

溶胶-凝胶-自蔓延燃烧法合成 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的性能研究

赵玉超¹ 梁兴华^{1*} 黄美红¹ 吴汉杰¹ 毛 杰²

(1.广西科技大学广西汽车零部件与整车技术重点实验室,柳州 545001;

2.广东省新材料研究所,广州 510006)

摘 要 采用不同组分锂盐和均匀性较好的溶胶-凝胶-自蔓延燃烧合成法,制备 5V 级高电位的镍锰酸锂正极材料,以期满足新能源汽车高能量、高功率动力电池的需求。利用 X 射线衍射仪对该材料的晶体结构进行测定以及物相分析,采用扫描电子显微镜分析样品的显微形貌和微观形态结构,通过能谱仪测定材料的成分,高精度电测仪测试半电池充放电及循环性能,循环伏安法测试材料的电化学性能。结果表明: $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料是尖晶石结构,衍射峰尖锐,结晶程度较好。微观分析表明,产物的微观形态为八面体结构,粒径分布均匀。在室温下首次充放电(0.2C),1.4mol $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的容量达到 127mA·h/g 左右,20 次循环容量保持率为 98%。循环伏安法测试表明样品放电平台在 4.6 和 3.9V。

关键词 镍锰酸锂,溶胶-凝胶-自蔓延法,尖晶石,电化学性能

Study on the property of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ synthesized by sol-gel self-propagating combustion method

Zhao Yuchao¹ Liang Xinghua¹ Huang Meihong¹ Wu Hanjie¹ Mao Jie²

(1.Guangxi Key Laboratory of Auto Parts and Vehicle Technology,Guangxi University of Science & Technology,Liuzhou 545001;2.Institute of New Materials,Guangdong Academy of Sciences,Guangzhou 510006)

Abstract To meet the power battery with high energy and high power of new energy vehicle,the lithium salt with different components and the sol-gel self-propagating combustion synthesis with good uniformity were used, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ anode material with 5V high potential was prepared.Using X-ray diffraction the crystal structure and phase of material were analyzed.The morphology and microstructure of sample were analyzed with scanning electron microscopy (SEM).Through energy dispersive spectrometer (EDS) for the determination of material composition,the electric measuring instrument with high precision for the charge-discharge and cyclic performance of half-cell,and cyclic voltammetry (CV) measurement test for the electrochemical performance of material.The results showed that $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ material was the spinel structure,the diffraction peak was sharp,the crystallization degree was better.Microscopic pictures showed that the microstructure of samples was the octahedral structure,and uniform particle size distribution.At room temperature for the first time charge and discharge (0.2C),the sample L1.4 capacity reached around 127mA·h/g.The capacity retention ratio of 20 cycle's capacity was 98%.The CV test showed that the discharge platform of sample was between 4.6V and 3.9V.

Key words $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$,sol-gel self-propagating method,spinel,electrochemical performance

随着新能源汽车得到国家政策的推重,使得电动汽车对具有高功率、高能量性能的动力电池产生巨大的需求。钴酸锂电池(LiCoO_2)不仅工作放电电压平台比较低,只有 3.7V,而且 Co 资源匮乏造成制作成本增高,且其对环境有污染、安全性能差,

这是 LiCoO_2 电池得不到大力发展的重要原因。磷酸铁锂电池(LiFePO_4)的放电电压平台更低,只有 3.2V。在工业制备中,因设备及工艺技术的原因,易形成单质铁,这会引起电池短路现象发生,造成电池的优质成品率低、一致性差,导致制备成本高。另

基金项目:广西汽车零部件与整车技术重点实验室自主研究课题(15-A-03-01);广西科技大学研究生教育创新计划项目(YCSW2017200);广西汽车零部件与整车技术重点实验室开放课题(2015KFZD02)

