

文章编号: 1004 - 0609(2003) 01 - 0081 - 04

尖晶石型 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 锂离子正极材料的电化学性能^①

徐 宁, 刘国强, 曾潮流, 吴维叟

(中国科学院 金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016)

摘 要: 采用 Pechini 法在 800 °C 空气中焙烧 6 h 制备 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 试样 ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$)。经 XRD 测试表明除 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 以外, 其它的试样均为纯净的尖晶石结构。尖晶石 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 试样电极在 3.3~4.5 V 以及 4.5~4.8 V 范围内的电化学性能测试表明: 在 3.3~4.5 V 范围内, 试样初始充放电容量随 Ni 元素掺杂比例的增加而降低; 在 4.5~4.8 V 范围内, 试样初始充放电容量随 Ni 元素掺杂比例的增加而增大; 在 3.3~4.8 V 范围内, 试样总的初始容量基本不变; 在 3.3~4.5 V 范围内, 试样的循环性能随 Ni 元素掺杂比例的增加而提高。

关键词: 尖晶石型 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$; 正极材料; 二次锂离子电池

中图分类号: TM 912.9

文献标识码: A

目前, 可用作锂离子电池正极材料的物质主要有层状结构的 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和尖晶石结构的 LiMn_2O_4 。由于锰资源丰富, 价格低廉, 无毒无污染, 因此尖晶石型 LiMn_2O_4 是极具发展前途的二次锂离子正极材料。但由于尖晶石型 LiMn_2O_4 存在容量衰减大、循环寿命短的缺点, 阻碍了其商品化应用。在放电过程中伴随 Li^+ 离子嵌入发生的 Jahn-Teller 效应是导致电极材料循环容量下降的主要原因之一。由于四方尖晶石相在 3.3~4.5 V 范围内是热力学不稳定的, 因而一般认为 Jahn-Teller 效应集中发生在 LiMn_2O_4 的 3 V 放电平台范围内。但 Gummow^[1]、Liu^[2] 和 Thackeray^[3] 等研究发现, 电极材料在 3.3~4.5 V 范围内充放电时, 发生局部过放电也会产生 Jahn-Teller 效应。通过对尖晶石型 LiMn_2O_4 材料循环寿命的研究发现, 采用过渡金属离子对 Mn 元素进行掺杂, 生成的尖晶石型 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cr}, \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Fe}$ 等^[4~8]) 材料可以有效地提高电极的循环寿命。

在用 Ni 元素取代形成的 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 尖晶石材料结构中, Ni 元素的化合价为 +2 价, Ni 元素的掺杂提高了尖晶石结构中 Mn 元素的平均化合价, 抑制了充放电过程中 Jahn-Teller 效应的发生, 可以有效提高电极材料的循环寿命。本文作者采用 Pechini 法制备 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 型产物 ($x = 0,$

0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5), 对不同掺杂比例产物的结构进行了测试; 同时对不同掺杂比例产物在 4 V 区以及高电压 4.7 V 区的电化学性能进行了测试。

1 实验

1.1 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 型尖晶石试样的制备

将化学纯的 LiNO_3 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 以及 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 按一定摩尔比加入到 90 °C 的柠檬酸和乙二醇混合溶液中, 其中柠檬酸的量与 Li、Mn、Ni 离子的总量相等, 柠檬酸与乙二醇的摩尔比为 1:4。反应温度控制在 140 °C 以下, 搅拌回流加热混合溶液直到生成黑棕色的凝胶。凝胶在真空干燥箱中分段升温至 180 °C 除去残存的乙二醇, 得到海绵状的焦黑色聚合物前驱体。聚合物前驱体在空气中燃烧 10 min, 生成灰黑色的粉料。粉料在焙烧炉中于 800 °C 焙烧 6 h, 自然冷却至室温获得最终产物。

