

球形高电压 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的制备及其电化学性能

鞠博伟, 王先友, 魏启亮, 吴春, 杨秀康, 舒洪波, 宋云峰, 温伟成

(湘潭大学化学学院 环境友好化学与应用教育部重点实验室, 湘潭 411105)

摘要: 以化学共沉淀法制备的球形 $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$ 为前驱体合成高电压正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, 探讨用前驱体与 Li_2CO_3 直接反应和用前驱体分解后的氧化物与 Li_2CO_3 反应两种工艺路线对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 形貌和电化学性能的影响。用扫描电镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)对 $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$ 前驱体和 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 样品进行表征, 用充放电测试和循环伏安法对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 样品进行电化学性能研究。结果表明: 两种方法合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 均具有尖晶石型结构。但以前驱体 $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$ 直接与 Li_2CO_3 反应合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的一次粒子颗粒较大, 形貌较差, 性能也较差; 而以前驱体分解后的氧化物与 Li_2CO_3 反应合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的形貌及性能均较好。在 3.0~4.9 V 的电压范围内, 1C 倍率下电池的放电比容量达到 136.3 mA·h/g, 循环 100 次仍有 126.5 mA·h/g, 且材料具有较好的倍率性能; 5C 倍率下的首次放电比容量高达 120.7 mA·h/g。

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

中图分类号: TM 912

文献标志码: A

Synthesis and electrochemical performance of spherical high-voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

JU Bo-wei, WANG Xian-you, WEI Qi-liang, WU Chun, YANG Xiu-kang, SHU Hong-bo,
SONG Yun-feng, WEN Wei-cheng

(Key Laboratory of Environmentally Friendly Chemistry and Applications, Ministry of Education,
School of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: Spherical $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ powder was synthesized from the coprecipitated $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$ precursor. The effects of two synthesis routes, $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$ precursor directly mixed with Li_2CO_3 and $(\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})_2\text{O}_3$ mixed with Li_2CO_3 , on the morphology and electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode material were investigated. XRD, SEM, charge-discharge tests and cyclic voltammetry were utilized to characterize the properties of samples. The XRD results indicate that the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ samples synthesized from both methods exhibit spinel structure. The morphologies of the samples prepared from two routes are spherical. However, the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ sample synthesized directly from mixture of $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$ and Li_2CO_3 possesses larger primary particle size compared with the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ synthesized from the $(\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})_2\text{O}_3$ and Li_2CO_3 . Besides, the latter $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ shows more excellent electrochemical properties, delivers an initial discharge capacity 136.3 mA·h/g at the rate of 1C in the voltage range of 3.0~4.9 V. Particularly, its capacity is still 126.5 mA·h/g after 100 cycles. Furthermore, the sample performs excellent rate capability, even at 5C, the discharge capacity still keeps 120.7 mA·h/g.

Key words: lithium ion battery; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$; cathode material; electrochemical performance

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20871101); 科技部科技计划资助项目(2009GJD20021); 湖南省高校产业化培育资助项目(10CY005)

收稿日期: 2012-08-20; 修订日期: 2012-11-20

通信作者: 王先友, 教授, 博士; 电话: 0732-8293061; E-mail: wxianyou@yahoo.com

锂离子电池具有比容量高、工作电压高、自放电率低、循环寿命长、无污染、安全性能好等优势，引起人们广泛的关注。正极材料通常是影响电池性能的关键^[1-3]。近年来，LiCoO₂、LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂和LiFePO₄等都被用作锂离子电池正极材料^[4-10]，但是其放电容量有限，放电电压平台低于4 V，而电池的比能量等于电池比容量与电池工作电压的乘积，因此提高电容的放电比容量和/或提高电池的工作电压都是有意义的工作。

LiMn₂O₄具有成本低、对环境友好、安全性能高等优点，但其放电电压较低，且在充放电过程中存在Jahn-Teller效应，高温循环与储存性能欠佳。已经发现通过对LiMn₂O₄掺入少量的过渡金属离子，即制成LiM_xMn_{2-x}O₄(M=Co、Cr、Fe、Cu和Ni)，所得材料不仅存在4 V平台，而且在5 V附近也存在一个平台^[11-16]。理论上，当Mn³⁺完全消失时，4 V平台就随之消失，LiM_xMn_{2-x}O₄的充放电曲线呈现单一的5 V平台，对应的化合物为LiCoMnO₄、LiCrMnO₄、LiFeMnO₄、LiCu_{0.5}Mn_{1.5}O₄及LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄。其中，LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄因其具有较高能量密度、功率密度等，并且循环性能优异、成本低廉、对环境友好、安全性好，在与常规正极材料的竞争中具有一定的优势，是未来动力锂离子电池的首选正极材料之一。目前报道的LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄存在Fd3m和P4₃32等2个空间群结构。一般认为，Fd3m结构的LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄的电化学性能要比P4₃32结构的LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄的电化学性能好，主要与其在充放电过程中Li⁺的扩散路径及电子传导率有关^[11]，而退火处理可使Fd3m结构中的少量Mn³⁺变成Mn⁴⁺，转变为P4₃32结构，因此，在LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄中，Li⁺的嵌脱不存在Mn³⁺/Mn⁴⁺的氧化-还原，只存在Ni²⁺/Ni⁴⁺的氧化-还原，故不会产生Jahn-Teller效应及晶体结构变化，只有4.7 V的放电平台，循环稳定性也较好^[17-18]。

