SCIENTIA SINICA Chimica

www.scichina.com chem.scichina.com



论 文 电化学专刊

锂离子电池正极材料 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 表面包覆 CuO 的研究

王静[®], 林伟庆[®], 吴比赫[®], 赵金保^{®®}*

①厦门大学化学化工学院,固体表面物理化学国家重点实验室,厦门 361005 ②厦门大学能源学院,厦门 361005 *通讯作者, E-mail: jbzhao@xmu.edu.cn

收稿日期: 2014-03-06; 接受日期: 2014-03-21; 网络版发表日期: 2014-07-16

doi: 10.1360/N032014-0111

摘要 本文首先通过共沉淀法和固相球磨法制备了纳米级的 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 高电压正极材料,然后通过溶胶-凝胶法制备了表面包覆 CuO 的 CuO- $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 复合材料。通过对 CuO 包覆量为 1%, 3%和 5%的复合材料的电化学性能对比,发现当包覆量为 1%时,材料的性能最佳。在 1 C Γ ,材料的放电比容量高达 126.1 mA h g^{-1} ,循环 100 次后容量保持率在 99.5%. CuO 包覆在纳米 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 材料表面,阻止电解液与活性颗粒的直接接触,削弱了电解液与 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 的相互作用,进而在一定程度上减缓了电解液的分解;CuO 的包覆同时还缓解了电解液中 HF 对材料的攻击,阻止了锰的溶解和由此带来的结构改变,进而提高了材料的循环稳定性。

关键词 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ CuO 包覆 相互作用 正极材料

1 引言

具有高能量、高功率密度、高工作电压和优良循环性能^[1]的锂离子电池是当前手机、数码相机和笔记本电脑等电子仪器的主要供电设备之一. 随着锂离子电池的应用扩展至电动汽车(EV), 混合动力电动汽车(HEV), 插电式混合动力电动汽车(PHEV), 通信技术和移动存储设备等领域^[2], 人们对锂离子电池的性能,特别是对功率密度和工作电压,提出了越来越高的要求. 锂离子电池工作电压和功率密度等性能,主要由正极材料决定. 因此,发展高电压正极材料是发展高能量密度锂离子电池重要的研究方向.

LiMn₂O₄ (LMO)具有低成本、低毒性和良好的安全性能等优点,被认为是理想的正极材料^[3]. 为了进一步提高材料的比能量,人们研究发现,当向 LMO掺杂一定量的镍形成镍锰酸锂 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ (LNMO)

后,其放电平台从 4.1 V提高至 $4.7 \text{ V}^{[4,5]}$,与传统的 正极材料如 LiCoO_2 、 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 和磷酸铁 锂^[6]相比,LNMO 的比能量得到很大提高. LNMO 不仅可以满足新一代个人消费电子产品和大型电气设备功率要求,也可以兼容高工作电压的负极材料,如 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}^{[7]}$,以提高电池的安全性能,使它成为下一代先进锂离子电池正极材料之一.

然而,镍锰酸锂主要的缺点是容量衰减快,这主要是由于高电压下镍锰酸锂与电解液的相互作用^[8],以及材料受电解液中 HF 的攻击^[9]. 基于以上认识,利用金属氧化物如 $ZnO^{[10]}$, $ZrO_2^{[11]}$, $Bi_2O_3^{[12]}$, $SiO_2^{[13]}$, $Al_2O_3^{[14]}$ 和 $SnO_2^{[15]}$ 等进行 LNMO 表面修饰,有效减缓电解液与电极材料的相互作用,并阻止电解液中HF 对 LNMO 的攻击,是目前改善材料性能的主要途径之一.