1.2 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 型尖晶石试样的测试方法

试样结构采用 XRD 分析。试样中锂、锰以及镍元素的含量采用 ICP 测定。试样的电化学性能采用双电极实验电池测试: 将制备的 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 试样(质量分数为 85%)与乙炔黑导电剂(质量分数为 10%)以及粘合剂 PVDF(质量分数为 5%)充分混合后, 在镍网上涂装制成正极。以金属锂作为负极,

① 收稿日期: 2002 - 04 - 04; 修订日期: 2002 - 06 - 03 作者简介: 徐 宁(1972 -), 男, 博士后

通讯联系人: 徐 宁, 博士, 天津市南开区华苑产业园区兰苑路 6 号天津力神电池股份有限公司; 电话: 13820867878;

E-mail: xvning@hotmail.com

Celgard 2400 为电池隔膜, 以 EC + DMC (体积比 1:1) + 1 mol/L LiPF_6 作为电解液, 在干燥氩气手套箱中组装成实验电池。电化学性能在计算机控制的充放电仪上进行, 测试电流密度为 0.3 mA/g, 充放电电压范围为 3.3~4.5 V 以及 4.5~4.8 V (vs Li^+/Li)。

2 结果与讨论

2.1 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 试样的结构测试

控制原料中 LiNO_3 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 以及 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 的配比, 预燃烧粉料在 800 °C 焙烧 6 h, 对产物中 Li、Mn、Ni 元素组成比例进行 ICP 测定, 可获得不同 Ni 掺杂比例的 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的合成试样 ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$)。试样中 Ni、Mn 元素的化合价采用氧化还原法分析, 分析结果表明, 在 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 试样中 Ni 元素的化合价约为 +2 价, Mn 元素的化合价随试样中 Ni 元素掺杂比例的上升而增大。对不同 Ni 元素掺杂比例的 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 合成试样进行 XRD 检测, 结果如图 1 所示, 除在 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 试样 XRD 谱中发现 NiO 杂质相外, 其它试样的结构均为纯净的尖晶石结构。

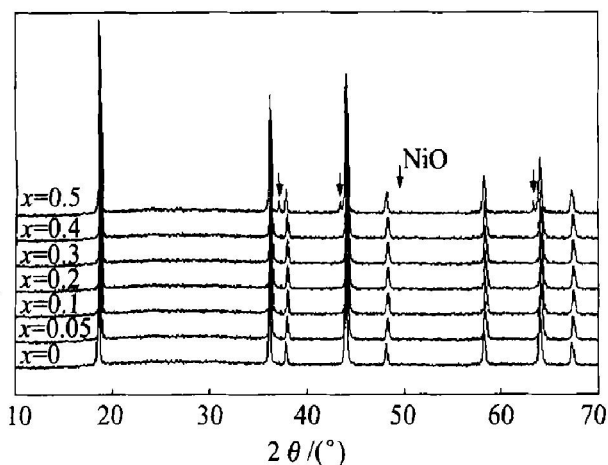


图 1 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 试样的 XRD 谱

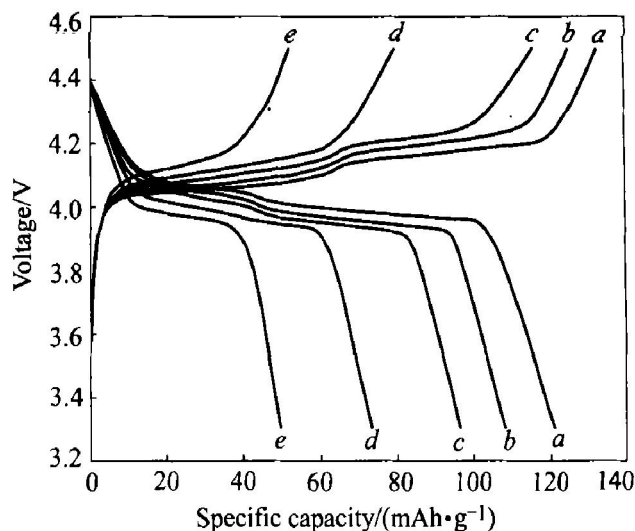


图 2 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 试样在 3.3 ~ 4.5 V 的初始充放电曲线

