

尖晶石型锰酸锂掺镍研究进展

李 峰, 赵铭姝, 宋晓平

(西安交通大学材料物理系, 陕西 西安 710049)

摘要:对尖晶石型 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, 尤其是 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的研究进展进行了综述。以溶胶-凝胶法、超声波溅射法、熔盐烧结法和湿化学法等制得的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, 具有较高的放电容量 ($> 130 \text{ mAh/g}$) 和较好的循环性能 (50 次循环后, 容量保持率 $\geq 95\%$)。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 尖晶石型 LiMn_2O_4 ; Ni 掺杂

中图分类号: TM912.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-1579(2006)01-0080-02

Research progress in Ni-doped spinel LiMn_2O_4

LI Feng, ZHAO Ming-shu, SONG Xiao-ping

(Department of Material Physics, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, Shaanxi 710049, China)

Abstract: Research progress in spinel $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, especially $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ was reviewed. The $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ synthesized by sol-gel method, ultrasonic spray pyrolysis method, molten salt synthesis method and chemical wet method had high discharge capacity (more than 130 mAh/g) and good cycle performance (cycle retention rate was $\geq 95\%$ after 50 cycles).

Key words: Li-ion battery; cathode material; spinel LiMn_2O_4 ; Ni doping

嵌锂氧化物 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 LiCoO_2 和 LiNiO_2 作为锂离子电池的正极材料, 已得到广泛的研究^[1]。尖晶石型 LiMn_2O_4 及其派生氧化物由于成本低廉、原材料丰富、比能量高及污染小等优点, 被认为是具有应用前景的正极材料^[2-3]。

尖晶石型 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 主要表现出 4 V ($0 < x < 1$) 平台和 3 V ($1 < x < 2$) 平台。4 V 平台的循环性能优于 3 V 平台, 但长期循环时, 仍然有较大的容量衰减。容量衰减的原因^[4]主要有: ① Mn 的溶解。一般认为由于正极表面的 Mn^{3+} 发生歧化反应生成的 Mn^{2+} 溶于电解液, 在负极上被还原, 并沉积在负极表面, 导致电极阻抗增大; 同时, 循环过程中可脱嵌锂离子的数量减少。② 电解液的分解。一方面是 LiPF_6 与痕量水反应生成的 HF 酸, 加速 Mn 的溶解; 另一方面是电解液溶剂在循环过程中的氧化。③ Jahn-Teller 效应。 Mn^{3+} 将导致围绕它的氧八面体畸变为变形的八面体构型, 同时, 尖晶整体的立方结构逐渐向四方相转变, 而四方相不具备锂离子嵌脱性能, 使正极容量衰减。两相共存时结构不相容, 使得电极材料颗粒间接触不良, 使锂离子的扩散能力和电极的导电性下降, 导致容量衰减。

本文作者简述了低价金属离子掺杂改性的机理, 并且对 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 尤其是 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的研究进展进行了综述。

1 金属离子掺杂改性的机理^[5]

一般认为 Jahn-Teller 效应是导致 LiMn_2O_4 容量衰减的主要原因。在 $\text{Li}[\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{4+}]\text{O}_4$ 中, Mn^{3+} 极易引发 Jahn-Teller 效应, 锰元素的平均化合价为 +3.5, 是 Jahn-Teller 效应是否发生的转折点。通过减少材料结构中的 Mn^{3+} 离子, 可以抑制 Jahn-Teller 效应的发生, 达到部分改善材料性能的目的。+2、+3 等低价金属离子的掺杂, 可以降低 Mn^{3+} 的相对含量, 抑制 Jahn-Teller 效应, 减少 Mn^{3+} 歧化溶解的可能性。M—O 键的键能 (M = Co, Cr 和 Ni 等) 较 Mn—O 键大, 使尖晶石结构更加稳定的同时, 弱化了部分 Li—O 键的相互作用, 提高了锂离子在电极中的化学扩散系数, 循环性能得到改善。

2 镍元素掺杂进展

2.1 溶胶-凝胶法

Y. K. Sun 等^[6]将溶胶前驱体在空气中、300 ~ 800 °C 下灼烧 10 h, 得到 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 。在 3.4 ~ 4.3 V 的首次放电容量达到 126 mAh/g, 100 次循环后, 放电容量仍有 120 mAh/g。