本文首先通过共沉淀法制备了片状的[Mn_{0.75}Ni_{0.25}]-

(OH)₂ 前驱体,然后混上适量锂盐焙烧得到 LNMO,最后通过溶胶-凝胶法对 LNMO 进行 CuO 包覆.通过对一系列包覆量的比较,我们发现当 CuO 的包覆量为 1%时,性能最佳.氧化物在 LNMO 表面的包覆,阻止了电解液与 LNMO 的直接相互作用^[11],也在一定程度上减缓了电解液中 HF 对材料的攻击^[9],从而抑制了锰的溶解和由此带来的结构改变^[16],提高了材料的循环稳定性.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

硫酸镍、硫酸锰、氢氧化钠、氨水、氢氧化锂、乙酸铜均购于国药集团化学试剂有限公司(中国),分析纯(AR). 301 锂离子电池电解液购于国泰华荣有限公司(中国),其他试剂均为分析纯,使用前未经过纯化处理.

材料表征采用 X-射线衍射仪(XRD, Rigaku miniflex 600, 日本理学公司), 电子扫描显微镜(SEM, HITACHI S-4800, 日本日立公司), 透射电子显微镜(TEM, JEOL-2100, 日本日立公司), 傅里叶变换红外光谱仪(IR, Nicolet 330, 美国热电公司).

2.2 片状[Mn_{0.75}Ni_{0.25}](OH)₂ 前驱体的合成

我们通过共沉淀法合成了片状的[$Mn_{0.75}Ni_{0.25}$] (OH)₂. 将金属离子浓度为 2 mol L^{-1} 的 NiSO₄·6H₂O 和 $MnSO_4$ ·5H₂O 注入到有 N_2 氛围保护的烧杯中,同时将氢氧化钠和氨水的混合溶液注入反应烧杯中,不断搅拌. 同时仔细监管溶液的浓度、pH 值、温度、搅拌速度. 溶液 pH 控制在 11, 温度控制在 55°C,搅拌速度控制在 1000 r min⁻¹. 滴加完毕后,泥浆状的前驱体在 55°C和 N_2 氛围中老化 12 h. 然后过滤,清洗至 pH 为中性,烘干得到片状[$Mn_{0.75}Ni_{0.25}$](OH)₂ 前驱体.

2.3 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 纳米粒子的制备

将烘干后的片状[$Mn_{0.75}Ni_{0.25}$](OH)₂与 LiOH 以物质的量之比为 0.5:1.06 混合, 200 r min^{-1} 球磨 (FRITSCH-Pulverisette 14) 2 h, 然后在空气氛围中 800°C 焙烧 20 h, 降温至 600°C, 600°C 保温 20 h, 以补偿高温焙烧丢失的氧,降到室温,得到 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 纳米粒子.

2.4 CuO-LNMO 复合材料的制备

适量的乙酸铜溶于 20 mL 水中,加入 2 g LNMO 纳米颗粒,超声 0.5 h,使粒子分散均匀.然后在搅拌下将水溶液缓慢蒸干,把烧杯置于烘箱中 100℃ 2 h,研磨,500℃焙烧得到 CuO 包覆的 CuO-LNMO 复合材料.通过控制乙酸铜的质量,我们得到 CuO 包覆质量为 1%,3%,5%的 CuO-LNMO 复合材料,分别标记为1%CuO-LNMO,3%CuO-LNMO 和 5% CuO-LNMO.

2.5 组装电池

将上述制备的材料和乙炔黑以质量比 7:2 混合, 研磨 0.5 h, 然后分散到质量分数为 9%的 PVDF 的 NMP 溶液中(浆料中 LNMO, 乙炔黑和 PVDF 质量比为 7:2:1), 搅拌 0.5 h, 最后涂浆料在铝箔上. 将涂好的极片在 80° 下真空烘干, 切成所需尺寸, 压片. 在手套箱中组装 CR2016-扣式电池, PE 隔膜加在锂片和电极之间, 电解液为 $1 \text{ mol } L^{-1} \text{ LiPF}_6$ 的 EC/DMC (质量比, 1:1)溶液.

