

钇添加量对 $\text{LiNi}_{0.5-0.5z}\text{Mn}_{1.5-0.5z}\text{Y}_z\text{O}_4$ 电化学性能的影响

熊利芝, 刘文萍, 吴玉先, 滕 瑶, 王家坚, 何则强

(吉首大学 生物资源与环境科学学院, 吉首 416000)

摘 要: 采用流变法结合控制热处理制备添加钇(Y)的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料($\text{LiNi}_{0.5-0.5z}\text{Mn}_{1.5-0.5z}\text{Y}_z\text{O}_4$), 研究钇添加量对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的结构、形貌、导电率以及电化学性能的影响。结果表明: 添加适量的 Y 可抑制 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 颗粒的长大, 稳定 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的结构, 提高材料的电导率, 降低循环过程中的电化学极化, 最终有效地提高 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的循环性能和倍率性能。在研究范围内, 添加量 z 为 0.02 时, 材料 $\text{LiNi}_{0.49}\text{Mn}_{1.49}\text{Y}_{0.02}\text{O}_4$ 具有最好的电化学性能。在 0.2C 放电时, $\text{LiNi}_{0.49}\text{Mn}_{1.49}\text{Y}_{0.02}\text{O}_4$ 的首次放电容量达到 132.7 mA·h/g, 经 100 次循环后, 平均每次循环的容量衰减仅为 0.011%。而在 5.0C 和 10.0C 放电时, $\text{LiNi}_{0.49}\text{Mn}_{1.49}\text{Y}_{0.02}\text{O}_4$ 仍显示出优异的倍率性能, 首次放电容量仍达到 0.2C 放电时电容量的 80.9% 和 76.9%, 分别为 107.3 mA·h/g 和 102.1 mA·h/g。

关键词: $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料; 流变法; 高电压; 钇添加; 锂离子电池

中图分类号: TM 912

文献标志码: A

Effects of Y content on electrochemical performances of $\text{LiNi}_{0.5-0.5z}\text{Mn}_{1.5-0.5z}\text{Y}_z\text{O}_4$

XIONG Li-zhi, LIU Wen-ping, WU Yu-xian, TENG Yao, WANG Jia-jian, HE Ze-qiang

(College of Biology and Environmental Science, Jishou University, Jishou 416000, China)

Abstract: $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ materials with Y addition ($\text{LiNi}_{0.5-0.5z}\text{Mn}_{1.5-0.5z}\text{Y}_z\text{O}_4$) were prepared using rheological phase method combining with controlled heat-treatment. The effects of Y content on the structure, surface morphology, conductivity and electrochemical properties were investigated. The results show that the cycling performance and rate capability of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ materials will be improved effectively because that Y addition can suppress the growth of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ particles, stabilize the structure of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, increase the electronic conductivity of the electrode materials and decrease the electrochemical polarization in cycle. The materials with z of 0.02 show the best electrochemical properties. The first discharge capacity of $\text{LiNi}_{0.49}\text{Mn}_{1.49}\text{Y}_{0.02}\text{O}_4$ is more than 132.7 mA·h/g, an average capacity loss per cycle is 0.011% after cycling at 0.2C for 100 times. Even discharging at 5C and 10C, $\text{LiNi}_{0.49}\text{Mn}_{1.49}\text{Y}_{0.02}\text{O}_4$ still delivers a discharge capacity of 107.3 mA·h/g and 102.1 mA·h/g, equaling to 80.9% and 76.9% of the discharge capacity at 0.2C, suggesting excellent rate capability of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ with Y addition.

Key words: $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ material; rheological phase method; high voltage; Y addition; lithium ion batteries

作为下一代最有前途的高能量密度锂离子电池的正极材料之一^[1-2], $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 具有电压高(约 4.7 V)、锂离子传输快(三维通道)、化学稳定性好、成本

低、环境冲击小等优点, 其研究近年来倍受人们关注^[3-7]。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的研究热点包括新合成方法的开拓、表面包覆和体相掺杂等。在合成方法方面, 先

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51262008, 51202087, 51364009, 51472107); 湖南省自然科学基金资助项目(12JJ2005, 14JJ4048); 湖南省教育厅项目(13K094); 湖南省科技计划重点项目(2012GK2017); 湖南省重点学科建设项目(JSU0713); 湖南省高校科技创新团队支持计划项目([2014]207)

收稿日期: 2014-04-28; 修订日期: 2014-08-29

通信作者: 何则强, 教授, 博士; 电话: 0743-8564416; E-mail: csuhzq@163.com

后出现了高温固相合成法、溶胶-凝胶法、燃烧法、共沉淀法、流变相法等方法^[8-10]。但研究表明:由于锰溶解、电解液分解以及Jahn-Teller效应的产生,不管采用何种合成方法制备的LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄,或多或少都存在容量衰减的问题。因此,为了减少LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄材料的容量衰减,人们对LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄表面包覆Ag、C、SiO₂、GaF₃、ZrP₂O₇、ZrO₂、BiOF、Bi₂O₃和Li₄Ti₅O₁₂等进行了研究。而对于体相掺杂,主要研究Fe、Al、Ru、Cr和Ti等^[7,11-15]对LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄的添加效果。其中,Cr添加显著改善LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄的倍率性能^[12-15]。