作者简介:赵玉超(1991-),男,硕士研究生,主要从事锂离子电池的研究。

联系人:梁兴华(1973-),男,博士,副教授,主要从事汽车新能源及材料的研究。

外,由于自身空间群结构的问题,导致其被局限在较小的紧密堆积空间中,使其扩散时的迁移运动受到极大的阻碍,导致 LiFePO_4 电池的电子电导率和离子电导率都不是很高,材料不能承受太大倍率的电流放电^[1-2]。尖晶石镍锰酸锂是一种高比能量的材料,具有较高的理论容量($146.7\text{mA}\cdot\text{h/g}$)、高电位平台(4.6V)以及优异的循环性能、容量损失率小、制备成本低和环境友好等特点^[3]。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 是具有三维立体结构的锂离子穿梭隧道材料,有助于减缓容量的损耗,降低容量的损失率^[3-4]。 4.6V 以上的高输出电压带来的优势是在组装电池组时,只需较少的单体电池串联就能达到同样大小的输出电压,这样对电池组的控制就会变得更加容易。 LiMn_2O_4 相对较低的电压平台和 Mn^{3+} 的存在使得电池容量损失并发生 Jahn-Teller 效应。相比之下,尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO)被认为是一种具有潜力的正级材料。大量研究在关注其较高的放电平台(4.6V)、内在循环性能和倍率性能^[5],能向外提供稳定数值的容量,具有常温下循环使用稳定性良好等诸多优势^[6]。

本研究采用不同组分锂盐和均匀性较好的溶胶-凝胶-自蔓延燃烧合成法,制备 5V 级高电位的镍锰酸锂正极材料。考察材料晶体的生长发育情况和电化学性能。

1 实验部分

1.1 实验方法

按照 $3:1$ 的质量比将 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)和 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)融入定量的去离子水中,利用磁力搅拌器(90-1 型)进行搅拌,得到混合溶液 A。将 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)融入定量的去离子水中,加入柠檬酸溶液(柠檬酸的物质的量是金属离子总浓度的 1 倍)作为络合剂,然后进行混合,得到混合溶液 B。将溶液 B 缓缓倒入溶液 A 中。在 80°C 水浴下加热搅拌 3h 后,使用氨水调节 $\text{pH}=7$,继续加热搅拌直至溶液变成湿凝胶。其后,将湿凝胶放入真空干燥箱(ZZK 型)中加热到 120°C 进行烘干,得到干凝胶,放入马弗炉中加热到 450°C 焙烧 1h 进行有机分解,研磨得到 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 前驱体。放入双温控区管式炉,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率, 550°C 保温 6h,再升温至 850°C 保温 18h。最终获得正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。

利用同样方法制备含有不同摩尔比 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的样品,分别记为 L0.6 ($0.6\text{mol LiOH}\cdot$

H_2O)、L0.8 ($0.8\text{mol LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$)、L1.0 ($1.0\text{mol LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$)、L1.2 ($1.2\text{mol LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$)和 L1.4 ($1.4\text{mol LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$)。

1.2 半电池的组装

将活性材料、导电炭黑(分析纯)和聚偏氟乙烯(PVDF,分析纯)按质量比 $8:1:1$ 充分混合均匀,倒入适量 *N*-甲基吡咯烷酮中(NMP,分析纯)进行搅拌直至搅拌充分均匀成浆糊状,利用小型涂覆机(ZKTBJ-10 型)将糊状样品涂覆在铝箔上,厚度 $20\mu\text{m}$ 。然后放入真空干燥箱加热到 80°C 进行烘干,采用冲压隔膜机(ZKCG 型)做成正极片,在充满氩气的真空手套箱(ZKX-2 型)进行电池组装,以锂片为负极,所制材料为正极,以聚丙烯微孔膜作为隔膜(Cellgard 2400 型),选用锂离子电池 LiPF_6 电解液[乙烯碳酸酯:碳酸甲乙酯:碳酸二甲酯(EC:DMC:EMC)= $1:1:1$,体积比],加入垫片组装成半电池。图 1 为电池组装示意图。

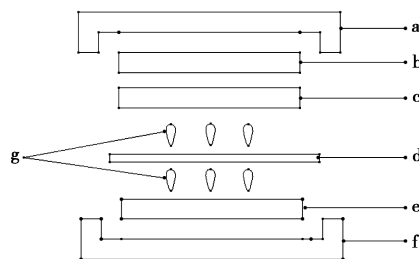


图 1 电池组装示意图

[(a)负极壳;(b)垫片;(c)锂片;(d)隔膜;(e)正极片;
(f)正极壳;(g)电解液]

1.3 表征与测试

试样通过粉末 X 射线衍射仪(XRD, DX-2700 Bruker D8 Advance 型, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射,扫描范围 $10\sim 80^\circ$)和扫描电子显微镜(SEM, SIGMA 型)进行测试,以确定它们的晶体结构和微观形态。