X. L. Wu 等^[7]将制得的前驱体在空气中、850 °C 下灼烧 12 h, 并在 600 °C 下退火处理 24 h, 制得的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 尖晶

作者简介:

李 峰(1980-), 男, 陕西人, 西安交通大学材料物理系硕士生, 研究方向: 材料物理与化学;

赵铭姝(1973-), 女, 辽宁人, 西安交通大学材料物理系副教授, 研究方向: 材料物理与化学, 本文联系人;

宋晓平(1955-), 男, 山西人, 西安交通大学材料物理系教授, 博士生导师, 研究方向: 材料物理与化学。

石晶粒规整,粒度在 $0.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 之间;在 4.66 V 平台获得了 113 mAh/g 的首次放电容量,总共得到 127 mAh/g 的首次放电容量,在 60 次循环后,放电容量仍保持在 124 mAh/g 。

B. J. Hwang 等^[8]将溶胶前驱体在空气中、 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 下预热 4 h 后,研磨压块,于氧气气氛中、 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 下灼烧 10 h,得到 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ 。0.3 C 恒流充放电,首次放电容量为 105 mAh/g ,接近理论值 107 mAh/g ;40 次循环后,放电容量为 101 mAh/g ;其后以 1.0 C 充放电,80 次循环后,放电容量为 91 mAh/g 。

J. H. Lee 等^[9]将凝胶前驱体粉碎研磨后,在空气中、 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 下灼烧 8 h,得到 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 。在 $3.60 \sim 4.35 \text{ V}$ 充放电,首次放电容量达 133 mAh/g ,100 次循环后,容量只损失了 2%。

2.2 乳胶干燥法

S. T. Myung 等^[10]将乳胶前驱体在不同灼烧温度制度下处理,可得到 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。在 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 下灼烧 24 h 所得的产物为 50 nm 的均匀颗粒,在 $3.0 \sim 4.9 \text{ V}$ 充放电,首次放电容量可达 111 mAh/g ,50 次循环后,放电容量维持在 100 mAh/g 。

2.3 固相烧结法

Y. Shin 等^[11]将 $\text{Li}_{0.515}\text{Mn}_{0.985}\text{O}_2$ 、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 在空气中、 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 下灼烧 24 h,制得 $\text{LiMn}_{2-y-z}\text{Li}_y\text{Ni}_z\text{O}_4$ 。产物颗粒的尺寸为 $5 \sim 10 \mu\text{m}$,一次颗粒的大小约为 $0.5 \mu\text{m}$ 。 $\text{LiMn}_{1.91}\text{Li}_{0.04}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_4$ 的首次放电容量为 112 mAh/g ,50 次循环后,放电容量仍维持在 110 mAh/g 。

K. Ariyoshi 等^[12]先将粉料压片,在空气中、 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 下灼烧 12 h,再在空气中、 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 下灼烧 48 h,得到 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。在 $3.0 \sim 4.9 \text{ V}$ 充放电,获得近 140 mAh/g 的放电容量,同时,产物具有较好的倍率性能。

2.4 熔盐烧结法

J. H. Kim 等^[13]以 LiOH 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 $\gamma\text{-MnOOH}$ 为原料, LiCl 为附加锂盐,在不同熔盐比例、气氛和温度下灼烧 3 h,制得产物 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。隔绝空气灼烧的试样具有规则的尖晶石衍射峰,在 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 下灼烧 3 h 所得产物具有规整的八面体尖晶石颗粒,大小为 $0.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 。在 $3.5 \sim 5.0 \text{ V}$ 充放电,首次放电容量为 139 mAh/g ,50 次循环后,放电容量仍有 136 mAh/g 。

2.5 超声波溅射高温分解法

S. H. Park 等^[14]利用超声波发生器,将混合雾流注入石英反应器并在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 下保温,再在 $750 \sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 下灼烧 12 h,得到 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。在 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 下灼烧所得产物晶粒完整,八面体棱角清晰可见,颗粒尺寸分别约为 $1 \mu\text{m}$ 和 $3 \mu\text{m}$,首次放电容量均超过 135 mAh/g ,经过 40 次循环后,容量几乎没有衰减。

