

Ni-Doped $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ as Cathode Material for Lithium-Ion Battery

Jie Wang*, Yingcai Liu, Yan Li

Institute of Material Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao
Email: *512525167@qq.com

Received: Aug. 12th, 2013; revised: Aug. 31st, 2013; accepted: Sep. 6th, 2013

Copyright © 2013 Jie Wang et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: In this work, spinel $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ cathode material for lithium ion battery was prepared by a coprecipitation method, and the material was modified by doping different contents of Ni. The crystal structure was determined from the X-ray diffraction pattern, and the morphology was observed by scanning electron microscopy. The electrochemical properties of the product were studied by galvanostatic charge-discharge measurement. The results showed that $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ displayed better electrochemical property. Its initial discharge specific capacity was $115.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at the room temperature and the specific capacity retention ratio was 85% after 26 cycles at a rate of 0.1 C.

Keywords: Lithium-Ion Cells; Positive-Electrode Material; Spinel LiMn_2O_4 ; Ni Doping; Coprecipitation

Ni 掺杂锂离子电池正极材料 $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ 的改性

王 洁*, 刘英才, 李 艳

中国海洋大学材料科学与工程研究院, 青岛
Email: *512525167@qq.com

收稿日期: 2013 年 8 月 12 日; 修回日期: 2013 年 8 月 31 日; 录用日期: 2013 年 9 月 6 日

摘 要: 本文采用共沉淀法制备了尖晶石型 $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ 作为锂离子电池的正极材料, 通过加入不同含量的镍对材料进行了掺杂改性研究; 用 X 射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)研究了材料的晶体结构和微观形貌, 充放电循环实验对材料的电化学性能进行了测试。结果表明: $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$ 正极材料具有最好的电化学性能, 常温下, 以 0.1 C 充放电首次放电容量及 26 个循环后的容量保持率分别为 $115.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 85%。

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

1. 引言

锂离子电池作为储能材料被用于手机、照相机、手提电脑、电动车及混合动力汽车等领域。近年来, 锰系氧化物锂盐因为其工作电压高, 原材料丰富, 价格便宜, 安全性好, 环境友好等优点, 得到了广泛关注。尖晶石型 LiMn_2O_4 中 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 各占 50%, 具有 Fd3m 对称性的立方晶体晶胞常数 $a = 0.8245 \text{ nm}$,

晶胞体积 $V = 0.5609 \text{ nm}^3$, 理论容量为 $148 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 目前实验容量可达 $120 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ [1], 一直被人们认为是锂离子动力电池理想的正极材料。其三维隧道结构, 可以使锂离子可逆地从尖晶石晶格中脱嵌, 不会引起结构的塌陷。但由于其较低的比容量、使用过程中容量衰减和循环性能差等原因, 使其应用受到了一定的限制[2]。

在合成 LiMn_2O_4 材料过程中通过改变材料的结构

*通讯作者。

能有效地改善其电化学性能。本文前期实验研究表明, 化学计量比 $\text{Li}:\text{Mn}$ 为 1.15:2 时, 富 Li 的尖晶石结构正极材料表现出更高的电化学性能。因此本文采用共沉淀法通过掺杂 Ni 元素和增加 Li 离子的化学计量比, 考察掺杂对其结构和电化学性能的影响, 寻求提高 LiMn_2O_4 的循环性能和减少其容量衰减的有效方法^[3]。

2. 实验

2.1. 正极材料制备

采用化学沉淀法合成 $\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{OH})_2$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)。将醋酸锰和醋酸镍以上述比例溶解于 50 ml 蒸馏水中($2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 把配置好的溶液加入 150 ml 氢氧化钠溶液($1.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)中进行共沉淀反应。反应温度为 30°C , 转速 $1000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 调节 $\text{pH} = (11\sim 12)$, 反应 12 h。抽滤, 用乙醇和蒸馏水清洗三次, 120°C 干燥 10 h。

将氢氧化锂与 $\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{OH})_2$ 按 1.05:1.75 的摩尔比机械混合, 研磨 2 h 后, 用石英管式炉在空气中烧结, 450°C 保温 5 h, 然后在 800°C 保温 10 h 后随炉冷却, 得到最终产物 $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ 。

2.2. 样品表征

利用 D-M88X-射线衍射仪对所得产品的物相进行 XRD 定性分析, 扫描范围控制在 $2\theta = 10\sim 80^\circ$, 扫描速度 $5^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, 加速电压 40 KV 及电流 40 mA 条件下产生衍射用 $\text{CuK}\alpha$ 入射线。

