

DOI: 10.13208/j.electrochem.150325

Artical ID:1006-3471(2015)04-0312-07

Cite this: *J. Electrochem.* 2015, 21(4): 312-318

Http://electrochem.xmu.edu.cn

尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料首周 充放电过程的结构与动力学研究

王 琴¹, 周丽丽¹, 沈重亨¹, 王 琪¹, 黄 令^{1*}, 李君涛², 孙世刚¹

(1. 厦门大学化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005;

2. 厦门大学能源研究院, 福建 厦门 361005)

摘要: 以 NaOH 为沉淀剂, 采用共沉淀法制备尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料, 使用 X-射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)和扫描电镜(SEM)分析材料结构与表面形貌. 结果表明, 该材料属于空间群的无序尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料, 由八面体粒子团聚成 $3 \sim 6 \mu\text{m}$ 的大粒子. 恒电流充放电结果显示, 材料在 0.1C 倍率下首周放电比容量为 $121.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 经过 150 周充放电后, 材料比容量无明显衰减, 其容量保持率为 99%. 用 PITT 和原位 XRD 联用技术研究了充放电过程中材料的结构与锂离子扩散系数之间的关系. PITT 法测得材料中锂离子的扩散系数为 $10^{-10} \sim 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 共沉淀方法; 锂离子扩散系数; 原位 XRD

中图分类号: TM912; O646

文献标识码: A

尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 具有比传统正极材料更高的充放电电压(4.7 V)和三维锂离子脱嵌通道, 同时其倍率性能好、能量密度高和资源丰富, 可用于电动汽车, 已成为锂离子电池新型正极材料的研究热点之一, 受到研究者的广泛关注^[1-2]. 尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 有多种制备方法, 如共沉淀、固相法、溶胶-凝胶法和热水法等^[3-6], 其中共沉淀法可控制反应条件, 使组分在分子或原子级水平反应, 从而制备得到不同形貌、大小、分散性及相纯度的材料^[7], 但该方法的影响因素较多, 需对合成条件进一步优化. 锂离子在材料中的扩散快慢反映材料的倍率特性, 目前, 常见的锂离子扩散系数的测试方法主要有循环伏安法(CV)^[8]、电化学交流阻抗法(EIS)^[9]、恒电位间歇滴定法(PITT)^[10-11]和恒电流间歇滴定法(GITT)^[12]. X-射线衍射技术(XRD)可准确测定材料的晶体结构与物相组成, 电池充放电过程的原位 XRD 技术可实时跟踪材料的结构变化信息. 目前, 原位 XRD 技术已用于尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料的充放电过程研究^[13-14], 但是在采用原位 XRD 技术与多电位阶跃联用同时获得材料的结构、组成与动力学信息方面鲜有报道^[15].

本文通过共沉淀方法制得尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, 使用 XRD、FTIR 和 SEM 分析材料结构与表面形貌; 采用恒电流充放电技术测试其电化学性能; 利用原位 XRD 技术跟踪 PITT 过程中材料的结构变化, 探讨在充放电过程中因相变引起的晶胞参数变化与锂离子扩散系数变化之间的内在关系.

1 实验

1.1 共沉淀法合成

按一定摩尔比称取 $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解于去离子水中, 其中金属离子的总浓度为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 标记为溶液 A. 配制相同浓度的沉淀剂 NaOH 溶液, 加入少量氨水, 标记为溶液 B. 在不断剧烈搅拌下, 将溶液 A 和溶液 B 同时缓慢加入三口瓶中, 通过滴加溶液 B 来控制 pH 值, 在 50°C 水浴及 Ar 气保护条件下进行反应, 并在此条件下陈化 12 h. 而后抽滤, 并用蒸馏水和乙醇洗涤多次, 120°C 下干燥 10 h 得前驱体. 用 EDS 进行前驱物元素含量分析, 计算混锂量. 与过量 5% 的 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合研磨, 450°C 预煅烧处理 6 h, 800°C 煅烧 20 h, 降温至 600°C (控制炉温冷却速率为 1

$^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$),再自然冷却至室温,从而制得尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 产物。