电极材料的电化学性能与材料的结构完整性、粒径大小和粒度分布、形貌等物理化学性能密切相关，不规则形状的粉体粒子混合时有严重的团聚和粒子架桥现象，颗粒堆积填充时粒子间存在较大的空隙，粉体堆积密度较低。规则的球形粒子堆积填充时，粒子间接触面小，没有团聚和粒子架桥现象，粒子间的空隙较少，粉体堆积密度较高。因此，正极材料粉体颗粒的球形化是提高材料堆积密度的有效途径。不仅如此，球形产品还具有优异的流动性、分散性和可加工性能，十分有利于制作电极材料浆料和电极片的涂覆，提高电极片质量，而其物理化学性能则主要取决于它们的合成方法^[19-22]。共沉淀法工艺简单，通过改变共

沉淀工艺条件能调控最终产物的粒径分布及形貌，制备出高电化学性能的LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄正极材料。共沉淀法制备LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄正极材料，一般以Ni、Mn的氯化物^[23]、醋酸盐^[24]、硝酸盐^[25]、硫酸盐为原料，碳酸盐、氢氧化物、草酸等为沉淀剂，制备出沉淀后再与锂盐混合均匀，煅烧制备产物。本文作者在以碳酸盐共沉淀法得到前驱体材料后，研究以前驱体Ni_{0.25}Mn_{0.75}CO₃与Li₂CO₃直接反应和以前驱体Ni_{0.25}Mn_{0.75}CO₃分解后的氧化物(Ni_{0.25}Mn_{0.75})₂O₃与Li₂CO₃反应两种不同工艺路线所制备的LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄物理化学和电化学性能。

1 实验

1.1 球形Ni_{0.25}Mn_{0.75}CO₃前驱体的制备

将NiSO₄·6H₂O、MnSO₄·4H₂O按摩尔比为1:3配成总浓度为1.6 mol/L的溶液，以NH₃为络合剂，与1.6 mol/L的Na₂CO₃反应。按反应计量比加入到转速为800 r/min的反应釜中，同时加入一定量的氨水作配体，在55 °C下反应一定时间得到球形Ni_{0.25}Mn_{0.75}CO₃。所得产物经去离子水洗涤、烘干，得到Ni、Mn混合金属的碳酸盐前驱体。

1.2 球形LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄的合成

第一种合成工艺是将球形Ni_{0.25}Mn_{0.75}CO₃在一定温度下氧化，按Li与总金属摩尔比为1.02:1加入碳酸锂，在500 °C下预烧10 h，在900 °C恒温12 h，再在700 °C下退火10 h。随炉冷却到室温然后得到的LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄标记其为E1；第二种合成工艺是将球形Ni_{0.25}Mn_{0.75}CO₃直接按第一种合成工艺相同的配比加入碳酸锂，煅烧得到的LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄标记其为E2。

1.3 材料结构与形貌的表征测试

采用日本理学D/Max-3C型X射线衍射仪(XRD)对样品进行物相分析，使用Cu K_α靶，λ=0.154 056 nm，石墨单色器，管电流100 mA，管电压50 kV，扫描角度为10°~80°(2θ)。用日本JEOL公司生产的JSM-5600LV型扫描电子显微镜(SEM)观察样品的粒径和形貌。

1.4 材料的电化学性能测试

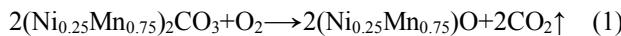
以NMP为溶剂，将LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄、乙炔黑、石墨以及PVDF按质量比80:5:5:10混合均匀成正极浆液，涂覆在铝箔上，在120 °C真空箱中干燥12 h。以

Celgard 2400 聚丙烯多孔膜为隔膜, 1 mol/L LiPF₆ 的碳酸乙烯酯(EC) 和二乙基碳酸酯(DEC) 混合液(*V*(EC):*V*(DEC)=1:1, 韩国三星公司) 为电解液, 金属锂片为负极, 在充满氩气的手套箱内组装成扣式电池。在深圳新威尔电子有限公司生产的 NEWARE 电池测试系统进行充放电性能测试, 电压测试范围为 3.0~4.9 V; 在上海辰华仪器公司生产的 CHI660 电化学工作站上进行循环伏安测试, 循环伏安测试电压范围为 3.0~4.9 V, 扫速为 0.1 mV/s。