将制备好的半电池在电池测试仪(BTS-3008W 型)上进行恒流充放电测试,在电化学工作站(CHI600E 型)进行循环伏安(CV)测试。

2 结果与讨论

2.1 结构形态分析

2.1.1 XRD 分析

试样的 XRD 谱图如图 2 所示。由图 2(a)可知,3 个样品的衍射峰峰强比、峰形和峰位与 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 标准 PDF 卡片(#80-2162)进行对比,主峰峰型位置吻合度非常高,所有的衍射峰通过标准峰对比可以证明是尖晶石立方结构。但是,对比图 2(a)和(b),6 种样品有所不同,衍射峰强度按照

$\text{L1.0} > \text{L0.8} > \text{L1.2} > \text{L0.6} > \text{L1.4}$ 的顺序逐渐降低,表明 L1.0 的衍射强度要优于其他样品,说明 L1.0 的结晶程度和晶型完整性要优于其他样品。由图还可知,除 L1.0 外,其他样品在 (311)、(400) 和 (440) 晶面指数处的衍射峰底部都出现了宽而弥散的现象,伴随着轻微的 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ 杂质相的特征峰,这与文献[7]结果相印证。经过物相检索分析, $2\theta = 44^\circ$ 处存在的衍射小峰可能是锰氧化物 (Mn_xO_y), $2\theta = 64^\circ$ 处存在的衍射小峰是镍氧化物 (Ni_zO_y) 杂质。这是因为存在 NiO 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{O}$ 、镍氧化物 (Ni_zO_y) 和锰氧化物 (Mn_xO_y) 杂质,造成其电化学性能降低。

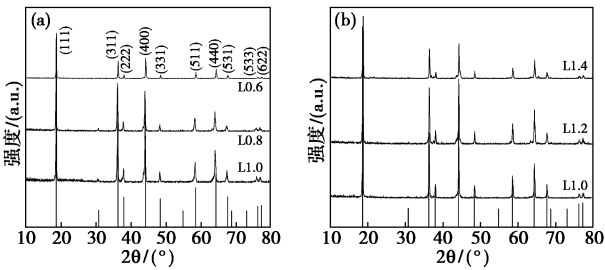


图 2 试样的 XRD 谱图
[(a)L1.0、L0.8 和 L0.6;(b)L1.0、L1.2 和 L1.4]

综上,L1.0 主峰的峰顶保持尖锐、底部没有出现宽化现象,样品的结晶性好、具有良好的对称形状,表明该材料是纯相立方尖晶石结构,没有 NiO 和 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{O}$ 等杂相。

2.1.2 SEM 分析

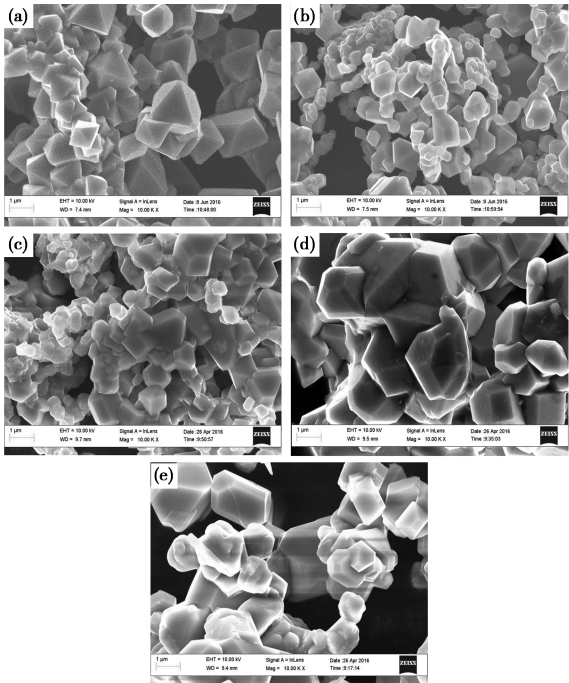


图 3 试样的 SEM 图
[(a)L0.6;(b)L0.8;(c)L1.0;(d)L1.2;(e)L1.4]

图 3 为试样的 SEM 图。由图可知,L1.0 的晶体结构形貌呈现八面体菱形几何形貌,表面光滑平整,棱角分明轮廓清晰,细小的碎颗粒夹杂在颗粒之间,并且在小局部范围内颗粒间出现粘连情况,团聚现象不是特别明显。L1.4 和 L0.6 的形貌结构发生了微小的变化,出现大量的不规则形状结构。而 L1.2 和 L0.8 中都有团聚现象发生,但是其形貌结构都是规则的几何形貌,表面平整光滑,棱角分明,轮廓清晰。由图还可知,锂盐加入量的不同也影响其形貌特征,L1.0 的形貌结构多是规则的八面体立方结构,且均匀性相对良好,但也有少许粘连现象。