1.2 结构与形貌表征

使用 XRD 衍射仪(Bruker D8 型)原位表征材料的结构和物相:Cu 靶 K_{α} 辐射源 ($\lambda = 0.15406\text{ nm}$),管电流 40 mA,管电压 40 kV,二维面扫探测器(vantec-500 area detecto),扫描角度 $13^{\circ} \sim 70^{\circ}$. 用扫描电镜(Hitachi S4800 型)观察材料形貌,电压 15 kV. 使用红外光谱仪(Nicolet 330 型)测试材料的红外光谱。

1.3 电化学性能测试

将 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、乙炔黑、PVDF 以质量比 8:1:1 与 N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂配置浆体,均匀涂覆于铝箔集流体,并将该电极片于 120°C 下真空干燥 12 h. 以金属锂片作对电极,聚乙烯多孔 Celgard 2400 为隔膜,采用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{DEC}$ 为高压电解液 (2:4:4, by volume) (苏州佛赛新材料),在充满氩气的手套箱中组装成 2025 型扣式电池. 使用电池测试系统(蓝电 CT2001A)室温 0.1C ($1\text{C} = 147\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$) 下恒流测试电极充放电性能,电位区间 $3.5 \sim 4.95\text{ V}$. 使用恒电位/恒电流仪(上海辰华 CHI660D)进行 PITT 测试. PITT 与原位 XRD 联合测试使用的 2025 型扣式电池,在其正极材料处的电池壳上打孔,并贴有 Kapton 膜,使 XRD 射线通过,集流体采用碳基底。

2 结果与讨论

2.1 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的 XRD、FTIR 和 SEM 表征

图 1A 是 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料的 XRD 谱图. 从

图中可以看出,在 $2\theta = 18.8^{\circ}$ 、 36.4° 、 38.1° 、 44.3° 、 48.5° 、 58.7° 、 64.5° 和 67.8° 处分别出现衍射峰,与尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 立方晶系的 $Fd\bar{3}m$ 空间点群结构对应(ICSD NO.01-080-2162). 在传统的尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料制备过程中,当煅烧温度高于 700°C 时, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料易发生歧化反应,导致产物中的氧流失,产生 $\text{Li}_3\text{Ni}_{1-y}\text{O}$ 杂相,在 XRD 谱图上表现为 $2\theta = 37.5^{\circ}$ 、 43.6° 和 63.3° 处有杂相峰^[16-17]. 本文通过控制煅烧冷却条件($1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$),基本消除了 $\text{Li}_3\text{Ni}_{1-y}\text{O}$ 杂相. 由图 1A 可以看出,合成的产物具有立方尖晶石结构,晶化程度较高且无杂相生成。

在 XRD 谱图中,(311)和(400)衍射峰的强度比值 γ 可以反映尖晶石结构骨架 $[\text{Mn}_2]\text{O}_4$ 的结构稳定性,当 γ 的值介于 $0.96 \sim 1.1$ 之间时,材料具有较好的电化学性能^[18-19]. 文中 $\gamma = I(311)/I(400)$ 之值为 1.04,说明制得的尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 产物结构相对稳定。

根据镍离子和锰离子在晶体中是否有序排列,尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 存在两种空间结构,一种属于 $Fd\bar{3}m$ 空间群,是非化学计量比的无序 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4.8}$; 一种属于 $P4_332$ 空间群,是化学计量比的有序 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. 由于镍离子和锰离子是同周期过渡金属元素,两种阳离子的超晶格衍射峰较弱,通过 XRD 谱图很难区分两种空间结构. 而 FTIR 红外光谱是区分这两种空间结构的有效手段^[20],其 M—O 键的特征红外谱峰范围是 $700 \sim 400\text{ cm}^{-1}$. 如图 1B 所示, 624 cm^{-1} 处的谱峰强度远高于 580 cm^{-1} 处的谱峰强度^[21],这是空间群无序