稀土元素俗称“工业味精”,在很多场合应用都会得到意想不到的结果,而且在Li(Ni,Co)O₂、LiMn₂O₄、LiFePO₄和LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O₂等正极材料的稀土添加研究中已经体现了其稳定结构和增强材料体相电导率的作用^[16-21]。最近,张先文等^[22-23]将稀土添加到LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄中,研究了稀土元素Ce、Sm和Y对LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄材料物理化学性能和电化学性能的影响。结果表明:Ce和Sm的添加降低材料的容量和循环性能,而Y的添加提高材料的倍率性能和循环性能。其中,LiNi_{0.49}Mn_{1.49}Y_{0.02}O₄在所研究的添加范围内的性能最优。分析可知,由于Y³⁺的添加提高了材料的电导率和Li⁺的迁移速率,从而改善了LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄的倍率性能和循环稳定性。MO等^[24]也报道了添加Sm能有效提高循环性能和倍率性能。但目前没有对Y添加材料的电子电导率进行研究。本文作者利用流变相法结合控制热处理制备Y添加的LiNi_{0.5-0.5z}Mn_{1.5-0.5z}Y_zO₄,研究Y添加量对LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄结构、形貌、电导率和电化学性能的影响。

1 实验

1.1 LiNi_{0.5-0.5z}Mn_{1.5-0.5z}Y_zO₄(0≤z≤0.05)的制备

首先,参照文献[9],采用流变相法制备LiNi_{0.5-0.5z}Mn_{1.5-0.5z}Y_zO₄(0≤z≤0.05)前驱体:按照化学计量准确称取Mn(CH₃COO)₂·4H₂O、Ni(NO₃)₂·6H₂O、Y(NO₃)₂·6H₂O和Li₂CO₃(过量10%以防止高温下锂的挥发损失),充分研磨后,向混合物中加入一定量的乙醇和水(体积比为1:1)将混合物搅拌至糊状,然后再加入适量氨水(w(NH₃)=30%),充分研磨后置于150℃烘箱中烘干,获得前驱体。

然后,采用控制热处理法制备LiNi_{0.5-0.5z}Mn_{1.5-0.5z}Y_zO₄(0≤z≤0.05):将前驱体研磨后,先放入

400℃电阻炉中热处理4h分解醋酸盐、硝酸盐及碳酸盐,再在850℃加热6h促进其晶化,最后在600℃加热12h进行再氧化,并随炉冷却得到样品。

按上述方法依次制备z为0、0.01、0.02、0.03、0.04和0.05的样品。

1.2 LiNi_{0.5-0.5z}Mn_{1.5-0.5z}Y_zO₄(0≤z≤0.05)的表征

采用X射线衍射仪对样品进行物相分析(Cu K_α辐射,40kV,100mA,步宽为0.02°,扫描速度为0.5(°)/min,扫描范围2θ为15°~60°。采用JEOL公司的JSM-5600LV型扫描电子显微镜(SEM)在20kV下观察样品的表形貌。

样品的电导率测试采用四探针测试仪(SZT-8型,苏州同创)。具体方法如下:取约0.5g振实密度为2.1~2.3g/cm³的样品粉末,采用自制模具,通过万能试验机将粉体在固定压力(5880N)下压成直径为10mm、厚度为2mm的薄片,然后采用四探针仪测定薄片的电阻率。

1.3 LiNi_{0.5-0.5z}Mn_{1.5-0.5z}Y_zO₄(0≤z≤0.05)的电化学性能测试

将质量分数为80%的LiNi_{0.5-0.5z}Mn_{1.5-0.5z}Y_zO₄(0≤z≤0.05)、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100μm,将涂好的电极片裁剪成面积为1cm²的工作电极,并在60℃真空干燥12h。测试电池采用2025型扣式模拟电池,以金属锂箔为对电极,1.0mol/LLiPF₆的EC/DMC(EC和DMC的体积比为1:1)溶液为电解液,在充满氩气的手套箱中装配模拟电池。模拟电池的充放电测试在深圳新威公司生产的BTS高精度电池检测系统上完成。采用的充放电截止电压范围为3.5~4.9V,测试温度为(25±0.1)℃。采用CHI660B型电化学工作站测试电化学阻抗,交流电压振幅为5mV,频率范围为10⁵~10⁻¹Hz。

2 结果与讨论

2.1 LiNi_{0.5-0.5z}Mn_{1.5-0.5z}Y_zO₄(0≤z≤0.05)的物相结构与表面形貌

图1所示为不同Y添加量LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄的XRD谱。从图1可知,虽然在所有样品中均出现了微弱的岩盐相NiO的衍射峰,但各个样品的衍射谱与标准尖晶石LiMn₂O₄相符合,表明制备材料为立方晶系

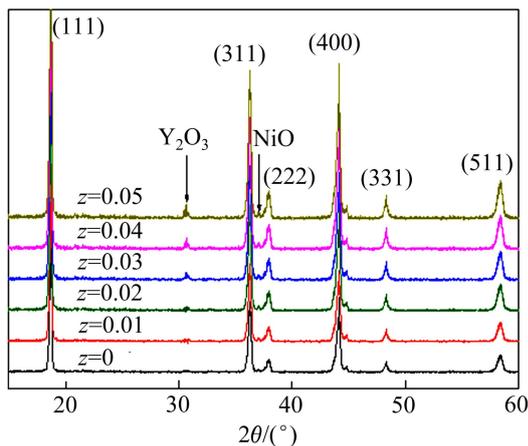


图1 $\text{LiNi}_{0.5-0.5z}\text{Mn}_{1.5-0.5z}\text{Y}_z\text{O}_4$ ($0 \leq z \leq 0.05$)的XRD谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{LiNi}_{0.5-0.5z}\text{Mn}_{1.5-0.5z}\text{Y}_z\text{O}_4$ ($0 \leq z \leq 0.05$)