2.6 湿化学法

G. Q. Liu 等^[15]以硝酸锰、硝酸镍和碳酸氢铵为原料,混合搅拌得到 Ni 和 Mn 的沉淀,清洗干燥后,在空气中、 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 下灼烧 10 h,再与氢氧化锂混匀,在空气中、 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 下灼烧 15 h,得到纯净的尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。在 $3.5 \sim 5.0 \text{ V}$ 充放电,首次放电容量为 140 mAh/g ,50 次循环后,放电容量为 133 mAh/g ,容量保持率达 95%。

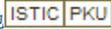
3 结束语

镍元素掺杂的 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 型尖晶石正极材料具有容量高、循环性能好等优点,是有应用前景的锂离子电池正极材料。

制备的尖晶石型 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 在 4.7 V 高电压平台具有放电容量大、循环性能好的优点,有望作为高电压锂离子电池的正极材料。

参考文献:

- [1] LIU Ye-xiang(刘业翔), HU Guo-rong(胡国荣), YU Xiao-yuan(禹筱元). 锂离子电池研究与开发的新进展——第 11 届国际锂离子电池会议述评[J]. Battery Bimonthly(电池), 2002, 32(5): 269 - 273.
- [2] CHEN Li-quan(陈立泉). 锂离子电池正极材料的研究进展[J]. Battery Bimonthly(电池), 2002, 32(S1): 6 - 8.
- [3] WU Chuan(吴川), WU Feng(吴锋), CHEN Shi(陈实), et al. 锂离子电池正极材料研究进展[J]. Battery Bimonthly(电池), 2001, 31(1): 36 - 38.
- [4] CHEN Yan-bin(陈彦彬), LIU Qing-guo(刘庆国). 高温下 LiMn_2O_4 的容量衰减及对策[J]. Battery Bimonthly(电池), 2001, 31(4): 198 - 201.
- [5] CHEN Meng(陈猛), LI Sheng-jun(李胜军). 尖晶 LiMn_2O_4 掺杂改性研究进展[J]. Applied Science and Technology(应用科技), 2004, 31(6): 57 - 59.
- [6] Sun Y K, Kim D W, Choi Y M. Synthesis and characterization of spinel $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ for lithium/polymer battery applications[J]. J Power Sources, 1999, 79(2): 231 - 237.
- [7] Wu X L, Kim S B. Improvement of electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel[J]. J Power Sources, 2002, 109(1): 53 - 57.
- [8] Hwang B J, Santhanam R, Hu S G. Synthesis and characterization of multidoped lithium manganese oxide spinel, $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$, for rechargeable lithium batteries[J]. J Power Sources, 2002, 108(1): 250 - 255.
- [9] Lee J H, Hong J K, Jang D H, et al. Degradation mechanisms in doped spinels of $\text{LiM}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ (M = Li, B, Al, Co, and Ni) for Li secondary batteries[J]. J Power Sources, 2000, 89(1): 7 - 14.
- [10] Myung S T, Komaba S, Kumagai N, et al. Nano-crystalline $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ synthesized by emulsion drying method[J]. Electrochimica Acta, 2002, 47(15): 2 543 - 2 549.
- [11] Shin Y, Manthiram A. Influence of microstructure on the electrochemical performance of $\text{LiMn}_{2-y-z}\text{Li}_y\text{Ni}_z\text{O}_4$ spinel cathodes in rechargeable lithium batteries[J]. J Power Sources, 2004, 126(1 - 2): 169 - 174.
- [12] Ariyoshi K, Yamamoto S, Ohzuku T. Three-volt lithium-ion battery with $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ and the zero-strain insertion material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ [J]. J Power Sources, 2003, 119 - 121: 959 - 963.
- [13] Kim J H, Myung S T, Sun Y K. Molten salt synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel for 5 V class cathode material of Li-ion secondary battery[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(2): 219 - 227.
- [14] Park S H, Oh S W, Myung S T, et al. Effects of synthesis condition on $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ cathode material for prepared by ultrasonic spray pyrolysis method[J]. Solid State Ionics, 2005, 176(5 - 6): 481 - 486.
- [15] Liu G Q, Wang Y J, Qi L, et al. Synthesis and electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel compound[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(9): 1 965 - 1 968.