2 结果与讨论

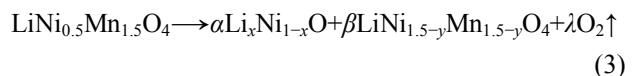
2.1 样品的结构和形貌分析

通过共沉淀法制备前驱体(Ni_{0.25}Mn_{0.75})₂O₃, 烧结成氧化物, 其反应原理如下:



两种工艺路线制备的目标产物 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 的 XRD 测试结果如图 1 所示。从图 1 可以看到, 两种方法合成的 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 均具有较好的尖晶石结构, 属于 *Fd3m* 空间群; 且样品的衍射峰较为尖锐, 说明其具有较高的结晶度。由图 1 可见, 样品 E2 在 0~15° 之间出现较为微弱的衍射峰。据 ZHONG 等^[26] 报道, 在温度高于 650 °C 时, LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 发生歧化反应而失氧, 生成杂质相 Li_xNi_{1-x}O, 造成尖晶石相中镍的不

足以及部分 Mn⁴⁺还原成 Mn³⁺, 其反应可以表示为



进一步研究表明, 该反应是可逆的。高温煅烧后的样品如果通过慢速冷却^[27]或者低温退火^[26], 可以加大其与空气中氧的接触, 大大减少高温下生成的杂质相 Li_xNi_{1-x}O。通过对比峰面积, 可以估计出两个样品中的 Li_xNi_{1-x}O 含量均低于 1%, 因此, 杂相对材料的电化学性能的影响可以忽略。除了极少量的杂相外, 其他特征衍射峰都和标准图(JCPDS#88-1749)相吻合。

图 2(a)和(b)所示为 Ni_{0.25}Mn_{0.75}CO₃ 前驱体在不同倍率的 SEM 像。由图 2(a)和(b)可以看出, 前驱体球

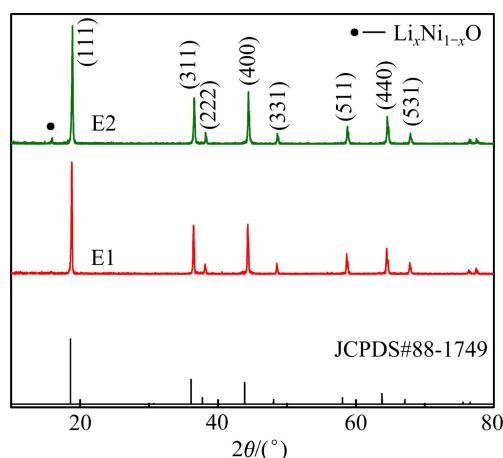


图 1 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ samples

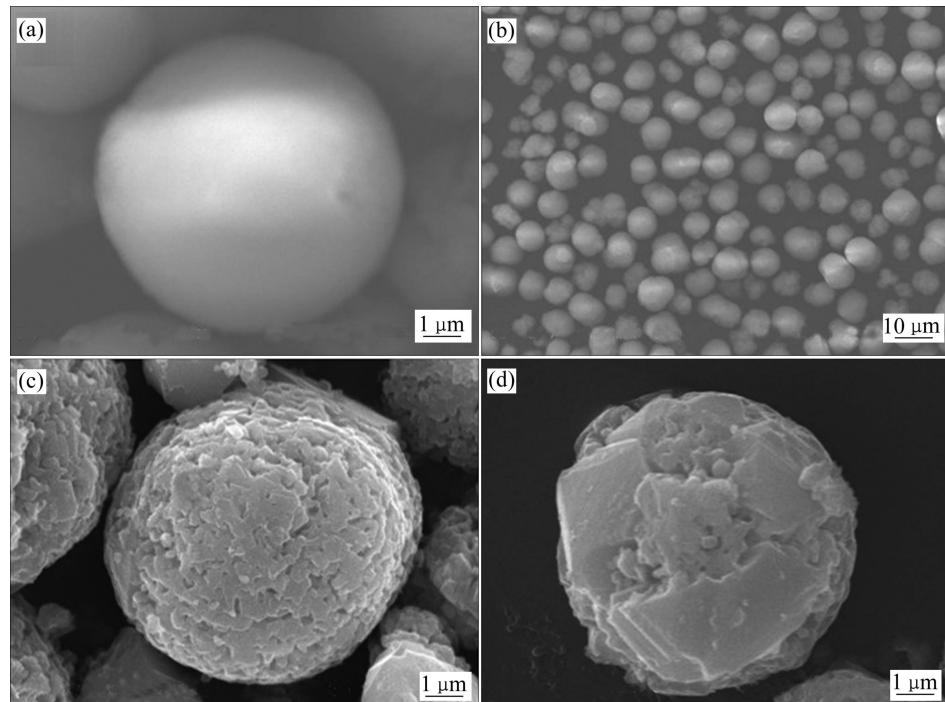


图 2 材料的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM images of samples: (a), (b) Ni_{0.25}Mn_{0.75}CO₃ precursors; (c) E1, LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄; (d) E2, LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄

形度较好，颗粒大小在 $15\text{ }\mu\text{m}$ 左右，粒度分布集中，颗粒结晶致密。用这种球形前驱体可以合成高振实密度锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。图 2(c)为材料 E1 的形貌，晶体颗粒分布均匀，粒径均一，且粒子的形貌清晰、规则，晶界明显，结晶度高，无团聚现象，保持了前驱体较好的球形形貌。图 2(d)为材料 E2 的形貌，可发现其一次颗粒较大，表面烧结成块，有利于电解液传输的表面微观孔道结构缺乏，形貌较差。

2.2 样品的电化学性能分析

图 3 所示为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的 1C 首次充放电曲线。从图 3 可以看到，样品的充放电曲线在 4.7 V 附近有两个间隔很近的电压平台，对应于 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 的氧化-还原。通常由于合成时温度较高， $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 发生岐化反应，使得部分 Mn^{4+} 还原成 Mn^{3+} ，充放电曲线上会产生一个 4.1 V 电压平台。另外，电池的充放电效率比较低，这主要是由于电解液在高电压下分解引起的^[28]。在 1C 倍率下，制备的 E1 的首次充放电平台为 4.75 V 和 4.60 V，首次放电比容量高达 136.3 mA·h/g；制备的 E2 的首次充放电平台为 4.80 V 和 4.55 V，首次放电比容量为 134.75 mA·h/g。E1 的极化较小，首次放电比容量略高。

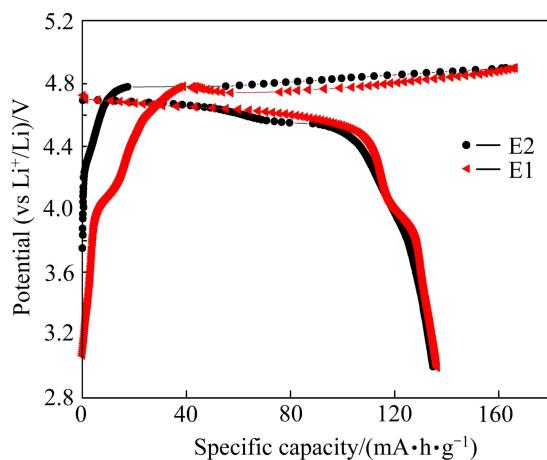


图 3 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的 1C 首次充放电曲线

Fig. 3 Initial charge-discharge curves of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ samples at 1C

图 4 所示为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 样品的循环性能图。在室温(25 °C)下，样品 E1 和 E2 在不同倍率(0.5C、1C、5C)下的循环性能分别如图 4(a)和(b)所示。从图 4(a)和(b)中可以看出，在 0.5C、1C 和 5C 倍率下，样品 E1 的首次放电比容量分别为 141.5、136.3 和 120.7 mA·h/g；100 次循环之后，比容量仍有 131.5、126.5 和 112.5 mA·h/g；其容量保持率分别为 92.9%、92.8%

和 93.2%；样品 E2 的首次放电比容量分别为 138.2、134.8 和 114.6 mA·h/g；100 次循环之后仅为 115.8、94.1 和 61.9 mA·h/g。容量保持率分别为 83.8%、69.8% 和 54.05%。由此可见，样品 E1 在常温下具有较高的首次放电比容量、较好的倍率性能和循环稳定性。而样品 E2 在采用碳酸盐直接合成 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的过程中， $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$ 和 Li_2CO_3 分解产生 CO_2 ，不利于金属离子的氧化，导致材料活性下降；同时样品 E1 为多孔的球状，一次粒子颗粒较小，表面有大量孔道结构，有利于电解液离子在材料中的传输，使 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 与电解液接触充分，球形颗粒放电更加完全，所以样品 E1 的电化学性能比样品 E2 好。显然，先将碳酸盐前驱体煅烧成氧化物后再与 Li 盐混合制备的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 性能更好。