的尖晶石结构,属于 $Fd3m$ 空间点群。与没有添加 Y 的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 相比,各添加 Y 的样品的衍射峰随着 Y 添加量的增加变得更加尖锐,表明 Y 的添加有助于 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的结晶完成,这可能是由于 Y 与 O 的结合能力比 Ni 和 Mn 与 O 的结合能力更强,形成的产物更稳定^[19]。从文献[24-27]可知,本研究中各金属离子的半径分别为: Y^{3+} (0.090 nm)、 Ni^{2+} (0.069 nm)、 Mn^{3+} (0.065 nm)、 Mn^{4+} (0.053 nm)和 Li^+ (0.059 nm)^[24-27], Y^{3+} 与 Ni^{2+} 和 Mn^{3+} 的离子半径相对接近,理论上 Ni^{2+} 和 Mn^{3+} 都可能被 Y^{3+} 取代。而 MO 等^[24]研究认为 Sm^{3+} (0.096 nm)取代了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 中的 Mn^{3+} 。因此,本文作者推测 Y^{3+} 最可能取代 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 中的 Mn^{3+} 。当 $0 \leq z \leq 0.02$ 时,添加 Y 样品的衍射峰中没有杂相的出现,说明原料中所添加的 Y^{3+} 已经进入到 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的基体晶格中。但继续增大 Y 的添加量,在 2θ 约为 31° 处出现了 Y_2O_3 的衍射峰,表明过量 Y 的添加将导致杂相的形成。这个结果与张先文等^[22-23]研究的结果相一致。WANG 等^[21]通过衍射峰(311)和(400)强度(I)的比值,表征尖晶石样品结构的稳定性。 I_{311}/I_{400} 的比值越大,表明材料的结构越稳定。图2所示为 $\text{LiNi}_{0.5-0.5z}\text{Mn}_{1.5-0.5z}\text{Y}_z\text{O}_4$ ($0 \leq z \leq 0.05$)的 I_{311}/I_{400} 与 Y 添加量的关系。从图2可知,在添加 Y 样品后, I_{311}/I_{400} 值有所增加,说明添加 Y 可以增强 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的结构稳定性。通过 XRD 谱数据计算出 $\text{LiNi}_{0.5-0.5z}\text{Mn}_{1.5-0.5z}\text{Y}_z\text{O}_4$ ($0 \leq z \leq 0.05$)的晶格常数(见表1)。从表1可知,添加 Y 后, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的晶胞体积变小,说明 Y 的添加可以抑制 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 晶胞长大,稳定其结构,与 MO 等^[24]研究添加 Sm 的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的结果一致。

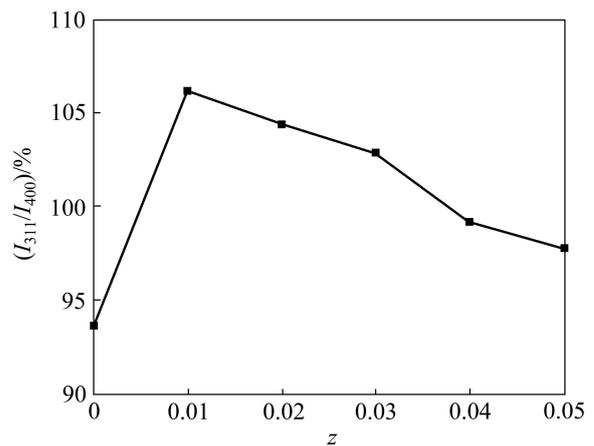


图2 $\text{LiNi}_{0.5-0.5z}\text{Mn}_{1.5-0.5z}\text{Y}_z\text{O}_4$ ($0 \leq z \leq 0.05$)的 I_{311}/I_{400} 与 z 的关系

Fig. 2 Relationship between I_{311}/I_{400} and z of $\text{LiNi}_{0.5-0.5z}\text{Mn}_{1.5-0.5z}\text{Y}_z\text{O}_4$ ($0 \leq z \leq 0.05$)

表1 $\text{LiNi}_{0.5-0.5z}\text{Mn}_{1.5-0.5z}\text{Y}_z\text{O}_4$ ($0 \leq z \leq 0.05$)的晶格常数

Table 1 Lattice parameters for $\text{LiNi}_{0.5-0.5z}\text{Mn}_{1.5-0.5z}\text{Y}_z\text{O}_4$ ($0 \leq z \leq 0.05$)

z	Lattice parameter, $a/(\text{Å})$	Unit-cell volume, $V/(\text{Å}^3)$
0	8.1815	546.38
0.01	8.1791	543.82
0.02	8.1793	544.47
0.03	8.1799	544.93
0.04	8.1807	545.72
0.05	8.1811	546.29

图3所示为 $\text{LiNi}_{0.5-0.5z}\text{Mn}_{1.5-0.5z}\text{Y}_z\text{O}_4$ ($0 \leq z \leq 0.05$)样品的 SEM 像。由图3可以看出,各样品的颗粒形状比较规整,颗粒分散较好,颗粒大小比较均匀,粒径范围为 $0.2 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 。在 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 中添加 Y 后,开始时形貌不发生改变,但当 z 超过 0.03 以后,样品表面出现小颗粒将样品颗粒连接起来,产生一定的团聚现象。这些小颗粒可能是 Y_2O_3 颗粒。

2.2 $\text{LiNi}_{0.5-0.5z}\text{Mn}_{1.5-0.5z}\text{Y}_z\text{O}_4$ ($0 \leq z \leq 0.05$)的电导率

文献[16-21, 28]已经报道,在本体材料中添加金属离子可能形成更稳定的物相,增加离子或电子电导率,从而改善材料的电化学性能,包括高倍率性能和循环性能。为了研究 Y 添加对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 电导率的影响,研究了 $\text{LiNi}_{0.5-0.5z}\text{Mn}_{1.5-0.5z}\text{Y}_z\text{O}_4$ 电导率随 Y 添加量 z 的关系。如图4可知,当 $z \leq 0.02$ 时,随着 Y 添加量的增加,电导率快速增加,从 $8.6 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$