Fig. 2 Initial charge-discharge behaviour of

$\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ at 3.3 ~ 4.5 V

a— $x = 0$; b— $x = 0.05$; c— $x = 0.1$;

d— $x = 0.2$; e— $x = 0.3$

mA·h/g, 96.7 mA·h/g; 79.6 mA·h/g, 75.4 mA·h/g; 52.2 mA·h/g, 49.7 mA·h/g ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$)。 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 试样电极在 3.5 ~ 4.5 V 范围内充放电容量较小, 为 26.6 mA·h/g 和 25.5 mA·h/g。

随着 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 试样中 Ni 元素掺杂比例 x 的升高, 试样电极的充放电曲线会逐渐在更高的电压 4.7 V 左右形成充放电平台。图 3 所示为 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 试样电极 ($x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 在 4.5 ~ 4.8 V 范围内的初始充放电曲线。试样电极的初始充放电容量随 Ni 元素掺杂比例 x 的升高而增大, 分别为: 14.1 mA·h/g, 13 mA·h/g; 26.4 mA·h/g, 25.6 mA·h/g; 51 mA·h/g, 49.6 mA·h/g; 78.4 mA·h/g, 75.6 mA·h/g; 106 mA·h/g, 101 mA·h/g。 LiMn_2O_4 试样在 4.5 ~ 4.8 V 范围内几乎不发生充放电反应。当 $x = 0.5$ 时, 由于试样中生成大量的 NiO 杂相, 此时电极的充放电性能较差。

由图 2 和图 3 可知: 在 3.3~4.5 V 范围内, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 试样电极的初始充放电容量随 Ni 元素取代比例 x 的增大而降低, 其容量大约下降至 $1-2x$; 在 4.5~4.8 V 范围内, 试样电极的初始充放电容量随 Ni 元素取代比例 x 的升高而增大, 其容量大约增加至 $2x$ 。在 3.3~4.8 V 范围内, 各种取代比例的 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 试样总容量基本上保持不变, 这与 Amine^[9, 10] 和 Zhong^[11] 等的研究结果相吻合。在 3.3~4.5 V 范围内, 试样电极的充放

Fig. 1 XRD patterns of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ samples

2.2 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 试样充放电性能的测试

图 2 所示为 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 尖晶石试样 ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$) 在 3.5 ~ 4.5 V 范围内的充放电曲线。由图 2 可见, 当 $x = 0 \sim 0.1$ 时, 试样电极的充放电曲线由 4 V 左右的 2 个平台组成; $x = 0.2$ 和 0.3 时, 试样电极的充放电曲线由 1 个平台组成。试样电极的初始充放电容量随 Ni 元素掺杂比例 x 增大而降低, 分别为: 133 mA·h/g, 121 mA·h/g; 116 mA·h/g, 106.7 mA·h/g; 104

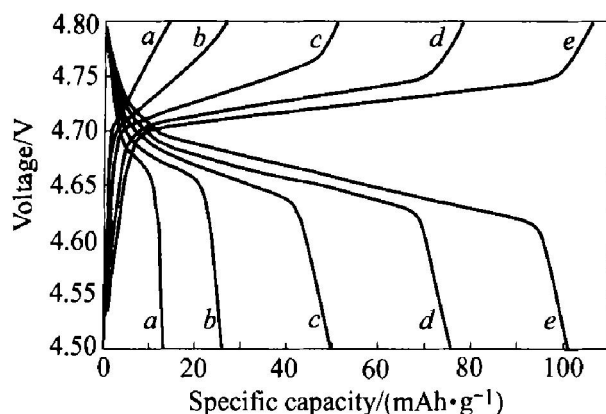


图 3 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 试样在 4.5 ~ 4.8 V 的初始充放电曲线

Fig. 3 Initial charge-discharge behaviour of

$\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ at 4.5 ~ 4.8 V

$a-x=0.05$; $b-x=0.1$; $c-x=0.2$;

