

5 V 正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的制备 及电化学性能研究

徐晓莉, 朱靖文, 崔孝玲, 毛丽萍, 李世友
(兰州理工大学石油化工学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 采用溶胶-凝胶-自蔓延燃烧法和固相法制备了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, XRD 图谱表明由溶胶-凝胶-自蔓延燃烧法得到纯相的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, 而用固相法制成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 中含杂相物质。采用恒流充放电和倍率放电等分析方法对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}$ 电池进行测试。结果表明溶胶-凝胶-自蔓延燃烧法制备的样品所组装电池放电容量较高, 工作电压较高, 循环稳定性较好, 且倍率性能优良。

关键词: $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$; 正极材料; 电化学性能

中图分类号: O611.4

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2010)04-0022-04

1 前言

锂离子电池具有工作电压高、无记忆效应、比能量高、循环寿命长等优点^[1]。目前使用的正极材料, 如 LiCO_2 、 LMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 LiFePO_4 等, 其工作电压均小于 4.0 V, 在大功率电池应用上会表现出诸多缺点。如应用于电动汽车上电池的电压一般不低于 3.6 V, 需要将多个电池串联, 不仅增大了电池占用空间, 而且多个单体电池串联时, 充放电一致性要求必然提高, 否则将会影响电池的效率和使用寿命。此外, 在电池的维护上也造成了一定的困难, 因此研发具有较高电压的正极材料迫在眉睫。

研究发现, 向 LMn_2O_4 中掺杂一定量的过渡金属元素(如 Ni 、 Cr 、 Co 、 Fe)后, 材料的电压可提高到 4.5 V 以上, 但 $\text{LiCr}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 电池在循环过程中容量衰减非常快, 而 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 电池在 36 次循环后难以再充至 5 V 电压, $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 电池的比容量较低^[2]。只有 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 电池在高电位区间具有较高的

比容量和较好的循环性能^[3-4]。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 浙江金迪生物化工有限公司); LiNO_3 (分析纯, 天津市开通化学试剂有限公司); $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 天津市光复精细化工研究所); $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 天津市开通化学试剂有限公司); $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 上海星珂化工有限公司); MnO_2 (分析纯, 上海江沪钛白化工有限公司); 无水乙醇(分析纯, 安徽安特生物化学有限公司)。

DF-101 S 集热式恒温加热磁力搅拌器(油浴锅, 郑州长城科工贸有限公司); 马弗炉(LY-630 型, 立一实验设备有限公司); X 射线衍射仪(D/MAX-2400 型, 日本理学公司, 测试条件为 Cu 靶, 扫描范围为 $10^\circ \sim 120^\circ$); 电池测试仪(CD2001 A 型, 武汉金诺电子有限公司,

收稿日期: 2010-08-06

基金项目: 国家自然科学基金(20961004); 兰州理工大学博士启动基金(SB05200903)

作者简介: 徐晓莉(1986-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为化学工艺。E-mail: xlxiao1562@126.com

通信作者: 崔孝玲。E-mail: xlcuisyl@lzu.cn

测试温度为室温, 截止电压为 $3.5 \sim 5 V$; 手套箱 (ZKX 型, 南京大学仪器厂)。

2.2 $LNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 的制备

采用溶胶-凝胶-自蔓延燃烧法和固相法两种方法来制备 $LNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 。

自蔓延燃烧合成时采用的原料是 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $LiNO_3$ 、 $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 按计量比 $Ni:Li:Mn=0.5:1:1.5$ 称取反应物后溶于无水乙醇中, 搅拌溶解 10 min 于 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 下油浴锅中恒温搅拌蒸发后, 得粘稠固体, 将上述固体引燃后得到灰烬, 将该灰烬于 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 6 h 后 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 6 h 控制产物晶粒, 提高结晶度, 即得产品。将所得产品冷却研磨, 200 目过筛, 备用。

固相法合成时采用的原料是 $Ni(OH)_2 \cdot H_2O$ 、 $LiOH \cdot H_2O$ 、 MnO_2 。按化学计量比 $Ni:Li:Mn=0.5:1:1.5$ 称取反应物后, 混合均匀并研磨, 放入马弗炉中在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下预烧 6 h 冷却后研磨一段时间, 再在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 10 h 得产品。将所得产品冷却后研磨, 200 目过筛, 备用。

2.3 $LNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 电化学性能测试

将样品、乙炔黑和 PVDF 以质量比 $0.1:0.02:0.012$ 混合研磨后, 向其中滴加适量的 N -甲基吡咯烷酮搅拌均匀成糊状, 作为正极材料涂抹于铝箔上, $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 $2 \sim 3\text{ h}$ 备用; 以金属锂片作负极, 隔膜为微孔聚丙烯材料; 电解液为 1.0 mol/L LiPF_6 -乙烯碳酸酯 (EC) 丙烯碳酸酯 (DMC) ($1:1$ 质量比)。在充满氩气的手套箱中将正极、隔膜、电解液和负极组装成实验电池。用电池测试仪对实验电池进行恒流充放电性能测试及倍率性能测试。