2.6 电化学性能测试

充放电测试在 LAND CT-2001A 充放电装置(武汉,中国)或 NEWARE BTS 型充放电仪(深圳,中国)上进行,充放电区间为 3.5~4.9 V. 在小电流下采用恒流充放电,当倍率大于等于 1 C 时采用恒流-恒压充放电(恒流充电至 4.9 V,然后恒压 4.9 V 充电至电流降到初始电流的 1/10,恒流放电)^[17]. 比容量的计算以电池内 CuO-LNMO 复合材料的质量来算. 循环伏安测试在 CHI-660D 恒电位仪上进行,扫速为 0.1 mV s⁻¹,扫描区间为 3.0~5.0 V. 除去高温测试,所有的测试均在 25℃下进行.交流阻抗测试在电化学工作站 Solartron SI 1287(英国)上进行,频率区间为 100 kHz~0.1 Hz,电池状态为充满电状态.

3 结果与讨论

3.1 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 纳米粒子及 CuO-LNMO 复合材料的表征

图 1 为[$Mn_{0.75}Ni_{0.25}$](OH)₂ 前驱体和 Li $Ni_{0.5}$ - $Mn_{1.5}O_4$ 的 SEM 图. 由图 1(a)可以看出[$Mn_{0.75}Ni_{0.25}$]-(OH)₂ 前驱体为纳米片状物质,厚度大约在 40 nm. 经过高温焙烧所获得的 LNMO 为纳米八面体状,粒

径分布在 400~600 nm 之间. 纳米八面体表面光滑, 说明 LNMO 晶型完好^[18]. 图 2 为 LNMO 的红外分析图, 可以看到 431 和 649 cm⁻¹ 的峰^[2], 对应于 $P4_332$ 尖晶石, 说明我们通过低温回火合成的 LNMO 为 $P4_332$ 点阵.

图 3 为 LNMO 和 CuO-LNMO 的 XRD 图,由图可知 LNMO 晶型良好,为典型的立方尖晶石(JCPDS Card No.: 80-2162)^[19]. LNMO 会在温度高于 600℃时,发生如下分解:

$$LiNiL_{0.5}Mn_{1.5}O_{4} \rightleftharpoons aLi_{x}Ni_{1-x}O(NiO)$$

$$+LiMn_{1.5+y}Ni_{0.5-y}O_{4}+cO_{2}$$
(1)

并伴随着岩盐相 $\text{Li}_x \text{Ni}_{1-x} \text{O}$ 的生成和氧空位的产生[20]. 一般采用在高温焙烧后进行 $600 \sim 700$ $^{\circ}$ 的低温回火,来补偿高温焙烧产生的氧空位[21,22]. 本文中材料在 800 $^{\circ}$ 焙烧 20 h 后,在 600 $^{\circ}$ 焙烧 20 h,进行氧补偿. 在图 2 中,没有在 37.51°,43.62°和 63.42°观察到岩盐相 $\text{Li}_x \text{Ni}_{1-x} \text{O}$ 的峰,说明经过低温回火,有效地避免了岩盐相的生成. LNMO 包覆质量分数为 1%,3%和

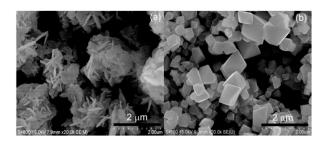


图 1 [Mn_{0.75}Ni_{0.25}](OH)₂ 前驱体(a)和 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄(b)的 SEM 图

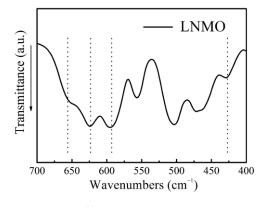


图 2 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄的 IR 图

5%的 CuO 后,复合材料的衍射峰没有明显改变,说明 CuO 的包覆没有改变 LNMO 的结构.在 XRD 谱图中,我们对局部进行了放大,发现在原材料中35.549°没有峰,而随着 CuO 包覆量的增加,35.549°的峰越来越明显,此峰归属于 CuO 的峰^[23],我们认为 CuO 是以晶态的形式包覆在 LNMO 表面.