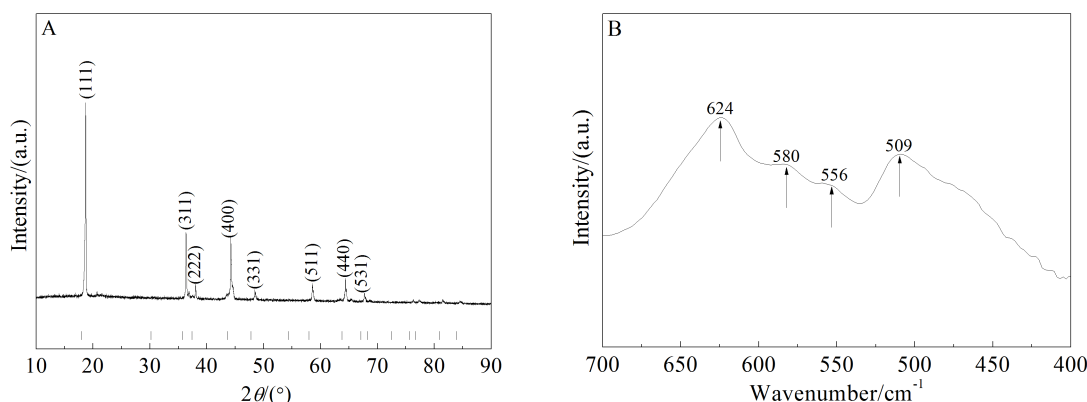


图 1 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的 XRD 谱图(A)和 FTIR 谱图(B)

Fig. 1 XRD pattern (A) and FTIR spectrum (B) of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 结构的特点.

图 2 为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料的 SEM 照片. 可以看出, 该材料主要由八面体一次粒子团聚而成, 结晶性较好, 一次粒子大小主要分布在 $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$, 团聚后的粒子大小约为 $3 \sim 6 \mu\text{m}$.

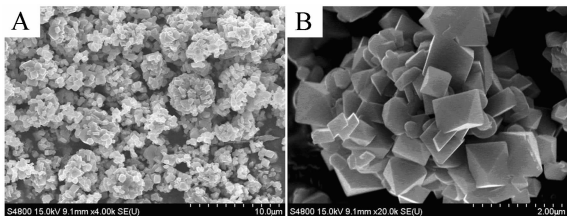


图 2 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料的 SEM 照片 (A、B 为不同放大倍率图)

Fig. 2 SEM images of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (A, B were at different magnifications)

2.2 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的电化学性能

图 3A 是 0.1C 倍率下 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料的充放电曲线. 可以看出, 在 4.0 V 处出现 1 个电压平台, 对应于 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的氧化还原反应, 说明产物中含有少量的 Mn^{3+} , 这提高了材料的电子电导率. 首周放电比容量为 $129.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 其中 4.7 V 左右处的平台提供约 91% 的放电比容量, 4.0 V 处的平台仅提供约 $12 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 少量的比容量, 其首周库仑效率为 85%. 随着循环周数的增加, 放电比容量先缓慢增加, 在第 10 周时达到最大值 $135.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 随后缓慢衰减, 在第 40 周时的放电比容量为 $133.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 这可能是由于电池首周未活化完全. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料在 0.1C 倍率下的循环性能和库仑效率如图 3B 所示, 其首周放电比容量为 $121.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 第二周放电比容量为 $125.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 首周容量衰减主要是由于 SEI 膜的形成和电解液的分解. 在经过 150 周充放电循环后, 材料比容量无明显衰减, 其容量保持率为 99%. 图 3C 是产物在不同倍率下的充放电曲线. 在 0.1C 、 0.5C 、 1C 、 2C 、 5C 和 10C 的充放电倍率下, 材料的放电比容量分别为 124、117、108、105、99 和 $90 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 在大倍率充放电测试后回到 0.1C 倍率下充放电, 材料放电比容量回到 $123 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 说明大倍率充放电未对材料结构产生影响, 所制得的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 结构稳定性较好. 图 3D 是尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料前 3 周的微分容量曲线图, 可以

很好地解释尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 在充放电过程中所发生的氧化还原反应. 从图中可以看出, 在充电过程中, 随着锂离子的脱出, 在 4.71 V 和 4.77 V 处依次出现氧化峰, 其对应的分别是 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ 氧化反应. 在放电过程中两对还原峰则依次出现在 4.70 V 和 4.65 V 处, 与充电过程中两对氧化峰的对称性较好, 说明材料在充放电过程中具有较好的可逆性. 此外, 在 4 V 处, 可以看出有微弱的氧化还原峰, 说明材料中含少量 Mn^{3+} .