样品表层的形貌通过 Hitachi S-4800 扫描电子显微镜进行分析。

2.3. 电化学性能测试

正极材料、导电碳黑(super p li)和聚偏二氟乙烯(PVDF)按质量比为 80:10:10 均匀混合, 用 N-甲基吡咯烷酮作分散剂制成粘稠浆料, 研磨均匀后将混合物涂在直径为 15.8 mm 的铝箔集流体上, 混合物的质量控制在 2~5 mg 之间, 并于 120°C 下真空干燥 12 h, 以此作为正极片。

以金属锂片为负极, 进口聚丙烯微孔膜(Celgard 2400)为隔膜, 采用 LB-315 型电解液, 在充满氩气的手套箱中组装成 CR2032 型扣式电池。电池在电池测

试仪(Neware Battery Testers)上以充放电倍率为 0.1 C, 0.2 C 和 0.5 C 的倍率进行恒流充放电循环测试, 电压范围为 2.7~4.8 V。

3. 结果与分析

3.1. 物相分析

图 1 为 LiMn_2O_4 和 $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ($x = 0, 0.1$) 的 XRD 图。从图中可以看出, 本实验条件下合成的样品衍射峰与 LiMn_2O_4 标准卡片吻合, 说明试样主相为 LiMn_2O_4 , 均具有立方尖晶石结构。与标准卡片对照, 可以发现 $x = 0$ 时试样的特征峰出现多个峰的重叠, 这是由于一部分锂离子进入 LiMn_2O_4 晶体结构, 占据了锰离子的位置, 一般来讲, 锂离子的过量加入会减小晶胞尺寸, 发生晶格畸变, 发生导致峰位的偏移^[4]。过量锂离子的加入可以提高 Mn^{4+} 的含量, 从而减小 Jahn-Tener 效应, 提高正极材料的稳定型, 减缓锰酸锂容量的衰减^[5]。当在 $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ 样品掺杂镍离子后, 其特征峰发生了微量的右移, 这是由于镍离子替换了锰离子的位置, 因为镍离子的尺寸小于锰离子, 导致晶胞尺寸减小, 晶格发生畸变。同时, 随着镍的加入, 三强衍射峰附近的微小杂峰消失, 说明样品更加纯净, 且其峰型变宽, 说明镍的加入能减小颗粒尺寸, 细化晶粒。

3.2. 形貌分析

图 2 为的未掺杂镍离子和掺杂量分别为 $x = 0.05$

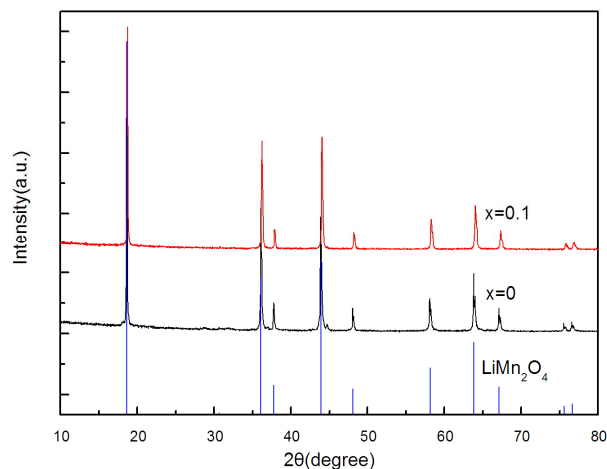


Figure 1. XRD patterns for LiMn_2O_4 and $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ($x = 0, 0.1$)

图 1. LiMn_2O_4 和 $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ ($x = 0, 0.1$) 的 XRD 图谱

