

共沉淀法合成 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的工艺 及其形貌控制研究

陈占军 田修营 钟洪彬 彭红霞 邓联平 胡传跃* 文 瑾 彭秧锡

(湖南人文科技学院精细陶瓷与粉体材料湖南省重点实验室材料与环境工程学院,娄底 417000)

摘 要 对共沉淀法合成 $(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})(\text{OH})_4$ 前驱体的主要工艺参数展开了详细讨论,结果表明:当 $\text{pH}=10$ 和螯合剂浓度为 1mol/L 时,其前驱体颗粒表现为球形且具有最高的密度;对终产物 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料的物化性能和电化学性能进行了测试分析,扫描电镜和 X 射线衍射表征结果表明:其由直径为 $2\sim 3\mu\text{m}$ 、不规则形状的一次颗粒堆积成二次颗粒,产物不含有 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ 或 NiO_x 等不纯物;该样品具有较好的倍率和优秀的循环性能,可能归结于终产物具有较高的纯度,不含有杂相。

关键词 尖晶石, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, 共沉淀法, 正极材料

Study on process and morphology control of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ material synthesized with coprecipitation

Chen Zhanjun Tian Xiuying Zhong Hongbin Peng Hongxia Deng Lianping
Hu Chuanyue Wen Jin Peng Yangxi

(Hunan Provincial Key Laboratory of Fine Ceramics and Powder Materials, School of Materials and Environmental Engineering, Hunan University of Humanities, Science and Technology, Loudi 417000)

Abstract $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ material was synthesized with coprecipitation method. Single-factor experiment method, in conjunction with SEM and Tap density test were utilized to study the influence of various factors, including pH and the concentration of chelating agent on the morphology of precursor $(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})(\text{OH})_4$. The results showed that the optimized condition for $(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})(\text{OH})_4$ precursor may be summarized as: $\text{pH}=10$ and the concentration of $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ was equal to 1mol/L . Additionally, the physic-chemistry properties and electrochemical performances of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ obtained from the precursor with the highest density were also measured by SEM, XRD and electrochemical test. The result showed that: (1) $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ was maintained the morphology in its precursor and composed of primary particle with the diameter of $2\sim 3\mu\text{m}$; (2) the final product had a pure phase without any impurities such as $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ or NiO_x ; (3) $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ displayed excellent rate and cycling performance, which can be attributed to its high purity.

Key words spinel, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, co-precipitation method, anode

在新型锂离子电池正极材料中, $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}$) 能够在 5V 左右进行放电, 已受到越来越多的关注^[1-2]。其中, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料中的 Mn 元素价态几乎等于 $+4$, 可避免类似 LiMn_2O_4 一样的 Jahn-Teller 效应。因此, 被认为是一种未来最具潜力的锂电池正极材料。一般来说, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料都是采用传统固相法合成。

但该方法存在一致性较差、颗粒生长不可控和团聚结块等缺陷。共沉淀法的操作较简单, 并且前驱体沉淀是在液相中均一地、同时沉淀结晶, 具有较好的一致性。事实上, 共沉淀方法被广泛应用于生产三元或二元等层状电极材料^[3-4]。但是, 也有文献指出^[5]: 在共沉淀合成高镍含量的化合物时, 容易混入一些如 NiO 和 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ 等有害的杂相。因此, 为

基金项目: 国家自然科学基金(51602101); 湖南省自然科学基金(2016JJ4044); 湖南省科技计划项目(2016TP1028)

作者简介: 陈占军(1982-), 男, 博士研究生, 讲师, 主要研究方向为锂离子电池材料。

联系人: 胡传跃, 教授。

了合成形貌一致、纯相的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料,本研究将详细讨论共沉淀法合成 $(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})(\text{OH})_4$ 前驱体时主要合成参数对其形貌的影响,同时,对终产物 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料进行电化学性能表征。