2.3 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的锂离子扩散系数与物相结构变化

尖晶石材料因具有三维锂离子脱嵌通道, 有利于充放电过程中锂离子的快速迁移. 通过 XRD 和 FTIR 分析可知, 制得的产物属于 $Fd\bar{3}m$ 空间点群结构, 锂离子占据四面体间隙 $8a$ 位, 镍离子和锰离子随机分布在八面体间隙 $16d$ 位, 在充放电过程中, 锂离子从四面体间隙 $8a$ 位经过空的八面体 $16c$ 位按照 $8a-16c$ 的扩散路径迁移^[22].

PITT 是基于平面电极的一维有限扩散模型, 经过合理的近似和假设, 偏微分求解 Fick 第二定律, 得锂离子扩散系数的计算公式为:

$$D_{\text{Li}^+} = -\frac{d \ln I}{dt} \cdot \frac{4L^2}{\pi^2} \quad (1)$$

I 为阶跃电流, t 为阶跃时间, L 为扩散距离 (极片上活性材料厚度). 文中电位阶跃幅度 $\Delta E = 30 \text{ mV}$, $L = 20 \mu\text{m}$, 电位阶跃时间间隔 $t = 25 \text{ min}$.

图 4A 示出 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 电极的计时电流曲线, 插图为 $\ln I-t$ 曲线. 根据图中 $\ln I-t$ 曲线的斜率和公式 (1) 可计算尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的扩散系数, 得到锂离子扩散系数 $\lg D_{\text{Li}^+}$ 与电压的关系曲线 (图 4B). 从图 4B 可知, 在 $4.6 \sim 4.9 \text{ V}$ 范围内, 锂离子扩散系数 $\lg D_{\text{Li}^+}$ 与电压的关系中出现两个极小值. 由图 3D 微分容量曲线分析可知, 在该区域范围内发生 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 氧化还原反应, 伴随着相变过程. 一直以来属于点群的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 空间充放电过程中的相变过程存在争议^[23]. 但近年来, Makerjee 等^[24] 和 Zaghib 等^[13] 利用原位 XRD 技术发现, 无序的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 在充放电过程中同样是经过 3 种不同立方晶相转化过程. 在充电过程中, 随着锂离子脱出量的增大, 材料从单相逐渐变为两相共存区, 在两相共存区域, 锂离子迁移受到相界面运动的影响, 其扩散系数逐渐减少, 出现极小值^[11], 该变化趋