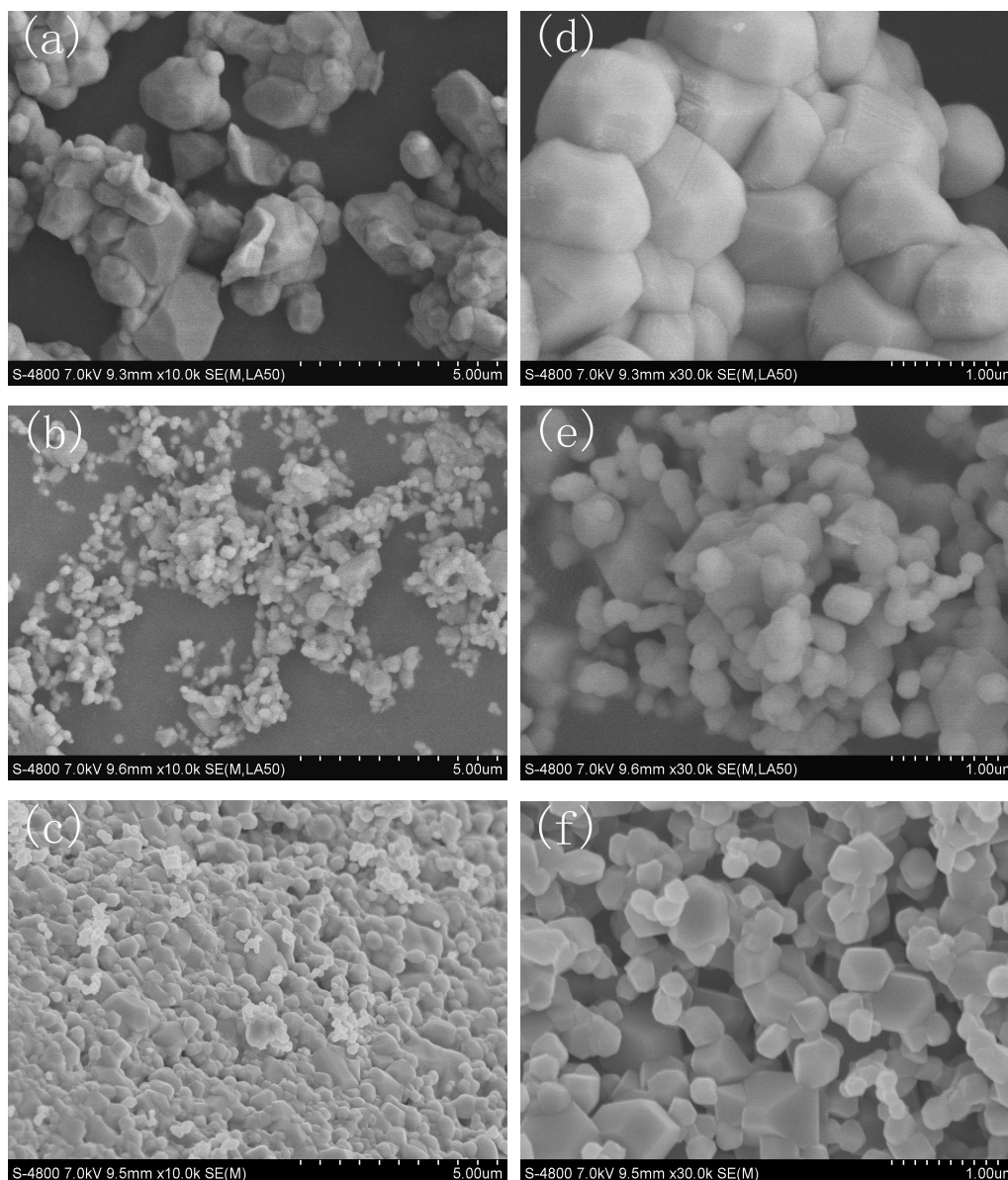


Figure 2. SEM images of $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ $x = (0, 0.05, 0.1)$. (a) and (d) $x = 0$; (b) and (e) $x = 0.05$; (c) and (f) $x = 0.1$
 图 2. $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ $x = (0, 0.05, 0.1)$ 的 SEM 照片, (a)、(d) $x = 0$; (b)、(e) $x = 0.05$; (c)、(f) $x = 0.1$

和 $x = 0.1$ 的锰酸锂材料的 SEM 照片。从图中可以看出, 通过本实验制备的锰酸锂材料都具有高度的结晶颗粒。未掺杂的颗粒尺寸较大, 呈馒头状, 颗粒团聚严重。随着镍离子的添加, 锰酸锂材料的晶体尺寸逐渐降低, 呈较为规则的多面体形, 且粒径分布更加均匀。说明镍离子的掺杂可以细化晶粒, 提高晶体稳定性。晶粒尺寸越小, 晶体与电解液接触的面积越大, 锂离子的扩散路径变短, 活性物质的利用率升高, 从而提高锰酸锂正极材料的大倍率充放电性能^[6]。同时, 对比(e)与(f), 可以发现, 当镍的含量为 0.1 时, 材料