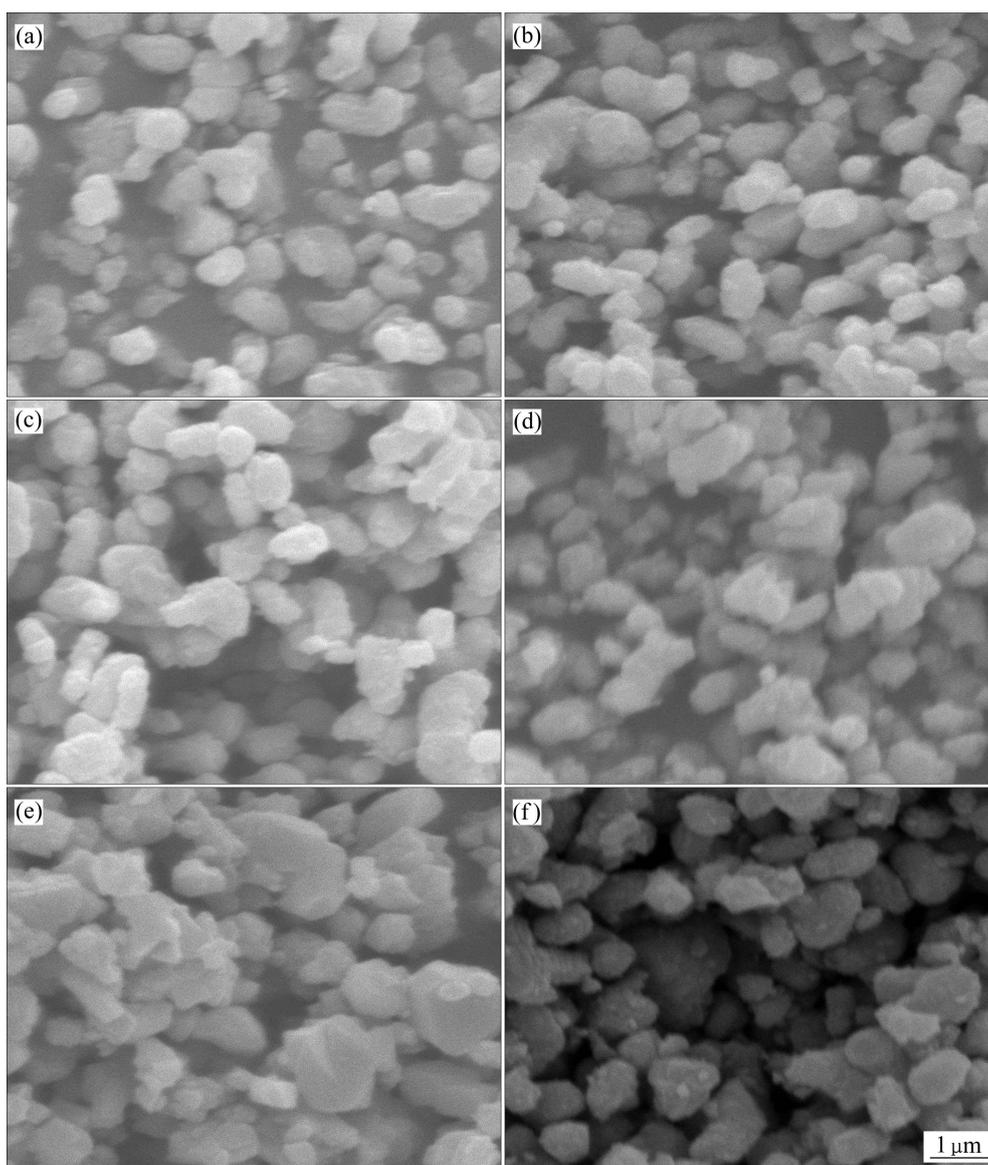


图 3 不同 Y 添加量 $\text{LiNi}_{0.5-0.5z}\text{Mn}_{1.5-0.5z}\text{Y}_z\text{O}_4$ ($0 \leq z \leq 0.05$) 样品的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of $\text{LiNi}_{0.5-0.5z}\text{Mn}_{1.5-0.5z}\text{Y}_z\text{O}_4$ ($0 \leq z \leq 0.05$) with different Y addition contents: (a) $z=0$; (b) $z=0.01$; (c) $z=0.02$; (d) $z=0.03$; (e) $z=0.04$; (f) $z=0.05$

($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) 增加到 $65.1 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ ($\text{LiNi}_{0.49}\text{Mn}_{1.49}\text{Y}_{0.02}\text{O}_4$)。但继续增加 Y 的添加量, 电导率增加速度降低, 这可能是因为过量 Y 的添加会产生导电性差的杂相 Y_2O_3 。因此, 从增加材料导电性的角度分析, $\text{LiNi}_{0.5-0.5z}\text{Mn}_{1.5-0.5z}\text{Y}_z\text{O}_4$ 中 Y 的最适宜添加量为 $z=0.02$ 。

2.3 $\text{LiNi}_{0.5-0.5z}\text{Mn}_{1.5-0.5z}\text{Y}_z\text{O}_4$ ($0 \leq z \leq 0.05$) 的电化学性能

图 5 所示为 $0.2C$ 时 $\text{LiNi}_{0.5-0.5z}\text{Mn}_{1.5-0.5z}\text{Y}_z\text{O}_4$ 样品的首次放电曲线。从图 5 可知, 各样品的放电曲线基本一致, 都具有两个 4.7 V 和 4.0 V 的放电平台, 表明