图 4 为包覆量不同的 CuO-LNMO 复合材料的 SEM 图. 与未包覆 CuO 的 LNMO 图 1(b)相比,包覆 CuO 的 LNMO 表面变得粗糙,在 1%CuO-LNMO 材料表面,可以看到一些纳米级的突起,随着包覆量的增加,这种突起越来越明显,当包覆量为 5%(图 4(d))时,可以看到 LNMO 表面有大量 CuO 颗粒的突

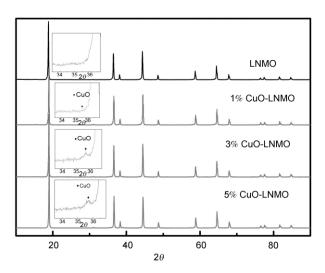


图 3 LNMO 及 CuO-LNMO 复合材料的 XRD 图

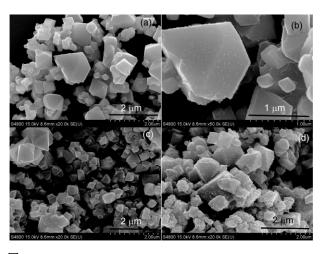


图 4 (a, b) 1%CuO-LNMO; (c) 3%CuO-LNMO; (d) 5%CuO-LNMO 的 SEM 图

起.为进一步探讨 CuO 在 LNMO 表面的包覆状况,我们对 CuO-LNMO 复合材料进行了能谱分析,如图 5 所示,右侧图为相应左侧图所选区域的 Cu 元素分布图.由 Cu 的元素分布图可知 Cu 均匀分布在 LNMO 表面,并随着 CuO 包覆量的增加,Cu 的面分布密度有所增加.由此得知,虽然包覆量有所不同,但 CuO 都均匀地分布在了 LNMO 的表面.只是随着包覆量的增加,表面分布密度有所增加.

图 6 为 LNMO 和 1%Cu-LNMO 的 TEM 图.可以 看到未包覆 CuO 前 LNMO 表面是光滑的,而包覆 CuO 后的 1%CuO-LNMO 表面变得粗糙,有纳米级

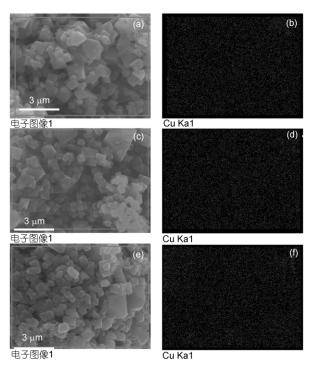


图 5 CuO-LNMO 复合材料的 SEM 图及相应区域的 Cu 元素分布图. (a, b)1%CuO-LNMO; (c, d) 3%CuO-LNMO; (e, f) 5%CuO-LNMO

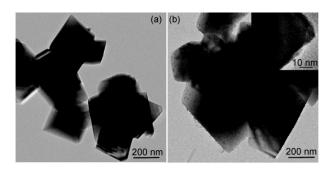


图 6 LNMO (a)和 1%CuO-LNMO 复合材料(b)的 TEM 图

的物质存在,再次证明了 CuO 包覆在了 LNMO 的表面,与前面的 XRD、SEM 和 EDS 图一致.

