淀时 pH 从酸性到中性,合成的材料的性能越来越好. 而当 pH 由中性过渡到碱性时,材料的性能明显变差,这可能是由于沉淀时锰离子在碱性环境中被氧化导致前驱体中出现杂相,使得材料中镍锰的分布不均匀,最终合成的材料中 Li^+ 和 Ni^{2+} 的混排严重所致.

图 7 是样品电池在 2.5–4.5 V 的电位窗口下扫描速率为 $0.1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的条件下得循环伏安曲线,由图 7 可以看出,不同 pH 条件合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$

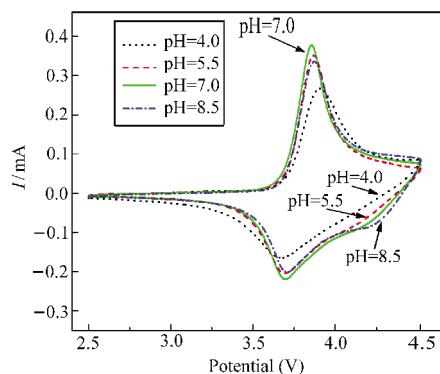


图 7 不同 pH 条件下合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 正极材料在 2.5–4.5 V 区间内以 $0.1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速率下得到的循环伏安曲线

Fig.7 Cyclic voltammograms of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ cathode synthesized at different pH values in the voltage of 2.5–4.5 V at scanning rate of $0.1\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

表 2 不同 pH 条件下合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 正极材料的循环伏安数据

Table 2 Cyclic voltammogram data of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ cathode synthesized at different pH values

pH value	$\varphi_{\text{ox}}/\text{V}$	$\varphi_{\text{red}}/\text{V}$	$\Delta\varphi/\text{V}$
4.0	3.909	3.688	0.221
5.5	3.867	3.705	0.162
7.0	3.856	3.703	0.153
8.5	3.872	3.710	0.162

φ_{ox} : oxidation peak potential, φ_{red} : reduction peak potential, $\Delta\varphi$: the differential potential between φ_{ox} and φ_{red}

的循环伏安曲线的形态比较相似,在 3.87 V 附近出现氧化峰,在 3.70 V 附近出现还原峰,与文献报道的相似^[8,18],这一对氧化还原峰对应于 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 的氧化还原^[19,20]. 有文献^[21]报道,在层状材料中, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 氧化还原点对出现在 2.9 V 附近,4 种样品的循环伏安曲线在 3 V 的范围内没有氧化还原峰出现,说明 Mn 在电化学反应过程中始终保持 +4 价. 表 2 显示了在不同的 pH 条件下合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 的氧化峰和还原峰的电位. 由于氧化电位(φ_{ox})与还原电位(φ_{red})的差值($\Delta\varphi$)可以反映材料的电化学可逆性,差值($\Delta\varphi$)越小,说明该材料的电化学可逆性与循环稳

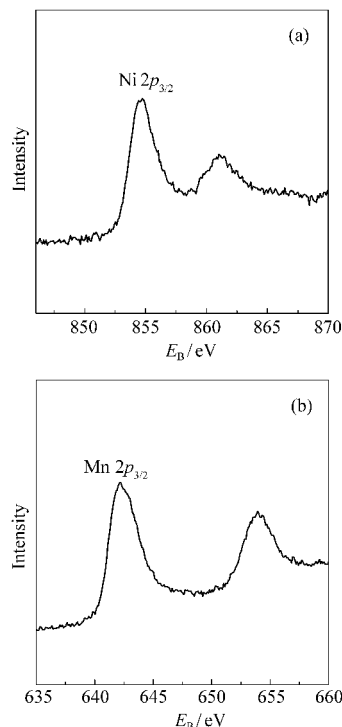


图 8 pH=7.0 条件下合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 材料中 Ni 2p (a)和 Mn 2p (b)的 XPS 图谱

Fig.8 XPS spectra of Ni 2p (a) and Mn 2p (b) in the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ obtained at pH=7.0

定性越好. 通过表中的数据可以得出结论: 在 pH=7.0 条件下得到的材料, 具有较好的电化学可逆性和循环稳定性能.