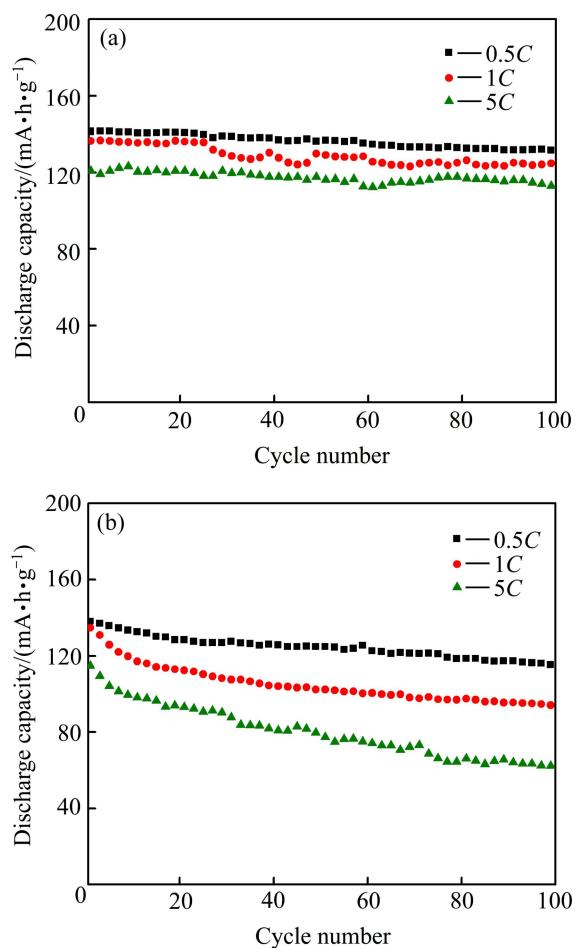


图 4 不同放电倍率下样品的循环性能

Fig. 4 Cycle performance of samples at different discharge rates: (a) E1; (b) E2

图 5 所示为样品 E1 在不同倍率下的循环性能曲线。从图 5 中可以看到，以前驱体煅烧后的氧化物混合锂盐得到的样品在不同倍率下的循环稳定性更好，

容量衰减慢, 且比容量较高, $0.5C$ 下放电容量为 $141.5 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 左右, $1C$ 下放电容量在 $136.3 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 左右, $5C$ 下放电容量在 $120.7 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 以上, 由此可见, 该材料在高倍率下放电性能也更好。

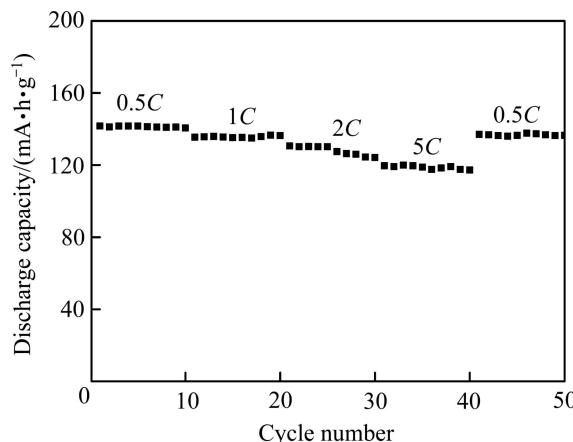


图 5 E1 在不同倍率下的循环性能

Fig. 5 Cycling performance of sample E1 at different rates

为了进一步研究两种工艺下合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 样品中锂离子嵌入和脱出的可逆性, 对不同方法得到的样品分别进行了循环伏安测试和微分容量曲线分析。图 6 所示为样品的循环伏安测试曲线。从图 6 中可以看出, 样品 E1 在 $4.83 \text{ V}/4.57 \text{ V}$ 、 $4.76 \text{ V}/4.56 \text{ V}$ 出现两对尖锐的氧化还原峰, 分别对应 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 和 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ 的氧化还原过程。样品 E2 在 $4.88 \text{ V}/4.55 \text{ V}$ 、 $4.89 \text{ V}/4.58 \text{ V}$ 存在两个氧化还原峰, 但是其氧化峰分裂不明显, 可能是由于 E2 中较多的杂质相 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ 影响了其氧化还原过程。此外, 样品 E1 和 E2 均在 $4.03 \text{ V}/3.97 \text{ V}$ 存在一对较弱的氧化还原峰, 对应于 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的氧化还原过程。样品在高温条件下, 由于氧的不足造成少量 Mn^{4+} 被还原成 Mn^{3+} , 而 Mn^{3+} 具有电化学活性, 在充放电过程中发生了氧化还原反应。通过对 E1 和 E2 曲线所包围的面积进行积分, 可以发现样品 E1 的氧化峰面积和还原峰面积基本相当, 而样品 E2 还原峰的面积大于氧化峰的面积, 说明样品 E1 的可逆性明显优于 E2。图 7 所示为样品的首次微分容量曲线。由图 7 可以看出, 两种样品均出现了 3 对氧化还原峰。其中, $4.03 \text{ V}/4.01 \text{ V}$ 处的氧化还原峰, 对应于 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的氧化还原过程; 样品 E1 在 4.69 V 和 4.77 V 出现两对尖锐的氧化峰, 而 E2 的两对氧化峰出现在 4.75 V 和 4.8 V , 分别对应 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 和 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ 的氧化过程。此外, 样品 E1 两对氧化峰与还原峰间的电位差分别为 0.04 V 和 0.06 V , 样品 E2 两对氧化峰与还原峰间的电位差均为 0.14 V , 表明样