3.2 CuO-LNMO 复合材料电化学性能的表征

图 7 为不同 CuO 包覆量的复合材料的放电曲线 和放电比容量循环图. 由放电曲线可知, 对 LNMO 进行 CuO 包覆并没有影响到材料的放电机制,材料 的放电平台没有明显变化,即同样在 4.7 V 左右,对 应于 Ni⁴⁺/Ni²⁺的氧化还原反应^[24]. 这与之前的 XRD 分析结果也是一致的,对 LNMO 进行 CuO 的包覆并 没有影响到 LNMO 的结构. 图 7(b)为各种材料 1 C 下 的充放电循环曲线,由图可知,LNMO,1% CuO-LNMO, 3%CuO-LNMO, 5%CuO-LNMO 在 1 C 下, 首次放电比容量分别为 118.1, 124.5, 120.5, 113.1 mA h g⁻¹, 其中 1%CuO-LNMO 和 3% CuO-LNMO 的 比容量都高于未包覆的 LNMO, 而当 CuO 的包覆量 增加到5%时, CuO的包覆变得致密, 厚度增加, 由于 CuO 是导电性很差的物质[25],再加上活性物质质量 的降低,5%CuO-LNMO 的首次比容量与未包覆的 LNMO 相比, 有所下降. LNMO, 1%CuO-LNMO, 3%CuO-LNMO 和 5%CuO-LNMO 1 C 循环 50 次后, 放电比容量分别保持在 101.8, 125.8, 108.3 和 102.9 mA h g⁻¹, 未包覆 CuO 的 LNMO 容量衰减严重, 5%CuO-LNMO 和 3%CuO-LNMO 的容量也有一定程 度上的衰减,但优于未包覆的 LNMO, 而 1%CuO-LNMO 的容量没有明显衰减. 说明, 氧化物包覆 LNMO 可以有效减少 LNMO 和电解液的直接接触, 抑制了锰离子在电解液中的溶解以及由此带来的结 构改变[16], 但由于 CuO 的导电性差[25], 适量的包覆 更能发挥它的优势, 当包覆量为 1%时, 电化学性能 最佳. 这时 CuO 既有效地减弱了 LNMO 和电解液的 相互作用,又由于包覆层较薄,未导致材料导电性的 下降,从而使材料保持了良好的循环稳定性. 图 7(c, d)为复合材料在大倍率 5 C 下的第 20 次放电曲线和 放电循环图. LNMO, 1%CuO-LNMO, 3%CuO-LNMO 和 5%Cu-LNMO 在 5 C 下第 20 次的放电比容量分别 为 102.7, 114.9, 104.1 和 102.5 mA h g⁻¹. 1%CuO-LNMO 放电比容量最高,并且在循环中容量没有明 显衰减. 说明在大倍率下, CuO 包覆层也很好地减弱 了 LNMO 和电解液相互作用,抑制了锰的溶解和由 此带来的结构改变.

图 8 为 LNMO 和 CuO-LNMO 复合材料的倍率曲

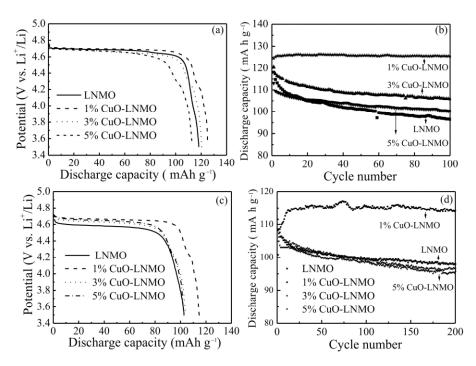


图 7 (a) LNMO 和 CuO-LNMO 复合材料在 1 C 下的典型放电曲线; (b) LNMO 和 CuO-LNMO 复合材料在 1 C 下的循环曲线; (c) LNMO 和 CuO-LNMO 复合材料在 5 C 下的典型放电曲线; (d) LNMO 和 CuO-LNMO 复合材料在 5 C 下的放电循环曲线

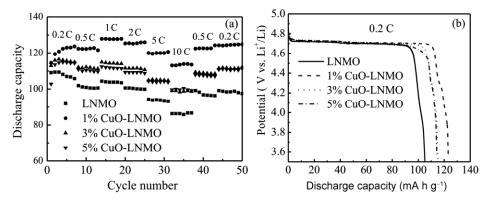


图 8 LNMO 和 CuO-LNMO 复合材料. (a) 倍率曲线; (b) 0.2 C 下的放电曲线

线. $1 \,\mathrm{C}\, 70\, 2 \,\mathrm{C}\, 70$ 下材料的比容量高于 $0.5 \,\mathrm{C}\, 70\, 10.2 \,\mathrm{C}$,可能是由于不同的充放电机制导致的,类似状况文献也有报道 $[^{14,\,17]}$. 由图 $8\,\mathrm{T}\, 10\,\mathrm{C}\, 100\,\mathrm{C}\, 1000\,\mathrm{C}\, 100\,\mathrm{C}\, 1$