2.4 LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ 的元素 XPS 分析

为了进一步验证材料中Ni和Mn的价态, 对pH=7.0时得到的LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂样品进行了XPS分析. 图8为LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂材料中Mn 2p_{3/2}、Ni 2p_{3/2}的XPS谱图. 由图8可以看到, 在Ni的XPS谱图中, 在854.6 eV处有一个主峰, 对应着Ni 2p_{3/2}的结合能, 这个结果与文献报道的相符, 可以确定产物LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂中的Ni为+2价^[22]. 同样的, 在Mn的XPS谱图中, 在642.2 eV处也有一个主峰, 它对应的是Mn 2p_{3/2}的结合能, 可以确定Mn为+4价^[9]. 实验结果中没有出现+3价Ni和+3价Mn的峰, 所以这两种元素都为单一价态. 这与材料CV的分析结果一致.

3 结 论

使用草酸盐共沉淀法制备了 [Ni_{0.5}Mn_{0.5}]C₂O₄·2H₂O 前躯体, 后续与 LiNO₃ 混合成了锂离子电池正极材料 LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂. 对不同 pH 条件下沉淀时合成的草酸盐前躯体和终产物的形貌和结构进行表征, 结果表明: pH 为 7.0 时, 合成的材料颗粒最小、分布更均匀, 材料中锂镍的混排程度最小. 电化学测试结果印证了 pH 为 7.0 时合成的材料具有更好的电化学性能; 在 0.1C 的倍率下, LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ 材料的首次放电比容量达到了 185 mAh·g⁻¹, 在循环 20 周后, 放电比容量仍然保持在 160 mAh·g⁻¹. 循环伏安测试表明, 材料具有较好的循环可逆性, 适合作为一种正极材料用于制备高容量、低成本的锂离子电池.

References

1 Broussely, M. J. *Power Sources*, **1999**, **81**: 137

- 2 Broussely, M. J. *Power Sources*, **1999**, **81**: 140
- 3 Tarascon, J. M.; Armand, M. *Nature*, **2001**, **414**: 359.
- 4 Wu, Q.; Li, X.; Yan, M.; Jiang, Z. *Electrochem. Commun.*, **2003**, **5**: 878
- 5 Cushing, B. L.; Goodenough, J. B. *Solid State Sci.*, **2002**, **4**: 1487
- 6 Ghany, A.; Zaghbi, K.; Gendron, F.; Mauger, A.; Julien, C. M. *Electrochim. Acta*, **2007**, **52**: 4092
- 7 Wang, X.; Zhou, F.; Zhao, X.; Zhang, Z.; Ji, M.; Tang, C.; Shen, T.; Zheng, H. *J. Cryst. Growth*, **2004**, **267**: 184
- 8 Gopukumar, S.; Chung, K. Y.; Kim, K. B. *Electrochim. Acta*, **2004**, **49**: 803
- 9 Kang, K.; Meng, Y. S.; Bre'ger, J.; Grey, C. P.; Ceder, G. *Science*, **2006**, **311**: 977
- 10 Ohzuku, T.; Makimura, Y. *Chem. Lett.*, **2001**, **8**: 744
- 11 Makimura, Y.; Ohzuku, T. *J. Power Sources*, **2003**, **119**: 156
- 12 Hinuma, Y.; Meng, Y. S.; Kang, K.; Ceder, G. *Chem. Mater.*, **2007**, **19**: 1790
- 13 Cho, T. H.; Park, S. M.; Yoshio, M.; Hirai, T.; Hideshima, Y. *J. Power Sources*, **2005**, **142**: 306
- 14 Lee, K. S.; Myung, S. T.; Moon, J. S.; Sun, Y. K. *Electrochim. Acta*, **2008**, **53**: 6033
- 15 Donkova, B.; Kotzeva, B.; Vasileva, P.; Mehandjiev, D. *Thermochim. Acta*, **2009**, **481**: 12
- 16 Pouillier, C.; Croguennec, L.; Delmas, C. *Solid State Ionics*, **2000**, **132**: 15
- 17 Julien, C.; Ziolkiewicz, S.; Lemal, M.; Massot, M. *J. Mater. Chem.*, **2001**, **11**: 1837
- 18 Meng, X.; Dou, S.; Wang, W. L. *J. Power Sources*, **2008**, **184**: 489
- 19 Yoon, W. S.; Grey, C. P.; Balasubramanian, M.; Yang, X. Q.; McBreen, J. *Chem. Mater.*, **2003**, **15**: 3161
- 20 Yoon, W. S.; Paik, Y.; Yang, X. Q.; Balasubramanian, M.; McBreen, J.; Grey, C. P. *Electrochem. Solid-State Lett. A*, **2002**, **5**: A263
- 21 Paulsen, J. M.; Thomas, C. L.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, **147**: 861
- 22 Shaju, K. M.; Rao, G. V. S.; Chowdari, B. V. R. *Electrochim. Acta*, **2003**, **48**: 1505