添加 Y 并没有改变 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料的放电机理。未添加样品 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 首次放电容量达到 $141.5 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 而添加 Y 后, 由于实际参与放电的活性物质减少, 各添加 Y 的样品的放电容量均小于未添加 Y 的样品。其中, 添加量 z 为 0.01 和 0.02 时, 样品的放电容量分别为 $132.7 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 和 $134.8 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 分别达到未添加 Y 样品放电容量的 93.8% 和 95.3% 。继续增加 Y 添加量, 样品的放电容量继续下降, 当 Y 添加量 z 为 0.05 时, 样品放电容量为 $117.1 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 只占未添加 Y 样品放电容量的 82.8% 。结果表明: 适当加 Y 可以保持样品的初始放电容量, 以添加量 z 为 0.02 时的最佳。但过量添加将导致无电活性的杂相 Y_2O_3 的产

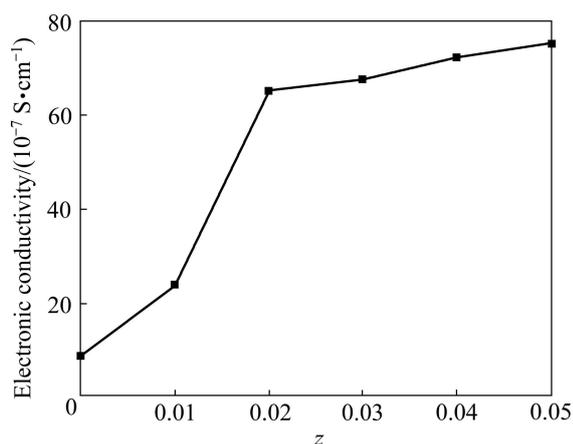


图4 $\text{LiNi}_{0.5-0.5z}\text{Mn}_{1.5-0.5z}\text{Y}_z\text{O}_4$ 电导率与 Y 添加量 z 的关系

Fig. 4 Relationship between electronic conductivity and Y addition content(z) of $\text{LiNi}_{0.5-0.5z}\text{Mn}_{1.5-0.5z}\text{Y}_z\text{O}_4$

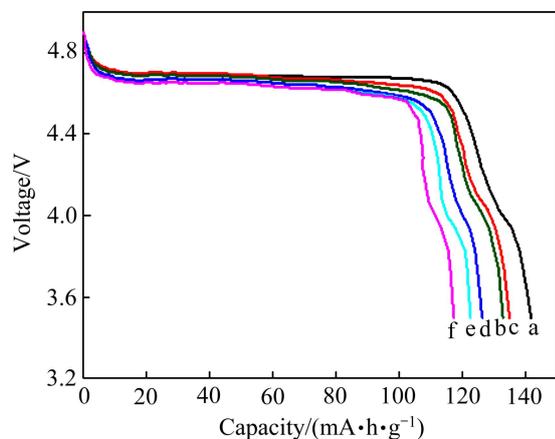


图5 放电倍率为 0.2C 时 $\text{LiNi}_{0.5-0.5z}\text{Mn}_{1.5-0.5z}\text{Y}_z\text{O}_4$ 样品的放电曲线(1C=140 mA/g)

Fig. 5 Discharge curves of $\text{LiNi}_{0.5-0.5z}\text{Mn}_{1.5-0.5z}\text{Y}_z\text{O}_4$ with different Y addition contents at 0.2C (1C=140 mA/g): (a) $z=0$; (b) $z=0.01$; (c) $z=0.02$; (d) $z=0.03$; (e) $z=0.04$; (f) $z=0.05$

生, 最终降低材料的放电容量^[21]。

文献[29–31]认为, 可以根据 4 V 平台的放电容量占总放电容量的比例来说明材料中 Mn 的溶解情况和放电容量的变化情况, 其中 4 V 平台是指 4.3~3.5 V, 而 5 V 平台是指 4.9~4.3 V。表 2 所列为 $\text{LiNi}_{0.5-0.5z}\text{Mn}_{1.5-0.5z}\text{Y}_z\text{O}_4$ 样品在 0.2C 放电时 4 V 平台和 5 V 平台的放电容量。从表 2 可知, 添加 Y 后, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的 4 V 平台的放电容量占总放电容量的比例减少, 表明 Y 添加有助于降低电极材料中 Mn 的溶解和改善 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的结构稳定性。

图 6 所示为 $\text{LiNi}_{0.5-0.5z}\text{Mn}_{1.5-0.5z}\text{Y}_z\text{O}_4$ 样品的循环性能曲线。由图 6 可看出, 经 100 次循环后, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

表 2 $\text{LiNi}_{0.5-0.5z}\text{Mn}_{1.5-0.5z}\text{Y}_z\text{O}_4$ 样品在 0.2C 放电时 4 V 平台和 5 V 平台的放电容量

Table 2 Discharge capacity of 4 V and 5 V plateau of $\text{LiNi}_{0.5-0.5z}\text{Mn}_{1.5-0.5z}\text{Y}_z\text{O}_4$ discharged at 0.2C

z	Discharge capacity of 4 V plateau/(mA·h·g ⁻¹)	Discharge capacity of 5 V plateau/(mA·h·g ⁻¹)	Percentage of discharge capacity of 4 V plateau/%
0	16.9	124.6	11.9
0.01	14.8	120.0	11.0
0.02	13.4	119.3	10.1
0.03	11.4	114.7	9.0
0.04	11.3	111.2	9.2
0.05	10.2	106.9	8.7