1 实验部分

1.1 材料合成

前驱体 $(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})(\text{OH})_4$ 的合成路线如下:先配制总金属离子浓度为 2.0mol/L 的 NiSO_4 和 MnSO_4 混合溶液,其中, Ni^{2+} 和 Mn^{2+} 的摩尔比为 $1:3$ 。接着将其泵入一个 30L 惰性气体保护的自制反应容器中,并在 1000r/min 的速度下搅拌。同时,将 2.0mol/L 的 NaOH 溶液和一定浓度的 NH_4OH 溶液分别以一定的速度泵入上述容器中。小心控制反应容器中的金属离子浓度、 pH 以及泵入速率等参数。在 55°C 下,持续加料反应 12h 后,停止加料,并继续搅拌 10h 。接着将沉淀过滤,洗涤,干燥即得到 $(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})(\text{OH})_4$ 前驱体。

在合成过程中, pH 和氨水离子浓度等参数都对合成均一球型状的 $(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})(\text{OH})_4$ 前驱体非常重要。在本研究中,采用单因子分析法进行实验设计:首先固定 NH_4OH 浓度为 0.75mol/L ,考察 $\text{pH}=10$ 、 10.5 和 11 时对前驱体的形貌影响,样品分别记为 C1、C2 和 C3;其次,控制 $\text{pH}=10$, NH_4OH 浓度分别为 0.5 、 0.75 和 1.0mol/L ,对应的样品记为 C4、C5 和 C6。

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 电极材料制备方法:将上述合成的 $(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})(\text{OH})_4$ 前驱体和化学计量比的 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 进行充分混合,接着置于马弗炉中,空气气氛下, 450°C 烧结 5h ,继续升高温度到 900°C 烧结 10h ,自然冷却后即得到最终产物。

1.2 材料表征

采用 X 射线衍射仪 (XRD, Bruker D8 型) 对试样结构进行测试, $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54056\text{\AA}$), 扫描范围为 $10\sim 80^\circ$, 步长为 $0.02^\circ/\text{s}$; 采用扫描电子显微镜 (SEM, Philip-XL30 型) 对试样形貌进行测试。

1.3 电化学性能测试

将活性物质 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料、粘结剂聚偏氟乙烯 (PVDF) 和导电剂导电炭黑 (AB) 按质量比 $8:1:1$ 进行混合,其后加入适量的 N -甲基吡咯烷酮 (NMP) 溶剂,充分搅拌均匀,制得均一的、粘稠的浆料。接着将此浆料均匀地涂布于铝箔上,烘干得到待用的电极极片。

电池组装工艺:将待用极片裁剪成圆片后移入

惰性气体保护的手套箱中,箱中 O_2 和 H_2O 控制在 1×10^{-6} 以下,采用金属锂片作为负极,电解液为 1mol/L LiPF_6 溶于按体积比碳酸乙烯酯:碳酸二甲酯 $=3:7$ 的混合有机溶剂中,隔膜采用 Celgard 2320 型,待用电极为正极进行组装成电池。电化学性能测试是在电池测试仪 (CT2001A 型,武汉蓝电有限公司) 上进行,测试电压范围为 $4.9\sim 3.5\text{V}$ 。进行倍率测试时,充电电流稳定在 1C (147mA/g),放电电流 $1\sim 10\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 各因素对前驱体性能的影响

2.1.1 pH 对前驱体性能的影响

为了合成形貌均一和高振实密度的前驱体,控制反应体系的 pH 至关重要。在含 Mn 的氢氧化物中,如果 pH 过高, Mn 的氢氧化物将不会被沉淀^[6]。在共沉淀过程中,过量的碱以及有 O_2 存在时也会导致生成其他类型的锰氧化合物。 pH 、温度和气氛的选择对合成均一形貌的球型沉淀物具有重要影响。因此,参考已有文献^[7],在选择讨论在 $\text{pH}=10\sim 11$ 范围内其对沉淀物形貌的影响规律。

在不同 pH 下合成的前驱体 $(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})(\text{OH})_4$ 的 SEM 图如图 1 所示。由图可知,随着 pH 的升高,粉体的二次颗粒尺寸逐渐变小。当 $\text{pH}=10.0$ 时,由纳米薄片构成的球型二次颗粒大小在 $3\sim 4\mu\text{m}$ 之间,但颗粒内部较松散,有很多空隙,不密实,振实密度为 1.68g/cm^3 。当 $\text{pH}=10.5$ 时,二次颗粒的形状为类球形状,球型度比 $\text{pH}=10.0$ 时的