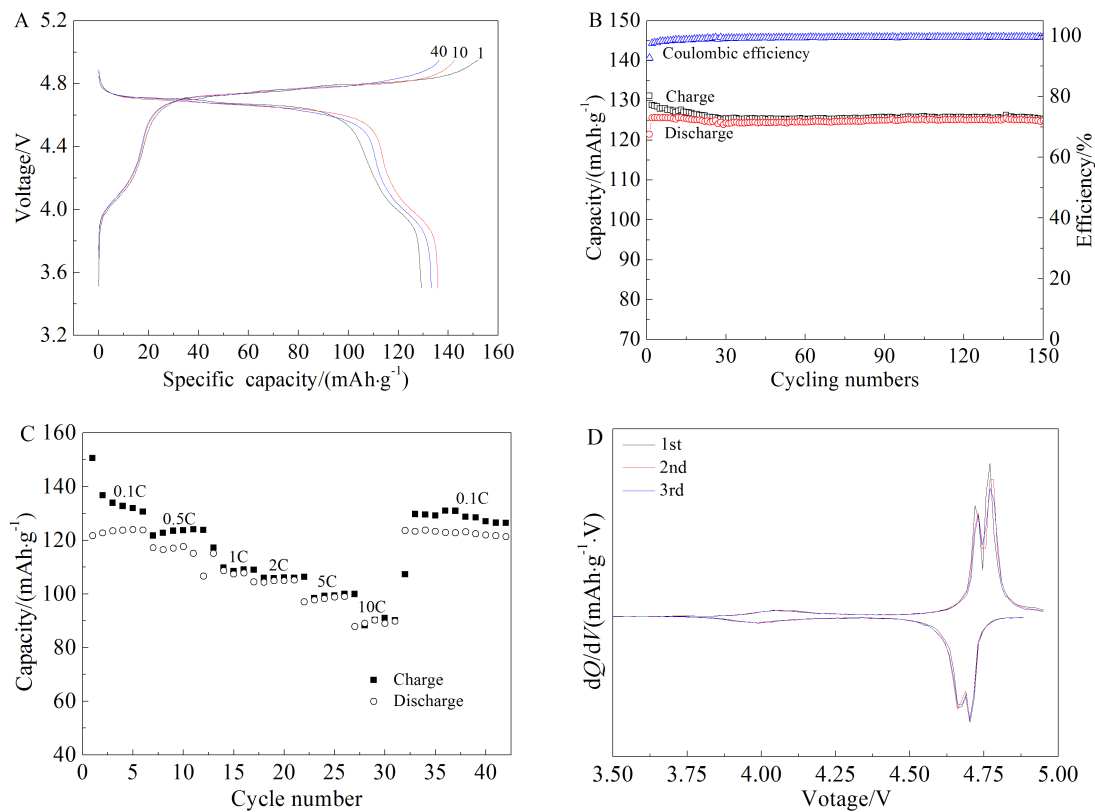


图 3 0.1C 倍率下 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料的充放电曲线(A)、循环性能和库仑效率(B)、倍率性能(0.1C、0.5C、1C、2C、5C、10C)(C)以及 0.1C 前三周微分容量曲线(D)

Fig. 3 The charge and discharge profiles of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ at 0.1C (A), cycle performance and coulombic efficiency at 0.1C (B), the charge and discharge performances at different rates(0.1C, 0.5C, 1C, 2C, 5C, 10C) (C), and the differential capacity curves for the first three cycles (D)

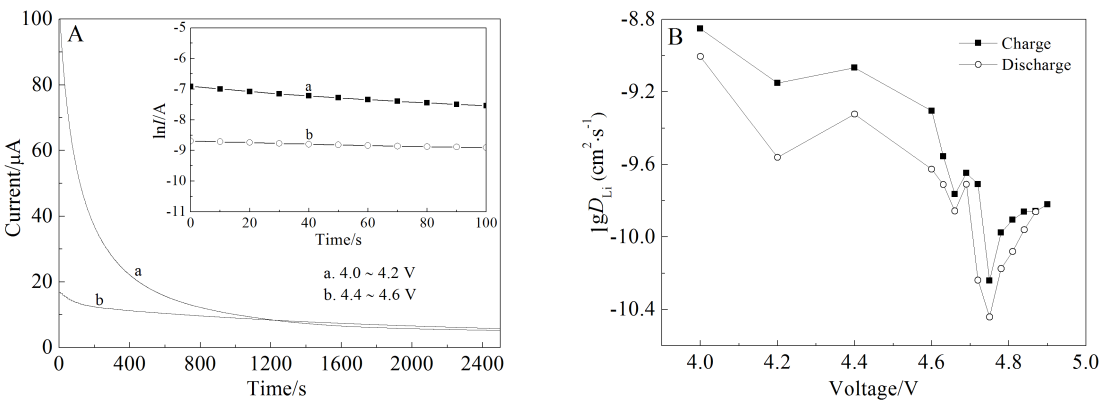


图 4 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 电极的计时电流曲线和 $\ln I-t$ 曲线(A);PITT 测定的锂离子扩散系数 $\lg D_{\text{Li}^+}$ 与电压的关系曲线(B)

Fig. 4 Chronoamperometric and $\ln I-t$ (the inset) curves of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ obtained by step voltages (A); The Li^+ diffusion coefficients $\lg D_{\text{Li}^+}$ calculated from the PITT curves as a function of cell voltage (B)

势与已报道的文献一致^[10, 11, 14].由 PITT 方法得到的锂离子扩散系数范围为 10^{-10} ~ $10^{-11} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$.
在进行 PITT 测试的同时利用原位 XRD 技术

跟踪,得到每个阶跃电位稳定后 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 电极材料的 XRD 衍射谱图.图 5A 是在 $2\theta = 13^\circ \sim 71^\circ$ 时的 XRD 衍射谱图,其中带 * 号的是 Kapton 膜