2.1.3 能谱(EDS)分析

对样品进行定点定量成分分析,结果如图 4 所示。由图可知,样品含有镍锰氧,不同样品的组分比例不同,但镍与锰的摩尔比基本是 1:3,与 XRD 分

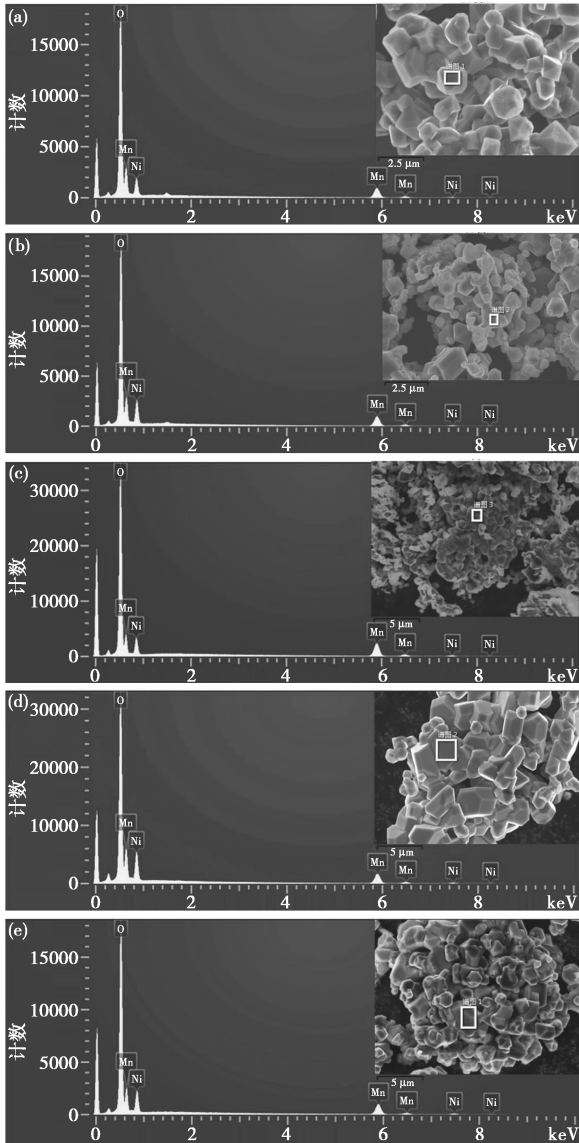


图 4 试样的 EDS 谱图(插图为试样的 SEM 图)
[(a)L0.6;(b)L0.8;(c)L1.0;(d)L1.2;(e)L1.4]

析结果相结合,表明合成的材料为 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ($x=0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4$)。

从上述表征测试结果可以看出, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的形态和粒径分布不同,这将影响其电化学性能,制备过程中材料的 Li 用量对整个材料的性能有很重要的影响。

2.2 充放电性能分析

在室温下进行 0.2C 恒流放电测试,首次放电的比容量和经过 20 次循环后的比容量结果如图 5 所示。由图可知, L1.4 的比容量最高,达到 127mAh/g; L0.8 最差,只有 92mAh/g; L0.6 的比容量为 94mAh/g。经过 20 次循环过后, L1.4 的比容量衰减到 125mAh/g,容量保持率为 98%; L0.6 的比容量衰减到 80mAh/g,容量保持率为 85%。由图 5(a)可知, L1.2 和 L1.4 在 4.7V 左右大约有 90mAh/g 的容量高电位放电平台,这是由于 Ni^{4+} 的电化学还原成 Ni^{3+} 和 Ni^{2+} 序列。此外,一个小放