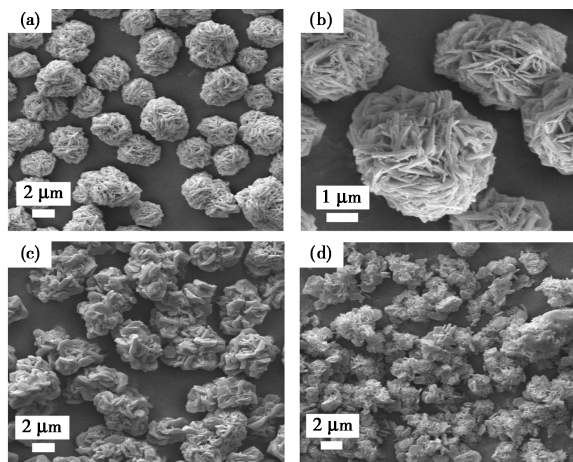


图 1 不同 pH 下合成的前驱体 $(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})(\text{OH})_4$ 的 SEM 图
[(a) C1, $\text{pH}=10.0$; (b) 样品 C1 的放大图;
(c) C2, $\text{pH}=10.5$; (d) C3, $\text{pH}=11.0$]

样品要差。而 $\text{pH}=11$ 时,二次颗粒几乎消失了,晶体形貌表现为一些纳米薄片状的一次粒子杂乱无章地分布,相应的振实密度也逐渐降低。因此,当 $\text{pH}=10$ 时,有利于获得较好的球形度的二次颗粒和较高振实密度的粉体材料。

2.1.2 NH_4OH 浓度对前驱体性能的影响

当酸和碱溶液相混合后,通常会发生沉淀反应。在双金属氢氧化物沉淀中,如果不加螯合剂, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 化合物会单独沉淀出来。因此,螯合剂的主要作用就是使其以一种均一的单相金属氢氧化物沉淀出来,而不是以单独相分开沉淀。在这里,基于上述对 pH 的讨论结果,固定 $\text{pH}=10$,考察不同 NH_4OH 浓度对产物的颗粒大小、形貌和振实密度等的影响。图 2 为样品 C4—C6 的 SEM 图。由图可知, NH_4^+ 浓度对前驱体 $(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})(\text{OH})_4$ 的颗粒形貌、大小和分布都有很大影响。C4 是由大量的一次粒子(纳米片)疏松堆积成类球形二次颗粒,但其颗粒大小非常不均匀。当 NH_4^+ 浓度增加到 0.75mol/L 时,样品形貌表现为均一的球型颗粒,类似 C4 中的纳米一次粒子已经不存在了,其粒度分布也变得更加狭窄。接着,当 NH_4^+ 浓度增加到 1.0mol/L 时[图 2(c—d)],成球趋势更加明显,样品的球形度也比 C4 和 C5 高。而且,大部分二次颗粒都是由完整的扁平四方块晶体构成,二次颗粒大小也增大到 $10\mu\text{m}$ 左右,并且粒度分布也变得更加狭窄。振实密度测试结果也表明 C6 具有最高的振实密度,其值达到了 $1.78\text{g}/\text{cm}^3$ 左右。因此, NH_4OH 的螯合作用将有利于合成粒

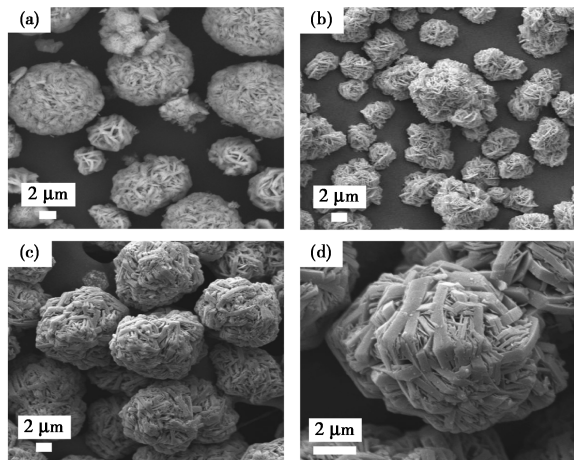


图 2 在不同 NH_4OH 浓度下合成的前驱体 $(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})(\text{OH})_4$ 的 SEM 图