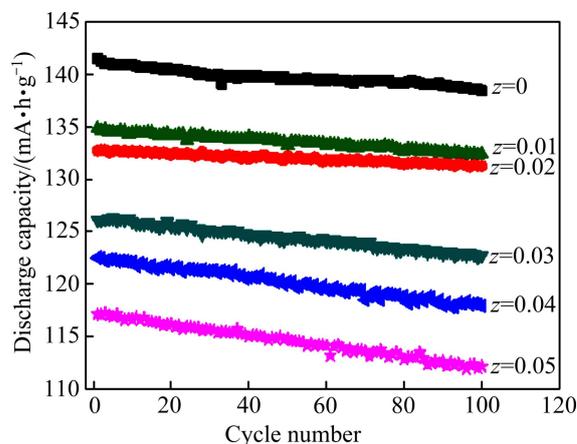


图6 放电倍率为 0.2C 时 $\text{LiNi}_{0.5-0.5z}\text{Mn}_{1.5-0.5z}\text{Y}_z\text{O}_4$ 样品的循环性能曲线

Fig. 6 Cycling performance of $\text{LiNi}_{0.5-0.5z}\text{Mn}_{1.5-0.5z}\text{Y}_z\text{O}_4$ at 0.2C

的放电容量保持在 138.4 mA·h/g, 平均每次循环的容量衰减仅为 0.022%。经 100 次循环后, Y 添加量 z 为 0.01 和 0.02 的样品的放电容量保持分别在 132.4 mA·h/g 和 131.3 mA·h/g, 平均每次循环的容量衰减分别为 0.018%和 0.011%, 说明适量添加 Y 后可有效提高材料的循环性能。但当 Y 的添加量继续提高时, 样品的容量保持率却呈下降趋势, Y 添加量 z 为 0.03、0.04 和 0.05 时样品平均每次循环的容量衰减分别达到 0.027%、0.038%和 0.043%。这可能是由于过量 Y 添加后会在材料表面生成导电性差的 Y_2O_3 , 降低了锂离子在电极中的扩散速度, 导致材料的循环性能下降。

图 7 所示为不同放电倍率下 $\text{LiNi}_{0.5-0.5z}\text{Mn}_{1.5-0.5z}\text{Y}_z\text{O}_4$ 样品的首次放电容量。由图 7 可看出, 随着放电倍率的增加, 各样品的首次放电容量都降低。当放电

倍率为 0.2C 时, 未添加 Y 样品的初始放电容量比添加 Y 样品的高。但随着放电倍率的增加, 添加 Y 的效果显现出来: 放电倍率从 0.5C 开始, Y 添加量 z 为 0.01 和 0.02 的样品的首次放电容量都比未添加 Y 样品的高。 $\text{LiNi}_{0.49}\text{Mn}_{1.49}\text{Y}_{0.02}\text{O}_4$ 在 5.0C 和 10.0C 时的放电容量分别达到 107.3 mA·h/g 和 102.1 mA·h/g, 分别占 0.2C 放电容量的 80.9% 和 76.9%。而未掺杂样品在 5.0C 和 10.0C 时的放电容量分别只有 94.3 mA·h/g 和 67.6 mA·h/g, 分别占 0.2C 时放电容量的 66.6% 和 47.8%。当放电倍率大于 1.0C 时, Y 添加量 z 为 0.03 的样品的首次放电容量比未添加 Y 样品的高; 而 Y 添加量 z 为 0.04 和 0.05 样品的首次放电容量只在放电倍率大于 10C 时才比未添加 Y 样品的高。结果表明: 由于添加 Y 缩小了样品的晶格常数, 稳定了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的晶体结构, 从而大大降低了电化学反应过程中的极化作用, 改善了材料的倍率性能。

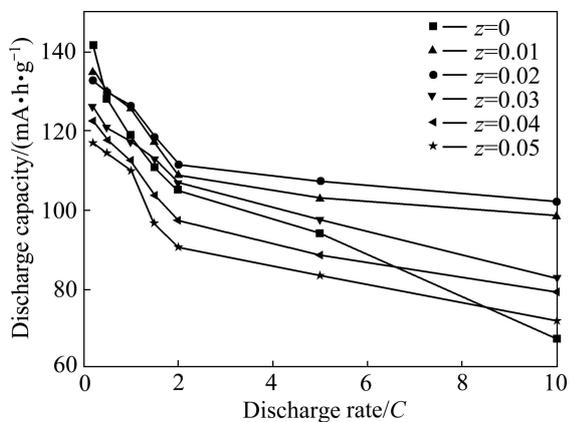


图 7 不同放电倍率下样品 $\text{LiNi}_{0.5-0.5z}\text{Mn}_{1.5-0.5z}\text{Y}_z\text{O}_4$ 的首次放电容量
 Fig. 7 First discharge capacities of $\text{LiNi}_{0.5-0.5z}\text{Mn}_{1.5-0.5z}\text{Y}_z\text{O}_4$ at different discharge rates

图 8 所示为室温活化三次后 $\text{LiNi}_{0.5-0.5z}\text{Mn}_{1.5-0.5z}\text{Y}_z\text{O}_4$ 的交流阻抗谱。从图 8 可知, 添加 Y 前后样品的交流阻抗谱形状相似, 都是由低频区的一个半圆和高温区一条与横坐标接近 45° 的直线组成。低频区的半圆反应了锂离子在 SEI 膜中的迁移和电化学反应的界面电子转移。而高频区的直线则对应于锂离子在电解质溶液中的扩散行为^[32-33]。通过等效电路图(见图 8 中插图)^[15, 24]可以对 $\text{LiNi}_{0.5-0.5z}\text{Mn}_{1.5-0.5z}\text{Y}_z\text{O}_4$ 电极的表面膜阻抗(R_s)和电荷转移阻抗(R_{CT})进行拟合, 其结果如表 3 所列。图 8 插图中 C_{dl} 为双电层电容, Z_w 为 Warburg 阻抗。从表 3 可知, 添加 Y 各样品的表面膜阻抗(除 z 为 0.05 外)和电荷转移阻抗都小于未添加 Y 样品的, 表明 Y 的添加增强了电极材料的电子导电性,