和碳基底的背景峰. 图 5B 分别为(311)和(222)衍射谱峰的放大图, 可见在充电过程中谱峰大致向高角度方向移动. 由布拉格定律 ($2d_{(hkl)}\sin\theta = n\lambda$) 可知, 材料的晶面间距 $d_{(hkl)}$ 呈现逐渐减小的趋势, 在立方晶系中晶面间距 $d_{(hkl)}$ 与晶胞参数的关系为 $d_{(hkl)} = a(h^2 + k^2 + l^2)^{-1/2}$, 因此充电过程中材料的晶胞参数逐渐减小. 放电过程中, 谱峰可逆地向低角度方向移动, 但首周放电结束时并未完全回到初始位置, 这可能是由于材料在充放电过程中存在部分不可逆相变. 图 5C 示出(400)和(311)衍射峰的放大图, 由图可见, (400)、(311) 衍射峰具有和(311)、(222)衍射峰相同的变化趋势, 进一步说明所测的原位 XRD 图中的谱峰移动显示材料在充放电过程中晶胞参数变化. 但本文中通过该方法并未出现新的衍射峰, 与文献^[13]中恒流充放电的原位 XRD 测试有所差异, 这可能与充放电方式以及图谱采集有关.

通过对所得的 XRD 衍射谱图数据进行 Topas 软件精修, 得到充放电过程中材料的晶胞参数随电

压的关系曲线(图 5D). 如图所示, 在充电过程中材料晶胞参数呈下降趋势, 下降速率先快后慢. 推测原因可能是在充电过程中, 开始随着锂离子的脱出, 材料的电荷平衡被打破, 阴阳离子间的吸引力增强, 导致材料晶胞参数减小. 但随着锂离子的大量脱出, 带负电荷的氧离子间距缩短, 离子间的相互排斥作用逐渐增强, 使材料晶胞参数下降速率减缓. 在 4.6~4.9 V 区间, 虽然发生镍离子的氧化反应, 但由于量很少, 晶胞参数仅有微弱的变化, 其变化趋势类似所测得的锂离子扩散系数的变化. 可见, 材料充放电过程所引起材料中锂离子扩散系数的变化与晶胞参数的变化相一致. 在相变过程中, 两相共存区的晶胞参数减小, 锂离子嵌脱通道受到阻碍, 使锂离子较难迁移, 导致锂离子扩散系数降低. 放电过程则是一个相反的过程.

3 结 论

通过共沉淀法制得尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料, 由 XRD 和 FTIR 分析可知, 所制得的产物属于 $Fd\bar{3}m$ 空间群, 镍离子和锰离子随机分布在八面