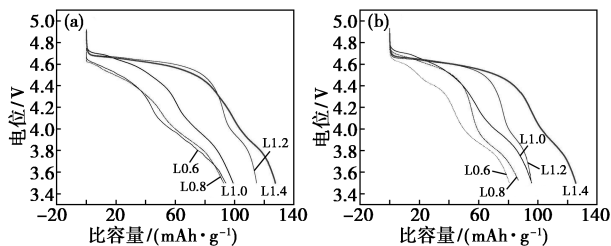


图 5 试样的首次比容量(a)和第 20 次(b)比容量变化曲线图

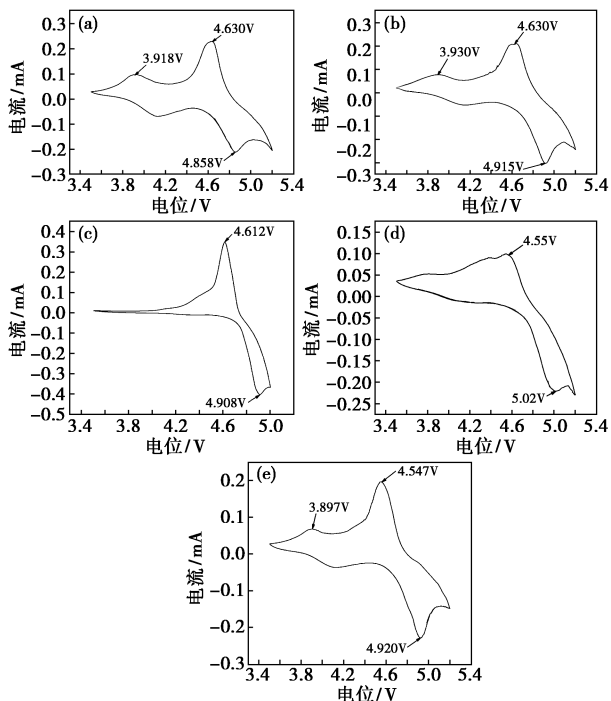


图 6 试样的 CV 曲线图

[(a)L0.6;(b)L0.8;(c)L1.0;(d)L1.2;(e)L1.4]

电平台位于 4V,这是由于 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 氧化还原电对的特征在无序的最低空轨道(LNMO)。其他 3 个样品对应的放电平台不明显,而且循环性能也比较差。

试样的 CV 曲线如图 6 所示,扫描速率为 0.1mV/s,扫描范围为 3.5~5.2V。由图可知,经过充放电过程进行充分激活,占主导地位的氧化还原峰位于 4.6V,这是由于 Ni^{4+} 的电化学还原成 Ni^{3+} 和 Ni^{2+} 序列而产生,与文献[8]相符。此外,另一个轻微氧化还原峰在 3.9V,这源于 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 的氧化还原反应,由于高温煅烧造成氧缺陷,使得形成无序尖晶石 LNMO 中有少量 Mn^{3+} 的存在,所以在 3.9V 有一个很小的放电平台。

3 结论

采用溶胶-凝胶-自蔓延燃烧合成法,制备 5V 级高电位的镍锰酸锂正极材料,不同组分的锂盐对试样的晶体结构、微观形貌和电化学性能都有影响。实验结果表明, L1.4 的粒径分布集中、分散性好,形貌结构为八面立方体结构。同时,电性能测试结果均表明材料具有良好的电化学性能,比容量高达 127mA·h/g,循环性能好,经过 20 次循环,容量保持率 98%。不同组分的锂盐会影响所合成的镍锰酸锂材料的形貌结构及电化学性能,所以后续工作对其制备工艺过程需要优化,以制备出性能更优的材料。

参考文献

- [1] 何则强,熊利芝,梁凯,等. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Ag}$ 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.
- [2] 代冬梅.前驱体的处理对锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 电性能的影响[D].新乡:河南师范大学,2010.
- [3] 庞佩佩,唐致远,袁秀兰.5V $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料掺杂改性研究[J].电池工业,2010,15(3):160-164.
- [4] Fridman K, Sharabi R, Elazari R, et al. A new advanced lithium ion battery: combination of high performance amorphous columnar silicon thinfilm anode, 5V $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel cathode and fluoroethylene carbonate-based electrolyte solution[J]. Electrochemistry Communications, 2013, 33: 31-34.
- [5] 伊廷锋,胡信国,霍慧彬,等.5V 锂离子电池尖晶石正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的研究评述[J].稀有金属材料与工程,2006,35(9):1350-1353.
- [6] Li X F, Xu Y L, Wang C L, et al. Novel approach to preparation of LiMn_2O_4 core/ $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ shell composite[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(11):5651-5655.
- [7] Sha O, Wang S L, Qiao Z, et al. Synthesis of spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode material with excellent cycle stability using urea-based sol-gel method[J]. Materials Letters, 2012, 89(15):251-253.
- [8] Yi C, Huang S Z, She F S, et al. Facile synthesis of well-shaped spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ nanoparticles as cathode materials for lithium ion batteries[J]. RSC Advances, 2016, 6(4): 2785-2792.

收稿日期:2016-10-09