品 E1 具有更好的可逆性和更高的充放电效率。这主要是由于样品 E1 的晶体粒子分布均匀, 粒径较小, 材料中存在一定孔道结构有利于材料中离子导电性的提高, 使得锂离子的扩散路径更短, 扩散阻力小, 从而有利于锂离子的嵌入与脱出。

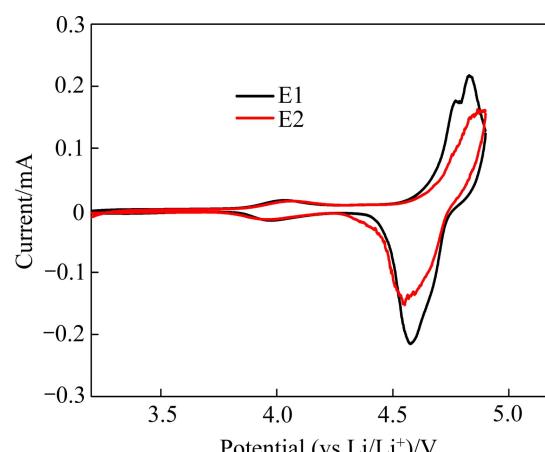


图 6 样品在 0.1 mV/s 扫速下的循环伏安曲线图

Fig. 6 Cyclic voltammograms of samples at scan rate of 0.1 mV/s

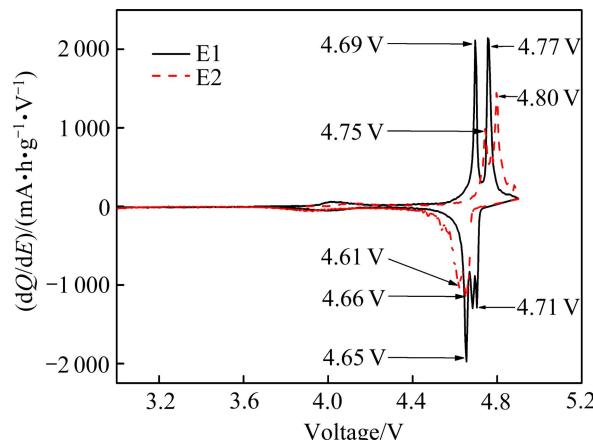


图 7 样品的首次微分容量曲线

Fig. 7 Differential capacity curves of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ samples

图 8 所示为两种样品 E1 和 E2 的电化学交流阻抗谱图。图 9 所示为 E1 和 E2 的等效电路图。表 1 是根据图 9 的等效电路拟合后得出的相关参数。在图 8 中, 两个谱图都是由高频区的半圆和低频区的直线组成。高频区的半圆是发生在电解质/氧化物电极界面的电荷传输反应所引起的, 低频区的直线则是锂离子在固相中的扩散所引起的 Warburg 阻抗^[29]。而高频曲线与实轴的交点 R_Ω 一般可以反映出溶液电阻、集流体及集流体与正极材料之间的欧姆电阻的总和^[30]。对图 9 的等效电路进行拟合后, 得到两种材料的电荷转移阻抗

R_{ct} 分别为 50.98Ω 和 124.11Ω , 表明通过氧化物与 LiCO_3 反应得到的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 样品具有更小的电荷转移阻抗, 更利于克服充放电过程中的动力学限制, 从而表现出更好的电化学性能。

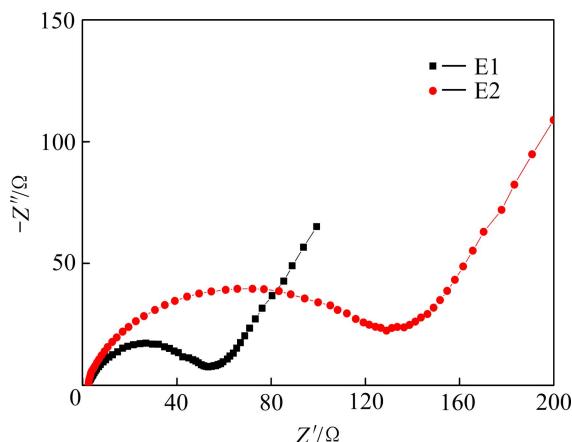


图8 样品的交流阻抗谱图

Fig. 8 AC impedance patterns of samples

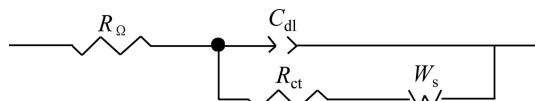


图9 用来拟合电化学交流阻抗实验数据的等效电路

Fig. 9 Equivalent circuit used for fitting experimental AC impedance data

表1 通过拟合得出的样品的阻抗数据

Table 1 Impedance data of samples obtained from fitting experimental data

Sample	R_Ω/Ω	R_{ct}/Ω	W_s/Ω
E1	2.19	50.98	0.57
E2	1.81	124.11	0.59

3 结论

1) 用共沉淀法制备球形前驱体 $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$, 通过两种不同的工艺合成了具有尖晶石状结构的纯相球形 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料。