127.8, 125.9, 120 和 113.9 mA h g⁻¹. 经过连续改变电流而重新回到 0.2 C 时, 1%CuO-LNMO 的比容量还保持在 125 mA h g⁻¹, 说明 1%CuO-LNMO 结构稳定,而对于 LNMO 材料,当电流回到 0.2 C 时,容量仅保持在 96 mA h g⁻¹. LNMO 经过连续改变电流充放电后,由于 LNMO 与电解液的相互作用和受电解液中微量HF 攻击^[9],结构发生了改变. 而经过 CuO 包覆后,CuO-LNMO 由于 CuO 的隔离作用,稳定了 LNMO 的结构,从而提高了循环稳定性.

图 9 为各种材料的电池充电到 4.9 V 的 EIS 曲线.

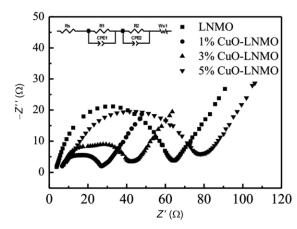
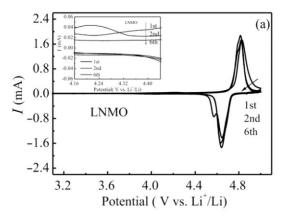


图 9 LNMO 和 CuO-LNMO 复合材料的 EIS 图, 电池状态 为循环 5 次满电状态

由图我们可以看出 4.9 V 阻抗曲线是由三部分组成的,高频区是与 SEI 有关的半圆,中频区是与电荷传递电阻和双电层电容有关的半圆,低频区是反应锂离子固态扩散过程的斜线. 根据实验结果,我们提出充满电状态下,CuO-LNMO 的等效电路图如内图所示,模拟参数值见表 1.Rs 代表欧姆电阻,R1 为 SEI 膜电阻,R2 为电荷传递电阻。未经包覆的 LNMO 的 R1 和 R2 分别是 42.12 Ω 和 17.85 Ω ,经过 CuO 的包覆的 CuO-LNMO,其与电解液的相互作用减弱,从而稳

表1 以图9内图所示为等效电路的模拟参数值

充电 4.9 V	$Rs(\Omega)$	$R1(\Omega)$	$R2(\Omega)$
LNMO	3.07	42.12	17.85
1% CuO-LNMO	5.66	9.10	11.60
3% CuO-LNMO	6.22	14.30	20.36
5% CuO-LNMO	4.29	59.34	20.42



定了 LNMO 的结构,有效降低了 SEI 电阻和电荷传递电阻. 当 CuO 的包覆量为 1%时, R1 和 R2 最小,随着包覆量的增加,有增大趋势. 这是因为 CuO 导电性差,过多包覆增加了材料的传荷电阻. 当 CuO 包覆量为 1%时,已经有效地降低了 SEI 膜的生成程度^[13],稳定了材料结构,又保持了最小的电荷传递电阻. 这与前面的倍率测试是一致的,也是 1%CuO-LNMO 能在高倍率下保持高容量的原因.

图 10 为 LNMO 和 1% CuO-LNMO 的循环伏安图. 可以看到 LNMO 在 4.7 V 对应于 Ni^{2+} / Ni^{3+} 和 Ni^{3+} / Ni^{4+} 的氧化还原反应. 1% CuO-LNMO 在 4.3 V 出现了一对小的氧化还原峰,而在 LNMO 未观察到此氧化还原电对,此电对归属于 Cu^{2+} / Cu^{3+} 氧化还原电对 $[^{26]}$,可能是 $LiCuO_2$ 和 Li_2CuO_2 之间的相互转化,这种层状的 Li_xCuO_2 对锂离子的传输是有利的 $[^{27,28]}$.