作者: 李峰, 赵铭姝, 宋晓平, LI Feng, ZHAO Ming-shu, SONG Xiao-ping
作者单位: 西安交通大学材料物理系, 陕西, 西安, 710049
刊名: 电池 
英文刊名: BATTERY BIMONTHLY
年, 卷(期): 2006, 36(1)
被引用次数: 4次

参考文献(15条)

1. Liu G Q;Wang Y J;Qi L [Synthesis and electrochemical performance of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ spinel compound](#) [外文期刊] 2005(09)
2. 刘业翔;胡国荣;禹筱元 [锂离子电池研究与开发的新进展—第11届国际锂离子电池会议述评](#)[期刊论文]-[电池](#) 2002(05)
3. Lee J H;Hong J K;Jang D H [Degradation mechanisms in doped spinels of LiM_{0.05}Mn_{1.95}O₄\(M = Li, B, Al, Co, and Ni\) for Li secondary batteries](#)[外文期刊] 2000(01)
4. Hwang B J;Santhanam R;Hu S G [Synthesis and characterization of multidoped lithium manganese oxide spinel, Li_{1.02}Co_{0.1}Ni_{0.1}Mn_{1.804}, for recharge able lithium batteries](#) 2002(01)
5. Wu X L;Kim S B [Improvement of electrochemical properties of Li Ni_{0.5}Mn_{1.5}O₄ spinel](#) 2002(01)
6. Sun Y K;Kim D W;Choi Y M [Synthesis and characterization of spinel LiMn_{2-x}NixO₄ for lithium/polymer battery applications](#)[外文期刊] 1999(02)
7. 陈猛;李胜军 [尖晶石LiMn₂O₄掺杂改性研究进展](#)[期刊论文]-[应用科技](#) 2004(06)
8. 陈彦彬;刘庆国 [高温下LiMn₂O₄的容量衰减及对策](#)[期刊论文]-[电池](#) 2001(04)
9. 吴川;吴锋;陈实 [锂离子电池正极材料研究进展](#)[期刊论文]-[电池](#) 2001(01)
10. 陈立泉 [锂离子电池正极材料的研究进展](#)[期刊论文]-[电池](#) 2002(z1)
11. Park S H;Oh S W;Myung S T [Effects of synthesis condition on LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O₄ cathode material for prepared by ultrasonic spray pyrolysis method](#)[外文期刊] 2005(5-6)
12. Kim J H;Myung S T;Sun Y K [Molten salt synthesis of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ spinel for 5 V class cathode material of Li-ion secondary battery](#)[外文期刊] 2004(02)
13. Ariyoshi K;Yamamoto S;Ohuzuku T [Three-volt lithium-ion battery with Li\[Ni_{1/2}Mn_{3/2}\]O₄ and the zero-strain insertion material of Li\[Li_{1/3}Ti_{5/3}\]O₄](#)[外文期刊] 2003(119/121)
14. Shin Y;Manthiram A [Influence of microstructure on the electrochemical performance of LiMn_{2-y-z}Li_yNi_zO₄ spinel cathodes in rechargeable lithium batteries](#)[外文期刊] 2004(1-2)
15. Myung S T;Komaba S;Kumagai N [Nano-crystalline LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ synthesized by emulsion drying method](#)[外文期刊] 2002(15)

引证文献(4条)

1. 覃宇夏, 李奇, 熊英, 刘胜 [锂离子电池高倍率放电性能的影响因素](#)[期刊论文]-[电池](#) 2009(3)
2. 孙永明, 何涌 [结晶度对尖晶石LiMn₂O₄循环性能的影响](#)[期刊论文]-[电池](#) 2009(2)
3. 蔡振平 [LiCoO₂改性LiMn₂O₄的制备及性能的研究](#)[期刊论文]-[电池](#) 2007(5)
4. 李永坤, 黄可龙, 刘素琴, 张玲 [尖晶石LiMn₂O₄的低温合成及锂离子嵌脱动力学](#)[期刊论文]-[电池](#) 2007(1)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_dc200601031.aspx