2) 在室温下, 将 $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$ 前驱体分解制备金属氧化物, 再将氧化物与锂盐均匀混合后制备的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料表现出较高的首次放电容量、较好的循环性能和良好的倍率性能。其电荷转移阻抗更小, 更利于克服充放电过程中的动力学限制。在

3~4.9 V 之间进行充放电测试, $0.5C$ 倍率首次放电比容量为 $141.5 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$; 100 次循环之后, 容量仍有 $131.5 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 而且大倍率下该材料仍然具有较好的电化学性能, $5C$ 倍率首次放电比容量为 $120.7 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 100 次循环后容量为 $112.5 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 容量保持率为 93.2%。

REFERENCES

- [1] TARASCON J M, ARMAND M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. Nature, 2001, 414(6861): 359~367.
- [2] 林燕, 高明霞, 李玉凤, 潘洪革, 李寿权. 铁源对溶胶-凝胶法制备 LiFePO_4/C 的结构和电化学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(3): 546~550.
LIN Yan, GAO Ming-xia, LI Yu-feng, PAN Hong-ge, LI Shou-quan. Effects of iron sources on structure and electrochemical properties of LiFePO_4/C prepared by sol-gel method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(3): 546~550.
- [3] 王志兴, 李向群, 常晓燕, 郭华军, 彭文杰, 李新海, 陈启元. 锂离子电池橄榄石结构正极材 LiMnPO_4 的合成与性能[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(4): 660~665.
WANG Zhi-xing, LI Xiang-qun, CHANG Xiao-yan, GUO Hua-jun, PENG Wen-jie, LI Xin-hai, CHEN Qi-yuan. Synthesis and characterization of olivine type positive material LiMnPO_4 for lithium ion batteries[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(4): 660~665.
- [4] FERGUS J W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(4): 939~954.
- [5] 王国宝, 王先友, 舒洪波, 王英平. 固相法合 LiFePO_4/C 正极材料的电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(12): 2351~2356.
WANG Guo-bao, WANG Xian-you, SHU Hong-bo, WANG Ying-ping. Electrochemical performance of LiFePO_4/C cathode materials synthesized by solid-state reaction[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(12): 2351~2356.
- [6] KANG H K, AHN W, LEE S G, HAN K S, SONG J H, KWON O H, KANG E Y. Eutectic self-mixing method for the preparation of LiMn_2O_4 without any artificial mixing procedures[J]. Journal of Power Sources, 2006, 163(1): 166~172.
- [7] CHEN Ze-hua, HUANG Ke-long, LIU Su-qin, WANG Hai-yan. Preparation and characterization of spinel LiMn_2O_4 nanorods as lithium-ion battery cathodes[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(12): 2309~2313.
- [8] HSU K F, TSAY S Y, HWANG B J. Physical and electrochemical properties of $\text{LiFePO}_4/\text{carbon}$ composite synthesized at various pyrolysis periods[J]. Journal of Power