搭连成多孔的结构, 这样在稳固结构的同时, 方便电解液直接进入材料的内部, 与锰酸锂正极材料具有更大的接触面积。

3.3. 电化学性能分析

图 3 为 $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$ 在室温下, 电压范围 2.75~4.5 V, 电流密度为 0.1 C, 0.2 C 和 0.5 C 倍率下的放电曲线。

掺杂后的样品理论容量 C 可根据其相对分子质量 M 由以下公式计算

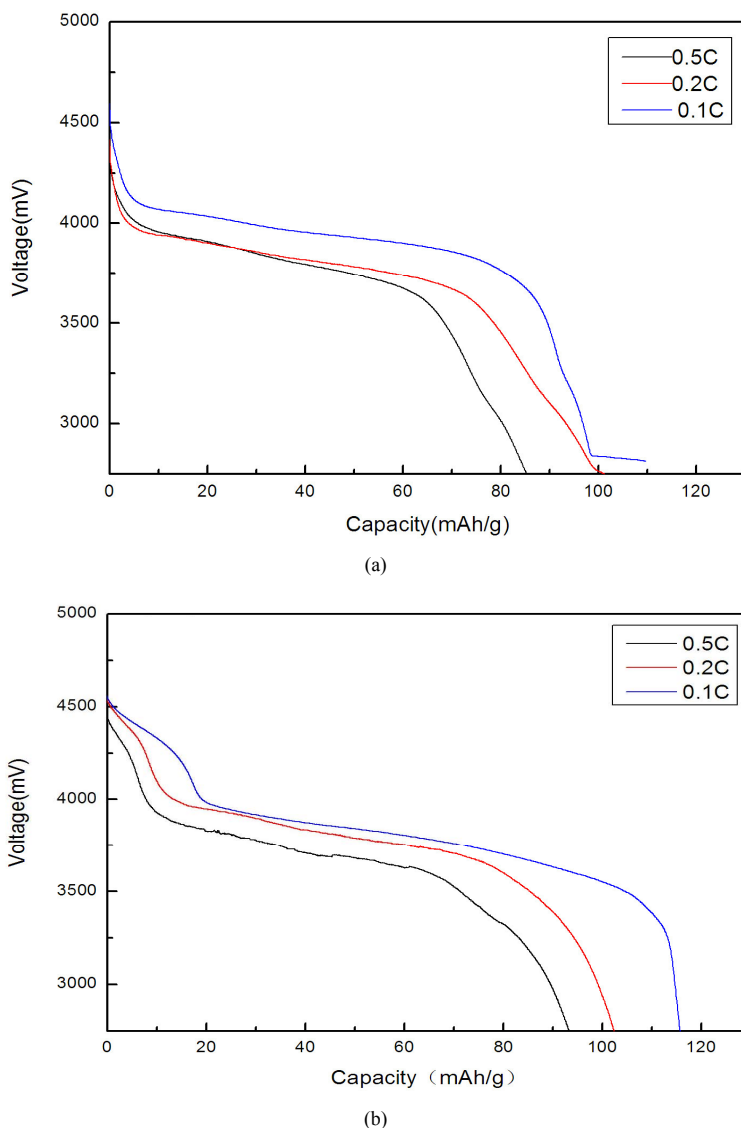


Figure 3. Discharge curves of $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ $x = (0, 0.1)$. (a) $x=0$, (b) $x=0.1$
 图 3. $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ $x = (0, 0.1)$ 的放电曲线。(a) $x=0$, (b) $x=0.1$

$$C = \frac{26.8}{M \times 1000} \quad (1)$$

所以计算可得掺杂后的样品理论容量 C 分别为 $147.36 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $147.06 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。当掺镍量 $x=0$, $x=0.1$ 时, 0.1 C 倍率下对应的首次放电比容量分别为 $109.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $115.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。放电比容量的变化并不明显,这是因为随着镍离子的掺入,镍离子会取代尖晶石晶格中三价锰离子,提高锰元素的平均价态,降低 Jahn-Teller 效应,降低容量的衰减,提高循环性能^[7]。但同时,会导致容量的略微降低,本实验中并没有看出容量衰减原因很可能是锰酸锂活性物质并未完全激活或是实验中存在的正常误差造成的。

随着放电倍率的增加,正极材料的容量逐渐降低,对比上图可以看出,两种样品的放电曲线基本一致,而这也印证了镍离子的掺入并未改变尖晶石的晶型。在放电曲线中,4 V 左右出现的放电平台是 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的氧化还原反应产生的。同时,镍离子的掺入使得高电压放电容量增加,而且放电容量有所提升,这也印证了晶粒尺寸的大小对锰酸锂材料的电化学性能的影响。