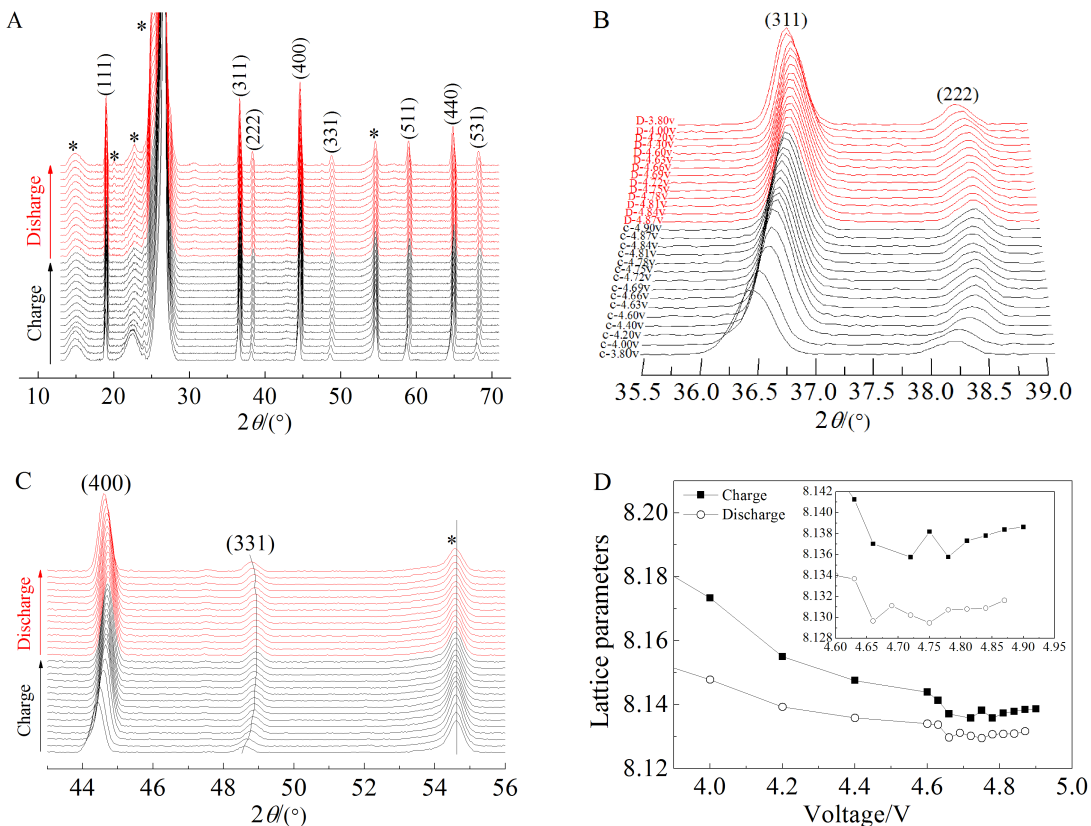


图 5 不同角度的原位 XRD 谱图(A. 13°~71°;B. 35.3°~39°;C. 43°~46°)和晶胞参数与电压的关系曲线(D)

Fig. 5 The *in-situ* XRD patterns at 13°~71° (A), 35.3°~39° (B), 43°~46° (C), and the lattice parameters as a function of cell voltage (D)

体 16d 位。材料的充放电曲线表明材料中含少量的 Mn^{3+} 。产物具有较好的循环性能和倍率性能, 0.1C 充放电条件下经过 150 周循环后, 放电比容量无明显衰减, 容量保持率为 99%, 5C、10C 大倍率下的放电比容量分别为 99 和 90 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由 PITT 方法得到的锂离子扩散系数范围为 $10^{-10} \sim 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 在 4.6 ~ 4.9 V 范围内, 锂离子扩散系数 $\lg D_{\text{Li}^+}$ 与电压的关系中出现两个最小值。利用原位 XRD 技术跟踪 PITT 测试过程中材料结构变化, 结果显示, 充放电过程中晶胞参数随充放电电压的变化关系与所测得的锂离子扩散系数变化趋势类似。其原因可能是由于晶胞参数减小, 锂离子嵌脱通道受到阻碍, 使锂离子较难迁移, 导致锂离子扩散系数降低。

参考文献(References):

- [1] Fang X, Lu Y, Ding N, et al. Electrochemical properties of nano-and micro-sized $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ synthesized via thermal decomposition of a ternary eutectic Li-Ni-Mn acetate [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(3): 832-837.
- [2] Julien C M, Mauger A. Review of 5-V electrodes for Li-ion batteries: Status and trends[J]. *Ionics*, 2013, 19(7): 951-988.
- [3] Gu Y J, Zang Q F, Liu H Q, et al. Characterization and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ prepared by a carbonate co-precipitation method[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2014, 9: 7712 - 7724.
- [4] Xue Y, Wang Z, Yu F, et al. Ethanol-assisted hydrothermal synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ with excellent long-term cyclability at high rate for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(12): 4185-4191.
- [5] Lin H B, Zhang Y M, Hu J N, et al. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ nanoparticles: Synthesis with synergistic effect of polyvinylpyrrolidone and ethylene glycol and performance as cathode of lithium ion battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 257: 37-44.
- [6] Zhu Z, Yan H, Zhang D, et al. Preparation of 4.7 V cathode material $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ by an oxalic acid-pretreated solid-state method for lithium-ion secondary battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 224: 13-19.
- [7] Liu D, Zhu W, Trottier J, et al. Spinel materials for high-voltage cathodes in Li-ion batteries[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(1): 154-167.
- [8] Tang S B, Lai M O, Lu L. Study on Li^+ -ion diffusion in nano-crystalline LiMn_2O_4 thin film cathode grown by pulsed laser deposition using C V, EIS and PITT techniques[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, 111(1): 149-153.
- [9] Yi T F, Yang S Y, Ma H T, et al. Effect of temperature on lithium-ion intercalation kinetics of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ positive-electrode material[J]. *Ionics*, 2013, 20(3): 309-314.
- [10] Yang M C, Xu B, Cheng J H, et al. Electronic, structural, and electrochemical properties of $\text{LiNi}_x\text{Cu}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ ($0 < x < 0.5$, $0 < y < 0.5$) high-voltage spinel materials [J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(11): 2832-2841.
- [11] Xia H, Lu L. Li diffusion in spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ thin films prepared by pulsed laser deposition[J]. *Physica Scripta*, 2007, T129: 43-48.
- [12] Rui X H, Ding N, Liu J, et al. Analysis of the chemical diffusion coefficient of lithium ions in $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode material[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(7): 2384-2390.
- [13] Zhu W, Liu D, Trottier J, et al. *In-situ* X-ray diffraction study of the phase evolution in undoped and Cr-doped $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ ($0.1 \leq x \leq 1.0$) 5-V cathode materials[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 242: 236-243.
- [14] Hai B, Shukla A K, Duncan H, et al. The effect of particle surface facets on the kinetic properties of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ cathode materials[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(3): 759.
- [15] Shen C H, Huang L, Lin Z, et al. Kinetics and structural changes of Li-rich layered oxide $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{0.292}\text{Co}_{0.375}\text{Mn}_{0.333}\text{O}_2$ material investigated by a novel technique combining *in situ* XRD and a multipotential step[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2014, 6(15): 13271-13279.
- [16] Feng J J, Huang Z P, Guo C, et al. An organic coprecipitation route to synthesize high voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ [J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2013, 5: 10227-10232.
- [17] Sha O, Tang Z Y, Wang S L, et al. The multi-substituted $\text{LiNi}_{0.475}\text{Al}_{0.01}\text{Cr}_{0.04}\text{Mn}_{1.475}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ cathode material with excellent rate capability and cycle life[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 77: 250-255.
- [18] Bao S J, Li C M, Li H L, et al. Morphology and electrochemistry of LiMn_2O_4 optimized by using different Mn sources[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 164(2): 885-889.
- [19] Wei Y J, Nam K, Kim K, et al. Spectroscopic studies of the structural properties of Ni substituted spinel LiMn_2O_4 [J]. *Solid State Ionics*, 2006, 177(1/2): 29-35.
- [20] Zhang L, Lv X Y, Wen Y X, et al. Carbon combustion synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and its use as a cathode material for lithium ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 480(2): 802-805.
- [21] Kunduraci M, Al-Sharab J F, Amatucci G G. High-power nanostructured $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ high-voltage lithium-ion bat-