$d-x=0.3$; $e-x=0.4$

电反应只对应于 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 之间的氧化-还原反应, Ni 元素取代降低了尖晶石结构中 Mn^{3+} 离子的量, 这是导致 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 试样电极在 3.3~4.5 V 范围内初始充放电容量下降的主要原因。在 4.5~4.8 V 范围内, 试样电极的充放电反应只对应于 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 之间的氧化-还原反应, Ni 元素取代比例的升高, 增大了尖晶石结构中 Ni^{2+} 离子的量, 因而 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 试样电极在 4.5~4.8 V 范围内的初始充放电容量随 Ni 元素取代比例 x 的升高而增大。由于充电电位的升高对电解质的稳定性提出了更高的要求, 因而 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 试样在 4.5~4.8 V 范围内的电化学性能还需要作进一步的研究评价。

2.3 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 试样循环性能的测试

在 3.3~4.5 V 范围内, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 试样的初次充放电效率分别为: 0.909, 0.92, 0.927, 0.941, 0.952, 0.96 ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$)。这表明 Ni 元素掺杂降低了电极材料在充放电过程中的不可逆容量损失, 有利于提高电极材料的循环性能。

图 4 所示为 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 试样 ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$) 在 3.3~4.5 V 范围内放电容量循环寿命的测试曲线图。由图 4 可知, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 试样的循环性能随 Ni 元素掺杂比例的增大而改善, 其中当 $x=0.3$ 时, 试样的 16 次循环放电比容量最大为 0.953。这是因为随着试样中 Ni 元素掺杂比例的增大, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 尖晶石结构中 Mn^{3+} 离子

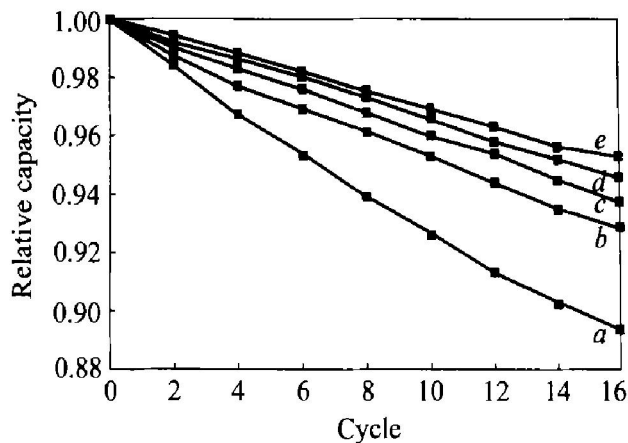


图 4 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 试样在 3.3 ~ 4.5 V 内的循环性能曲线

Fig. 4 Cycle characteristics of

$\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ at 3.3 ~ 4.5 V

$a-x=0$; $b-x=0.05$; $c-x=0.1$;

$d-x=0.2$; $e-x=0.3$.

量随之减少, 有效抑制了试样 Jahn-Teller 效应的发生。其次在 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 尖晶石结构中, Ni—O 键的键能大于 Mn—O 键的键能, 提高了尖晶石结构中八面体 $[\text{MnO}_6]$ 的稳定性^[12]; 同时由于 Ni—O 键的键能大于 Mn—O 键的键能, 这就弱化了部分 Li—O 键间的相互作用, 提高了 Li^+ 离子在电极中的化学扩散系数, 这也有利于改善电极的循环性能。此外, 由于 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 试样在 3.3~4.5 V 范围内充放电时, Ni^{2+} 离子不参与电极反应, 仅对尖晶石结构起到支撑作用, 因而在充电末期仍有部分锂离子残存于尖晶石结构中, 这些残存的锂离子也有利于保持晶胞结构的稳定性。

3 结论

1) 采用 Pechini 法在 800 °C 空气中焙烧 6 h 制备的 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 试样 ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$), 经 XRD 检测除 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 以外均为纯净的尖晶石结构。

2) 在 3.3~4.5 V 范围内, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 型尖晶石试样电极的充放电容量随着取代比例 x 的增大而降低; 在 4.5~4.8 V 范围内, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 型尖晶石试样电极充放电容量随取代比例 x 的增大而增大。在 3.3~4.8 V 范围内, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 型尖晶石试样充放电总容量基本不变。