- Sources, 2005, 146(1/2): 529–533.
- [9] PADHI A K, NANJUNDASWAMY K S, GOODENOOGH J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(4): 1188–1194.
- [10] PROSINI P P, LISI M, ZANE D, PASQUALI M. Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO_4 [J]. Solid State Ionics, 2002, 148(1/2): 45–51.
- [11] SHEN C H, LIU R S, GUNDAKARAM R, CHEN J M, HUANG S M. Effect of Co doping in LiMn_2O_4 [J]. Journal of Power Source, 2001, 102(1/2): 21–28.
- [12] THIRUNAKARAN R, KIM K T, KANG Y M, JAI Y L. Cr^{3+} modified LiMn_2O_4 spinel intercalation cathodes through oxalic acid assisted sol-gel method for lithium rechargeable batteries[J]. Materials Research Bulletin, 2005, 40(1): 177–186.
- [13] MORALES J, SÁNCHEZ L, TIRADO J L. New doped Li-M-Mn-O ($M=\text{Al}, \text{Fe}, \text{Ni}$) spinels as cathodes for rechargeable 3 V lithium batteries[J]. J Solid State Electrochem, 1998, 2(6): 420–426.
- [14] THIRUNAKARAN R, RAMESH BABU B, KALAISELVI N, PeRIASAMY P, PREM KUMAR T, RENGANATHAN N G, RAGHAVAN M, MUNIYANDI N. Electrochemical behaviour of $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($M = \text{Cu}, \text{Cr}; 0 \leq y \leq 0.4$)[J]. Bulletin of Materials Science, 2001, 24(1): 51–55.
- [15] WEI Y J, YAN L Y, WANG C Z, XU X G, WU F, CHEN G. Effects of Ni Doping on $[\text{MnO}_6]$ Octahedron in LiMn_2O_4 [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(48): 18547–18551.
- [16] 吴宇平, 戴晓兵, 马军旗, 程预江. 锂离子电池—应用与实践[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 171–180.
WU Yu-ping, DAI Xiao-bing, MA Jun-qi, CHENG Yu-jiang. Lithium ion battery-application and practice[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 171–180.
- [17] 胡国荣, 刘艳君, 彭忠东, 杜柯, 高旭光. 控制结晶法合成球形正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 及其电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(1): 59–67.
HU Guo-rong, LIU Yan-jun, PE NG Zhong-dong, DU Ke, GAO Xu-guang. Synthesize and properties of spherical cathode materials $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ by controlled crystallization method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(1): 59–67.
- [18] GUO Hua-jun, LI Xin-hai, ZHANG Xin-ming, WANG Zhi-xing, PENG Wen-jie. Characteristics of LiCoO_2 , LiMn_2O_4 and $\text{LiNi}_{0.45}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.45}\text{O}_2$ as cathodes of lithium ion batteries[J]. Journal of Central South University, 2005, 12(4): 44–49.
- [19] LEEA M H, KANGA Y J, MYUNG B S T, SUNA Y K. Synthetic optimization of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ via co-precipitation[J]. Electrochimica Acta, 2004, 50(4): 939–948.
- [20] YING Jie-rong, WAN Chun-rong, JIANG Chang-yin, LI Yang-xing. Preparation and characterization of high-density spherical $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material for lithium secondary batteries[J]. Journal of Power Source, 2001, 99: 787–784.
- [21] PARK S H, SHIN H S, YUNG S T M, YOON C S, AMINE K, SUN Y K. Synthesis of nanostructured $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ via a modified carbonate process[J]. Chemistry of Materials, 2005, 17(1): 6–8.
- [22] 应皆荣, 高剑, 姜长印, 万春荣, 何向明. 控制结晶法制备球形锂离子电池正极材料的研究进展[J]. 无机材料学报, 2006, 21(2): 291–297.
YING Jie-rong, GAO Jian, JIANG Chang-yin, WAN Chun-rong, HE Xiang-ming. The progress of controlled crystallization method for lithium ion battery anode material[M]. Journal of Inorganic Materials, 2006, 21(2): 291–297.
- [23] MOHAN M. RAO, LIEBENOW C, JAYALAKSHMI M, WULFF H, GUTH U, SCHOLZ F. High-temperature combustion synthesis and electrochemical characterization of LiNiO_2 , LiCoO_2 and LiMn_2O_4 for lithium-ion secondary batteries[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2001, 5(5): 348–354.
- [24] FANG X, DING N, FANG X Y, LU Y, CHEN C H. Study of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ synthesized via a chloride-ammonia co-precipitation method: Electro-chemical performance, diffusion coefficient and capacity loss mechanism[J]. Electrochim Acta, 2009, 54(28): 7471–7475.
- [25] LIU D Q, HAN J T, GOODENOOGH J B. Structure, morphology, and cathode performance of $\text{Li}_{1-x}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}]\text{O}_4$ prepared by coprecipitation with oxalic acid[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(9): 2918–2923.
- [26] ZHONG Q, BONAKDARPOUL A, ZHANG M, GAO Y, DAHN J R. Synthesis and electrochemistry of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ [J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(1): 205–213.
- [27] YI T F, ZHU Y R, ZHU R S. Density functional theory study of lithium intercalation for 5 V $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode materials[J]. Solid State Ionics, 2008, 179(38): 2132–2136.
- [28] WU Xiang-lan, KIM S B. Improvement of electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel[J]. Journal of Power Sources, 2002, 109(1): 53–57.
- [29] 刘素琴, 张建峰, 黄可龙. 碳包覆尖晶石 LiMn_2O_4 的制备及电性能[J]. 电源技术, 2008, 132(3): 151–164.
LIU Su-qin, ZHANG Jian-feng, HUANG Ke-long. Synthesis and electrochemical performance of carbon-coated LiMn_2O_4 [J]. Chinese Journal of Power Sources, 2008, 132(3): 151–164.
- [30] SHIN H C, CHO W II, JANG H. Electrochemical properties of the carbon-coated LiFePO_4 as a cathode material for lithium-ion secondary batteries[J]. Journal of Power Sources, 2006, 159(2): 1383–1388.

(编辑 李艳红)