- tery electrode materials: Electrochemical impact of electronic conductivity and morphology[J]. Chemistry of Materials, 2006, 18(15): 3585-3592.
- [22] Liu D, Hamel-Paquet J, Trottier J, et al. Synthesis of pure phase disordered $\text{LiMn}_{1.45}\text{Cr}_{0.1}\text{Ni}_{0.45}\text{O}_4$ by a post-annealing method[J]. Journal of Power Sources, 2012, 217: 400-406.
- [23] Kim J H, Myung S T, Yoon C S, et al. Comparative study of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ - $Fd\bar{3}m$ and $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathodes having two crystallographic structures: $Fd\bar{3}m$ and $P4_332$ [J]. Chemistry of Materials, 2004, 16(5): 906-914.
- [24] Mukerjee S, Yang X Q, Sun X, et al. *In situ* synchrotron X-ray studies on copper-nickel 5 V Mn oxide spinel cathodes for Li-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49 (20): 3373-3382.

Structural and Dynamics Studies of Spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Cathode Material during Initial Charge/Discharge Processes

WANG Qin¹, ZHOU Li-li¹, SHEN Chong-heng¹, WANG Qi¹,
HUANG Ling^{1*}, LI Jun-tao², SUN Shi-gang¹

(1. Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China; 2. School of Energy Research, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: The spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ material was synthesized by co-precipitation method with NaOH as a precipitant. The structure and morphology of the as-prepared $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ materials were characterized by means of XRD, FTIR and SEM. The results indicated that the material belonged to $Fd\bar{3}m$ space group and consisted of octahedral particles with the sizes of 3 ~ 6 μm . Electrochemical tests showed the first discharge specific capacity of 121.5 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 0.1C. After 150 cycles, about 99% of reversible capacity was retained for the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ material. A combining potentiostatic intermittent titration technique (PITT) with in-situ XRD measurement was applied for discussing the relationship between lattice parameter and the diffusion coefficient of lithium ion (D_{Li^+}) during the first charging-discharging processes. The D_{Li^+} value measured by PITT was in the range of $10^{-10} \sim 10^{-11} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$.

Key words: Li-ion battery; coprecipitation; the Li ion diffusion coefficient; in-situ XRD; potentiostatic intermittent titration technique