3 结果与讨论

3.1 $LNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 的结构

两种方法所制得产品的 X-射线衍射图谱如图 1 所示, 与文献 [5] 所给出图谱对比后发现其即为 $LNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 产品。并可发现, 由溶胶-凝胶-自蔓延燃烧法制备的 $LNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 、

衍射峰相当尖锐, 说明样品尖晶石结构完整, 实验条件下制备的样品结晶度好。而对于用固相法制备的材料, 在 $2\theta=63.4^\circ$ 处有杂相峰, 其原因可能是反应过程中 $LNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 发生歧化反应而生成杂相 $LiNi_{1-x}O^{\delta}$ 。

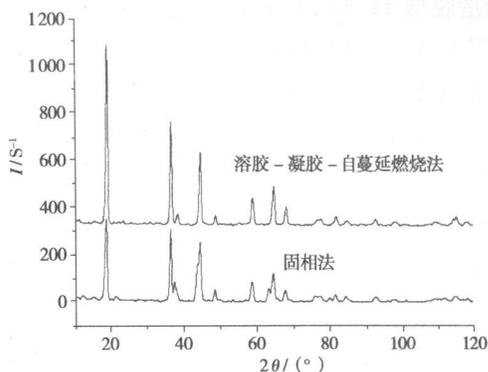


图 1 $LNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 的 XRD 图谱

Fig 1 XRD Patterns of $LNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$

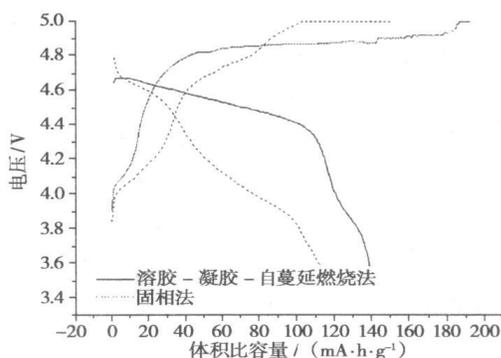


图 2 $LNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4/Li$ 电池首次充放电循环曲线

Fig 2 Charge and discharge curves of $LNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4/Li$ cells

3.2 $LNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 的电化学性能

图 2 为溶胶-凝胶-自蔓延燃烧法和固相法所制备材料 $LNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 的首次充放电曲线 ($0.1 C$)。对于用溶胶-凝胶-自蔓延燃烧法制备的 $LNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 所组装实验电池, 其首次放电容量 139.9 mAh/g 远高于固相法的 117.0 mAh/g 。同时可发现, 充放电曲线间的距离更为接近, 预示了更好的循环可逆性能。

另外,以两种方法制得的 $\text{LNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 组装的实验电池,在充电曲线上均有两个电压平台^[7]。4~4.2 V 处有一个较短的平台,其产生是由于脱嵌 Li^+ 时,材料中的 Mn^{3+} 被氧化成为 Mn^{4+} ; 在 4.6~4.8 V 处有一个较长平台,其原因是脱嵌 Li^+ 时,材料中的 Ni^{2+} 被氧化成为 Ni^{3+} 。并可看到,溶胶-凝胶-自蔓延燃烧法制备的 $\text{LNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 所组装实验电池,低电压平台短于固相法,而高电压平台较长。与此相对应的是,溶胶-凝胶-自蔓延燃烧法制备的 $\text{LNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 所组装实验电池,在 4.2 V 以上可放电 $114.6 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 达总放电容量的 81.9%; 而固相法制备的 $\text{LNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 所组装实验电池在 4.2 V 以上可放电仅为 $50.7 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 仅占总放电容量的 43.0%。

图 3 为溶胶-凝胶-自蔓延燃烧法和固相法所制备 $\text{LNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料组装实验电池的循环性能(充放电倍率为 0.1 C)。用溶胶-凝胶-自蔓延燃烧法制备的 $\text{LNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 所组装实验电池,循环 54 次后比容量为 $105.7 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率 75.5%。而固相法制备的 $\text{LNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 所组装实验电池,第 54 次循环的放电比容量为 $87.5 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 容量保持率已低于 75%。

综上所述,溶胶-凝胶-自蔓延燃烧法制备的 $\text{LNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 作为 5 V 正极材料,所组装实验电池工作电压更高,循环性能更优。