[(a) C4, 0.50mol/L ; (b) C5, 0.75mol/L ;
(c) C6, 1mol/L ; (d) 样品 C6 的放大图]

度分布狭窄、球形度较高的 $(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})(\text{OH})_4$ 前驱体,进而有利于获得较高振实密度的粉体材料。

2.2 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的性能分析

2.2.1 SEM 和 XRD 分析

图 3(a)为 C6 所制 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的 SEM 图。由图可知,与前驱体 C6 相比, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的形貌变化较大,主要表现在二次粒子中的一次粒子形貌由规则的片状结构转变为不规则的颗粒,这可能是由于在高温烧结条件下,晶粒生长长大所致。

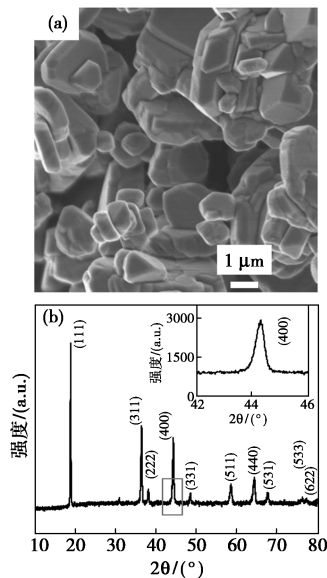


图 3 C6 所制 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的 SEM 图(a)和 XRD 谱图(b)(图 b 右上角插图为局部放大图)

图 3(b)为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的 XRD 谱图。由图可知,其表现为一种典型的尖晶石型结构的 XRD 谱图, JCPDS 卡片号为 80-2162。通常情况下,原料经过 800°C 以上高温烧结后,在 $2\theta=44^\circ$ 处往往会出现一个很小的杂峰,该杂峰属于不纯物 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ 或 NiO_x [8],有研究显示,这种不纯物会严重恶化该电极材料的循环性能。而图 3(b)中的插图显示,在 $2\theta=44^\circ$ 左右,终产物 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的 XRD 谱图中几乎没有观察到不纯物 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ 或 NiO_x 杂峰,这意味着该电极材料可能具有较优秀的循环性能。

2.2.2 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的电化学性能分析

图 4 为 C6 所制 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的电化学性能图。由图 4(a)可知,在 1C 放电电流下,其比容量稳定在 121mAh/g 左右;随着电流密度的增加,其值逐渐降低;但 10C 时,还能保持在 72mAh/g 左右,容量保持率为 59.5% 左右,表现出较好的倍率性能。此外,当经过倍率测试后又恢复到 1C 充放电

时,其容量也同样可恢复到初始水平,这也说明该电极材料结构具有较强的抗大电流充放电能力。由图 4(b)可知,该电极材料在常温下经过 200 次循环后,其容量保持率还能保持在 97.93%,表现出良好的循环性能。该结论也和 XRD 分析所预料的结果相吻合,这可能要归结于终产物 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 具有较高的纯度,不含有会严重恶化其循环性能的不纯物 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ 或 NiO_x 。

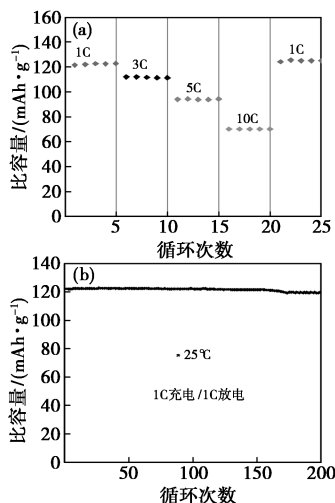


图 4 C6 所制 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的电化学性能图
[(a)倍率性能;(b)常温循环性能]

3 结论

(1)前驱体合成参数优化结果表明:当 $\text{pH}=10$ 和螯合剂 NH_4^+ 浓度为 1mol/L 时,其前驱体颗粒表现为球形且具有较高的密度。

(2)终产物 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的物化性能表征表明:与相应的前驱体形貌相比,终产物的形貌变化较大,主要表现在二次粒子中的一次粒子形貌由规则