有效地抑制了循环过程中电化学阻抗的增加, 降低了材料的电化学极化作用, 从而导致材料具有更好的循环性能和倍率性能。

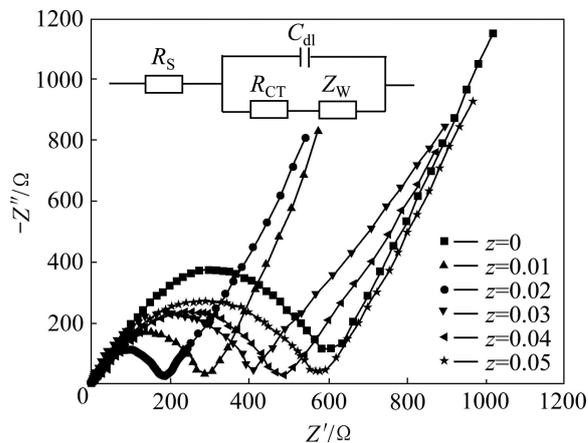


图 8 室温活化 3 次后 $\text{LiNi}_{0.5-0.5z}\text{Mn}_{1.5-0.5z}\text{Y}_z\text{O}_4$ 样品的交流阻抗谱

Fig. 8 AC impedances spectra of $\text{LiNi}_{0.5-0.5z}\text{Mn}_{1.5-0.5z}\text{Y}_z\text{O}_4$ after activation for 3 times at room temperature

表 3 等效电路拟合得到的 $\text{LiNi}_{0.5-0.5z}\text{Mn}_{1.5-0.5z}\text{Y}_z\text{O}_4$ 电极的 R_s 和 R_{CT}

Table 3 R_s and R_{CT} values of $\text{LiNi}_{0.5-0.5z}\text{Mn}_{1.5-0.5z}\text{Y}_z\text{O}_4$ electrodes calculated from equivalent circuit

z	R_s/Ω	R_{CT}/Ω
0	7.4	640
0.01	3.2	292
0.02	2.8	198
0.03	5.5	415
0.04	6.6	489
0.05	9.3	576

3 结论

- 1) 采用流变相法结合控制热处理成功制备添加 Y 的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, 即 $\text{LiNi}_{0.5-0.5z}\text{Mn}_{1.5-0.5z}\text{Y}_z\text{O}_4 (0 \leq z \leq 0.05)$ 。
- 2) Y 的添加没有改变 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的晶体结构, 适量添加 Y 可抑制 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 颗粒的长大, 稳定 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的晶体结构, 提高材料的电导率, 降低循环过程中的电化学极化, 最终有效地提高 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的循环稳定性和倍率性能。
- 3) 当添加量 z 为 0.02 时, $\text{LiNi}_{0.49}\text{Mn}_{1.49}\text{Y}_{0.02}\text{O}_4$ 具

有最佳的电化学性能。在 0.2C 放电时, $\text{LiNi}_{0.49}\text{Mn}_{1.49}\text{Y}_{0.02}\text{O}_4$ 的首次放电容量达到 132.7 mA·h/g, 经 100 次循环后平均每次循环的容量衰减仅为 0.011%。而在 5.0C 和 10.0C 放电时, 首次放电容量达到在 0.2C 放电时首次放电容量的 80.9% 和 76.9%, 分别为 107.3 mA·h/g 和 102.1 mA·h/g。