3) 在 3.3~4.5 V 范围内, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 型尖晶石试样电极的首次充放电效率随 Ni 元素取代比例 x 的升高而增大; 试样电极的循环性能随 Ni 元

素取代比例 x 的增大而提高。

REFERENCES

- [1] Gummow R J, Kock A, Thackery M M. Improved capacity retention in rechargeable 4V lithium/lithium manganese oxides (spinel) cells [J]. Solid State Ionics, 1994, 69: 59 - 63.
- [2] Liu W, Kowal K, Farrington G C. Electrochemical characteristics of spinel phase LiMn_2O_4 -based cathode materials prepared by the Pechini process [J]. J Electrochem Soc, 1996, 143: 3590 - 3596.
- [3] Thackery M M, Yang S H, Kahaian A J, et al. Structural fatigue in spinel electrodes in highvoltage (4V) Li/ LiMn_2O_4 cells [J]. Electrochem and Solid State Letter, 1998, 1: 7 - 9.
- [4] Chang S H, Ryu K S, Kim K M, et al. Electrochemical properties of cobalt-exchanged spinel lithium manganese oxide [J]. J Power Source, 1999, 84: 134 - 137.
- [5] Robertson A D, Lu S H, Averill W F, et al. M^{3+} -modified LiMn_2O_4 spinel intercalation cathodes I: Admetal effects on morphology and electrochemical performance [J]. J Electrochem Soc, 1997, 144: 3500 - 3505.
- [6] Robertson A D, Lu S H, Averill W F, et al. M^{3+} -modified LiMn_2O_4 spinel intercalation cathodes II: Admetal effects on morphology and electrochemical performance [J]. J Electrochem Soc, 1997, 144: 3505 - 3512.
- [7] Eir Eli Y, Lu S H, Rzeznik J M A, et al. $\text{LiCu}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ spinel ($0.1 \leq x \leq 0.5$): a new class of cathode materials for Li batteries [J]. J Electrochem Soc, 1998, 145: 3383 - 3386.
- [8] Hayashi N, Ikuta H, Wakihara M. Cathode of $\text{LiMg}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ - σ spinel phases for lithium secondary batteries [J]. J Electrochem Soc, 1999, 146: 1351 - 1354.
- [9] Amine K, Tukamoto H, Yasuda H, et al. Preparation and electrochemical investigation of $\text{LiMe}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($\text{Me} = \text{Ni, Fe and } x = 0.5, 1$) cathode material for secondary lithium batteries [J]. J Power Sources, 1997, 68: 604 - 608.
- [10] Amine K, Tukamoto H, Yasuda H, et al. A new three-volt. Spinel $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ for secondary lithium batteries [J]. J Electrochem Soc, 1996, 143: 1607 - 1613.
- [11] Zhong Q, Bonakdarpour A, Zhang M, et al. Synthesis and electrochemistry of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ [J]. J Electrochem Soc, 1997, 144: 205 - 213.
- [12] Li G, Ikuta H, Uchida T, et al. The spinel phase $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Co, Cr, Ni}$) as the cathode for rechargeable lithium batteries [J]. J Electrochem Soc, 1996, 143: 178 - 183.

Electrochemical properties of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ as positive for lithium ion batteries

XU Ning, LIU Guo-qiang, ZENG Chao-liu, WU Wei-tao

(State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research,
The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) were prepared by Pechini method at 800 °C in air for 6 h. All compounds show a single phase except for $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ based on the XRD. The initial charge and discharge capacity of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ decrease with increase of substituted Ni content in 3.3~4.5 V range; but increase with increase of substituted Ni content in 4.5~4.8 V range. The total first charge and discharge capacity of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ are basically unchanged in 3.3~4.8 V range. The cycle performance is enhanced with increase of substituted Ni content.

Key words: spinel $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$; cathode material; lithium-ion battery

(编辑 袁赛前)