图 4 为 $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$ 在室温下,电压范围 2.75 ~ 4.5 V,电流密度为 0.1 C 下循环 26 次的比容量变化图形。从图中可以看出,随着循环次数的增加,锰酸锂材料的放电比容量呈逐渐下降的趋势,经 26 个循

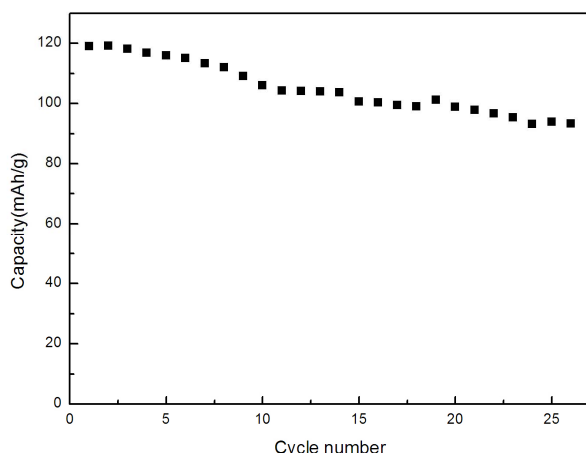


Figure 4. Discharge-cycle curves of $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$
图 4. $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$ 的循环放电曲线

环后,效率保持在 85%。镍离子的加入使得尖晶石晶胞发生收缩,从而提高了充放电过程中晶体结构的稳定性,有效抑制了由于锂离子重复脱嵌引起的晶格缺陷,减少了 Jahn-Teller 效应发生的几率^[8]。当 $x = 0.1$ 时,其循环性能最好。

4. 结论

以醋酸镍、醋酸锰、氢氧化锂为原料采用共沉淀法制备出富锂和掺杂镍的锰酸锂正极材料。所得的样品均为单一的尖晶石结构。镍离子的掺入可以明显的细化晶体颗粒,提高材料颗粒的均一性,减小了锂离子的扩散路径。随着镍离子的加入,材料晶格收缩,

正极材料在充放电过程中更加稳定。其中

$\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_4$ 正极材料具有最好的电化学性能,说明锂离子和镍离子的掺入可以改善锰酸锂的电化学性能。

参考文献 (References)

- [1] H. Xia, K. R. Ragacendranb, J. P. Xie and L. Lu. Ultrafine LiMn_2O_4 /carbon nanotube nanocomposite with excellent rate capability and cycling stability for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2012, 212: 28-34.
- [2] L. J. Xi, H.-E. Wang, Z. G. Lu, S. L. Yang, R. G. Ma, J. Q. Deng and C. Y. Chung. Facile synthesis of porous LiMn_2O_4 spheres as positive electrode for high-power lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2012, 198: 251-257.
- [3] 王玉棉, 邹杰, 侯新刚, 包飞燕. 掺钴对尖晶石型 LiMn_2O_4 正极材料性能影响[J]. 粉末冶金技术, 2010, 28(5): 328-330.
- [4] T. Ohzuku, S. Kitano, M. Iwanaga, H. Matsuno and A. Ueda. Comparative study of $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}]\text{O}_4$ and LT-LiMnO_2 for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 1997, 68: 646-651.
- [5] C. Q. Feng, H. Li, C. F. Zhang, Z. P. Guo, H. M. Wu and J. Tang. Synthesis and electrochemical properties of non-stoichiometric Li-Mn-spinel ($\text{Li}_{1.02}\text{M}_x\text{Mn}_{1.95}\text{O}_{4-y}\text{F}_y$) for lithium ion battery application. *Electrochimica Acta*, 2012, 61: 87-93.
- [6] 崔萍, 贾志杰, 李兰英, 贺婷. 镍掺杂正极材料尖晶石 LiMn_2O_4 的制备及电化学性能[J]. 功能材料, 2011, 42(V): 888-891.
- [7] 贺周初, 庄新娟, 彭爱国. 锂离子电池正极材料尖晶石型锰酸锂的研究发展[J]. 精细化工中间体, 2010, 40(1): 7-11.
- [8] J. L. Wang, Z. H. Li, J. Yang, J. J. Tang, J. J. Yu, W. B. Nie, G. T. Lei and Q. Z. Xiao. Effect of Al-doping on the electrochemical properties of a three-dimensionally porous lithium manganese oxide for lithium-ion batterie. *Electrochimica Acta*, 2012, 75: 115-122.