REFERENCES

- [1] BRAUN P V, CHO J, PIKUL J H, KING W P, ZHANG H. High power rechargeable batteries[J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2012, 16(4): 186–198.
- [2] ZHANG X, CHENG F, YANG J, CHEN J. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ porous nanorods as high-rate and long-life cathodes for Li-ion batteries[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(6): 2822–2825.
- [3] ZHONG Q, BONAKCLARPOUR A, ZHANG M, GAO Y, DAHN J R. Synthesis and electrochemistry of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144(1): 205–213.
- [4] OBROVAC M N, GAO Y, DAHN J R. Explanation for the 4.8-V plateau in $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ [J]. *Physical Reviews B*, 1998, 57(10): 5728–5733.
- [5] OHZUKU T, BRODD R J. An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 174(2): 449–456.
- [6] FERGUS J W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(4): 939–954.
- [7] LIU G Q, WEN L, LIU Y M. Spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and its derivatives as cathodes for high-voltage Li-ion batteries[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2010, 14(12): 2191–2202.
- [8] 江乐锋, 王晓清, 李 畅. 5 V 锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 研究进展[J]. *辽宁化工*, 2013, 42(5): 523–525, 530.
JIANG Le-feng, WANG Xiao-qing, LI Chang. Research progress in $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode materials for 5 V lithium-ion batteries[J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2013, 42(5): 523–525, 530.
- [9] 何则强, 熊利芝, 吴显明, 刘文萍, 陈 上, 黄可龙. 流变相法制备 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 锂离子电池正极材料及其电化学性质[J]. *无机化学学报*, 2007, 23(5): 872–874.
HE Ze-qiang, XIONG Li-zhi, WU Xian-Ming, LIU Wen-ping, CHEN Shang, HUANG Ke-long. 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[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, 23(5): 872–874.
- [10] 何则强, 熊利芝, 梁 凯, 卢 彪. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Ag}$ 复合材料的制备及其电化学性能[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(4): 801–806.
HE Ze-qiang, XIONG Li-zhi, LIANG Kai, LU Biao. Preparation and electrochemical performances of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Ag}$ composite[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(4): 801–806.
- [11] YI Ting-feng, XIE Ying, YE Ming-fu, JIANG Li-juan, ZHU Rong-sun, ZHU Yan-rong. Recent developments in the doping of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode material for 5 V lithium-ion batteries[J]. *Ionics*, 2011, 17(5): 383–389.
- [12] AKLALOUCH M, AMARILLA J M, ROJAS R M, SAADOUNE I, ROJO J M. Sub-micrometric $\text{LiCr}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$ spinel as 5 V cathode material exhibiting huge rate capability at 25 and 55 °C[J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(4): 548–552.
- [13] PARK S B, EOM W S, CHO W I, JANG H. Electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode after Cr doping[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 159(1): 679–684.
- [14] AKLALOUCH M, AMARILLA J M, ROJAS R M, SAADOUNE I, ROJO J M. Chromium doping as a new approach to improve the cycling performance at high temperature of 5 V $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -based positive electrode[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 185(1): 501–511.
- [15] WANG Wei, LIU Heng, WANG Yan, GAO Chao, ZHANG Jun. Effects of chromium doping on performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode material[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(7): 2066–2070.
- [16] RAO G S, CHOWDARI B V R, LINDNER H J. Yttrium-doped $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co})\text{O}_2$: An improved cathode for Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 97/98(S1): 313–315.
- [17] FENG C Q, TANG H, ZHANG K L, SU Y F, CHEN L, WANG D L. Synthesis and electrochemical characterization of nonstoichiometry spinel phase ($\text{Li}_x\text{Mn}_{1.93}\text{Y}_{0.02}\text{O}_4$) for lithium ion battery applications[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 80(3): 573–576.
- [18] XU C Q, TIAN Y W, ZHAI Y C, LIU L Y. Influence of Y^{3+} doping on structure and electrochemical property of the LiMn_2O_4 [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 98(2/3): 532–538.
- [19] XIE Yan-ting, YANG Ru-dong, YAN Lan, QI Lu, DAI Ke-hua, HE Ping. Synthesis and electrochemical characterization of $\text{Li}_{1.05}\text{RE}_x\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ spinel as cathode material for rechargeable Li-battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 168(1): 272–277.
- [20] LUO Shao-hua, TIAN Yong, LI Hui, SHI Ke-jie, TANG Zi-long, ZHANG Zhong-tai. Influence of lanthanum doping on performance of LiFePO_4 cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Rare Earths*, 2010, 28(3): 439–442.
- [21] WANG M, CHENG Y B, WU F, SU Y F, CHEN L, WANG D L. Characterization of yttrium substituted $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ cathode material for lithium secondary cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(28): 8815–8820.

- [22] 张先文. 正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的制备和稀土掺杂改性研究[M]. 上海: 上海交通大学, 2013.
ZHANG Xian-wen. Study of synthesis and modification of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode material with rare earth element doping[M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2013.
- [23] 张先文, 章正熙, 杨立, 房少华, 屈龙. $\text{LiNi}_{0.49}\text{Mn}_{1.49}\text{Y}_{0.02}\text{O}_4$ 的合成及其电化学性能研究[J]. 电化学, 2012, 18(2): 140-145.
ZHANG Xian-wen, ZHANG Zheng-xi, YANG Li, FANG Shao-hua, QU Long. Synthesis and electrochemical properties of yttrium-doped $\text{LiNi}_{0.49}\text{Mn}_{1.49}\text{Y}_{0.02}\text{O}_4$ [J]. Journal of Electrochemistry, 2012, 18(2): 140-145.
- [24] MO M, HUI K S, HONG X, GUO J, YE C, LI A, HU N, HUANG Z, JIANG J, LIANG J, CHEN H. Improved cycling and rate performance of Sm-doped $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode materials for 5 V lithium ion batteries[J]. Applied Surface Science, 2014, 290: 412-418.
- [25] SUN H, CHEN Y, XU C, ZHU D, HUANG L J. Electrochemical performance of rare-earth doped LiMn_2O_4 spinel cathode materials for Li-ion rechargeable battery[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2012, 16(3): 1247-1254.
- [26] LI Ning, AN Ran, SU Yue-feng, WU Feng, BAO Li-ying, CHEN Lai, ZHENG Yu, SHOU Hao-fang, CHEN Shi. The role of yttrium content in improving electrochemical performance of layered lithium-rich cathode materials for Li-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(34): 9760-9767.
- [27] YANG Ze, JIANG Yan, KIM J H, WU Yan, LI Guo-long, HUANG Yun-hui. The $\text{LiZn}_x\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel with improved high voltage stability for Li-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2014, 117: 76-83.
- [28] CHUNG S Y, BLOKING J T, CHIANGY M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes[J]. Nature Materials, 2002, 1(2): 123-128.
- [29] JUN L, MANTHIRAM A. Understanding the improved electrochemical performances of Fe-substituted 5 V spinel cathode $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(33): 15073-15079.
- [30] HWANG B J, WU Y W, VENKATESWARLU M, CHENG M Y, SANTHANAM R. Influence of synthesis conditions on electrochemical properties of high-voltage $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel cathode material[J]. Journal of Power Sources, 2009, 193(2): 828-833.
- [31] ARUNKUMAR T A, MANTHIRAM A. Influence of chromium doping on the electrochemical performance of the 5 V spinel cathode $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ [J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(28): 5568-5572.
- [32] 鞠博伟, 王先友, 魏启亮, 吴春, 杨秀康, 舒洪波, 宋云峰, 温伟成. 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[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(6): 1633-1639.
JU Bo-wei, WANG Xian-you, WEI Qi-liang, WU Chun, YANG Xiu-kang, SHU Hong-bo, SONG Yun-feng, WEN Wei-cheng. Synthesis and electrochemical performance of spherical high-voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(6): 1633-1639.
- [33] 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 王超)