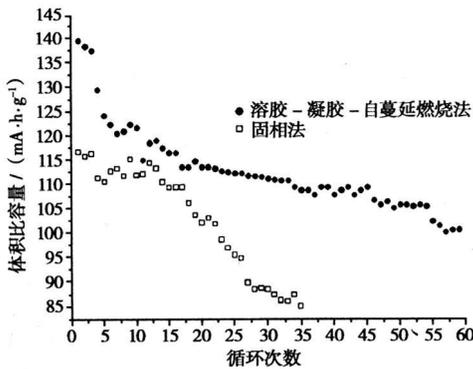


图 3 $\text{LNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}$ 电池的循环性能

Fig 3 Cycle performances of $\text{LNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}$ cells

图 4 为溶胶-凝胶-自蔓延燃烧法制备的 $\text{LNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 所组装实验电池不同倍率下的

首次放电曲线。随着放电倍率增加,电池极化增大,放电平台变短,放电比容量降低。放电倍率为 0.5 C 时,电池比容量为 $95.6 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 为 0.1 C 时的 71.4%; 即使放电倍率达到 6 C, 电池仍能放电 $33.5 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, 表现出了良好的倍率放电性能。

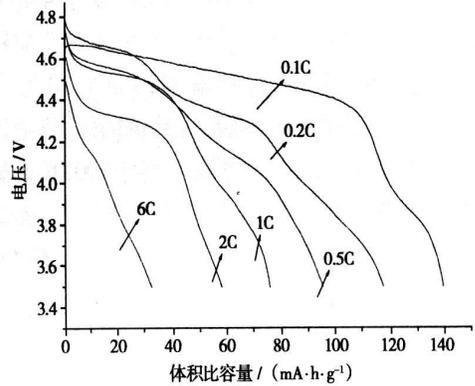


图 4 $\text{LNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}$ 电池不同倍率的首次放电曲线

Fig 4 First discharge curves of $\text{LNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}$ cells at various rates

4 结 语

以溶胶-凝胶-自蔓延燃烧法与固相法分别制备了 $\text{LNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 产品,前者所得样品尖晶石结构更为完整。组装 $\text{LNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}$ 实验电池发现,前者工作电压更高,循环性能更优,且具有较好的倍率放电性能。

参考文献:

- [1] 伊廷锋, 胡信国, 霍慧彬, 等. 5 V 锂离子电池尖晶石正极材料 $\text{LNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的研究评述[J]. 稀有金属材料与工程, 2006 35(6): 1350-1353
- [2] 唐致远, 胡冉, 王雷. 5 V 锂离子电池正极材料 $\text{LNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的研究进展[J]. 化学进展, 2006 25(1): 31-34
- [3] Eftekhari A. Electrochemical performance and cyclability of $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ as a 5 V cathode material for lithium batteries[J]. J Power Sources, 2003, 124(1): 182-190.
- [4] Zhong Q M, Bonakdarpoor A, Zhang M J, et al. Synthesis and electrochemistry of LNiMn_2O_4 [J]. J Electrochem

- Soc., 2000, 144 (1): 205—213
- [5] 范未峰, 瞿美臻, 彭工厂, 等. 5V 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[J]. 无机化学学报, 2009, 25(1): 124—128
- [6] Wu X L, Kim S B. Improvement of electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel[J]. J Power Sources, 2002, 109 (1): 53—57
- [7] 刘国强, 其鲁, 闻雷. 锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ 的制备和电化学性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(2): 299—302

Synthesis and Electrochemical Performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ as a 5V Cathode

XU Xiaoli, ZHU Jingwen, CUI Xiaolin, MAO Liping, LI Shiyou

(College of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Two methods are adopted in the synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, the sol-gel auto-combustion and solid phase technique. XRD was applied for the structural characterization study of these two samples. The results show that pure phase $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ can be gotten by the former method, while the latter one synthesizes dephasing products. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Li}$ cells were tested by constant current charge/discharge and rate discharge analysis. The cell compounded with sample of sol-gel auto-combustion presents higher discharge capacity, high working voltage, better cycle performance and excellent rate capability.

Key words: $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$; Cathode material; Electrochemical performance

(上接第 21 页)

Determination of Boron in Saturated Brine by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry

ZHU Yunjun, WU Liping, WANG Ying

(West Testing Center of Qaidam Integrated Geological Mineral Institute of Qinghai Province, Golmud 816000, China)

Abstract: Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry was used to determine the boron in saturated brine, and the coexistence element matrix interference also determined. Quantitative coexistence elements were added in, then the saturated brine was directly measured after 10 times dilution. Spiked recovery experiments were also done, the recovery rates were between 97%—103%, the analysis errors were in the range of allowable chemical analysis error, and with excellent detection limits and precision. This method is fast and accurate, has good precision and accuracy, can be used as a good substitute for the original chemical analysis method.

Key words: Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; Saturated brine; Boron; Matrix interference