的片状结构转变为不规则的颗粒,这可能是由于在高温烧结条件下,晶粒生长长大所致。XRD 分析表明其终产物为纯相,不含有害物 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ 或 NiO_x 。

(3)对终产物进行电化学性能测试,结果显示:在 1C 电流下的放电容量稳定在 121mAh/g 左右, 10C 时,容量保持率为 59.5% 左右,经过 200 次循环后,其容量衰减较小,表现出良好的倍率和循环性能,该结果可能归结于终产物具有较高的纯度,不含有杂相。

参考文献

- [1] 钟新仙,胡思江,王红强,等.镍铬复合掺杂尖晶石锰酸锂的合成与性能研究[J].化工新型材料,2009,37(10):54-56.
- [2] Shi S Q, Ouyang C Y, Wang D S, et al. The effect of cation doping on spinel LiMn_2O_4 : a first-principles investigation[J]. Solid State Communications, 2003, 126(9): 531-534.
- [3] 李军,刘建军,李少芳,等.锂离子电池三元正极材料镍钴铝酸锂的研究进展[J].化工新型材料,2016,44(6):49-51.
- [4] 刘永光,朱靖,王岭.锂离子电池三元复合阴极材料研究进展[J].化工新型材料,2012,40(2):35-37.
- [5] Amine K, Tukamoto H, Yasuda H, et al. A new three-volt spinel $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ for secondary lithium batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1996, 143(5): 1607-1613.
- [6] Nichols Jr A R, Walton J H. The autoxidation of manganous hydroxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1942, 64(8): 1866-1870.
- [7] Chang Z R, Dai D M, Tang H W, et al. Effects of precursor treatment with reductant or oxidant on the structure and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(19): 5506-5510.
- [8] Shaju K M, Bruce P G. Nano- $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel: a high power electrode for Li-ion batteries[J]. Dalton Transactions, 2008(40): 5471-5475.

收稿日期:2016-10-09

修稿日期:2016-12-07

(上接第 146 页)

- [4] 邹燕,纪彬彬,温变英.滑石粉、碳酸钙填充聚丙烯复合材料等温结晶行为的研究[J].中国塑料,2010,24(2):26-29.
- [5] 孙强.聚丙烯/无机粉体/异形纤维复合材料的制备[J].中国塑料,2012,26(4):54-60.
- [6] 张周达,陈雪梅,董源,等.纳米碳酸钙-粉末橡胶复合粒子增强增韧聚氯乙烯[J].复合材料学报,2012,29(6):19-25.
- [7] 周朋朋,栾英豪,马新胜.纳米碳酸钙表面改性剂的合成及其应用于 PVC 的研究[J].塑料工业,2013,41(9):39-43.
- [8] 郎萌萌,焦运红,谢吉星,等.仿生合成碳酸钙的制备及其在 PVC 中的应用[J].塑料科技,2010,38(10):77-80.
- [9] Abd A. Studying the mechanical and electrical properties of epoxy with PVC and calcium carbonate filler[J]. International Journal of Engineering and Technology, 2014, 3(4): 545-553.
- [10] Jiao Y H, Peng F, Xu J Z, et al. Biomimetic synthesis of zinc

hydroxystannate-coated calcium carbonate and its application in PVC[J]. Chemical Engineer, 201, 25(5): 5-8.

- [11] 蔡楚江,吴芸,沈志刚.重质碳酸钙颗粒气流粉碎与表面改性的一体化处理[J].中国粉体技术,2012,18(1):18-21.
- [12] 盖国胜.微纳米颗粒复合与功能化设计[M].北京:清华大学出版社,2008:156-161.
- [13] 刘银,吴燕.纳米包覆重质碳酸钙用作造纸填料的研究[J].中国造纸,2013,32(2):16-21.
- [14] 崔爱莉,王亭杰,金涌,等.二氧化钛表面包覆氧化硅纳米膜的热力学研究[J].高等学校化学学报,2001,22(9):1543-1545.
- [15] 吴德海,任家烈,陈森灿.近代材料加工原理[M].北京:清华大学出版社,1997,24-89.
- [16] 潘金生.材料学基础[M].北京:清华大学出版社,1998,12-128.

收稿日期:2016-11-22

修稿日期:2017-11-27