4 结论

通过溶胶-凝胶法合成了包覆 CuO 的 LNMO 正极材料. CuO 没有改变 LNMO 的结构,只是包覆在 LNMO 的表面,有效减少了 LNMO 和电解液的相互作用,阻止了锰的溶解和电解液中 HF 对材料的攻击. 当包覆量为 1%时,电池的循环性能最佳,1 C下,放电比容量为 126.1 mA h g⁻¹,循环 100 次后容量保持在 99.5%,而未包覆的 LNMO 循环 100 次的容量保持率仅为 81.7%.与未包覆的 LNMO 相比,1%CuO-LNMO 倍率性能有很大提高.对 LNMO 进行 CuO 的包覆方法简单,成本低,可大规模生产,是一种很有效和实用的改性方法.

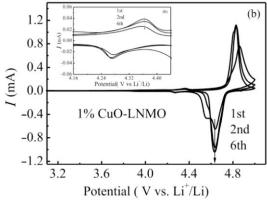


图 10 LNMO 和 1%CuO-LNMO 复合材料的循环伏安图,扫速 0.1 mV s⁻¹,扫描区间 3.0~5.0 V

致谢 本工作得到国家高技术研究发展计划(2012AA110204)、福建省厦门市科技局重大计划(2013H6022)和国家基础科学人才培养基金(J1310024)的资助,厦门大学的刘波博士和张鹏博士对研究工作提供了宝贵的意见,特此一并致谢.

参考文献 _

- 1 Liu D, Trottier J, Charest P, Fréchette J, Guerfi A, Mauger A, Julien CM, Zaghib K. Effect of nano LiFePO₄ coating on LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ 5 V cathode for lithium ion batteries. *J Power Sources*, 2012, 204: 127–132
- 2 Hai B, Shukla AK, Duncan H, Chen G. The effect of particle surface facets on the kinetic properties of LiMn_{1.5}N_{i0.5}O₄ cathode materials. J Mater Chem A, 2013, 1: 759–769
- 3 Ding YL, Xie J, Cao GS, Zhu TJ, Yu HM, Zhao XB. Single-crystalline LiMn₂O₄ nanotubes synthesized via template-engaged reaction as cathodes for high-power Lithium ion batteries. Adv Funct Mater, 2011, 21: 348–355
- 4 Wang Y, Yang G, Yang Z, Zhang L, Fu M, Long H, Li Z, Huang Y, Lu P. High power and capacity of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ thin films cathodes prepared by pulsed laser deposition. *Electrochim Acta*, 2013, 102: 416–422
- 5 Liu GQ, Wen L, Liu YM. Spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ and its derivatives as cathodes for high-voltage Li-ion batteries. *J Solid State Electrochem*, 2010, 14: 2191–2202
- 6 Xiao J, Chen X, Sushko PV, Sushko ML, Kovarik L, Feng J, Deng Z, Zheng J, Graff GL, Nie Z, Choi D, Liu J, Zhang JG, Whittingham MS. High-performance LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ spinel controlled by Mn³⁺ concentration and site disorder. *Adv Mater*, 2012, 24: 2109–2116
- Jung HG, Jang MW, Hassoun J, Sun YK, Scrosati B. A high-rate long-life Li₄Ti₅O₁₂/Li[Ni_{0.45}Co_{0.1}Mn_{1.45}]O₄ lithium-ion battery. *Nat Commun*, 2011, 2: 516
- 8 Chong J, Xun S, Song X, Liu G, Battaglia VS. Surface stabilized LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathode materials with high-rate capability and long cycle life for lithium ion batteries. *Nano Energy*, 2013, 2: 283–293
- 9 Goodenough JB, Kim Y. Challenges for rechargeable Li batteries. Chem Mater, 2009, 22: 587-603
- Arrebola J, Caballero A, Hernán L, Morales J. Re-examining the effect of ZnO on nanosized 5 V LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ spinel: an effective procedure for enhancing its rate capability at room and high temperatures. *J Power Sources*, 2010, 195: 4278–4284
- Wu HM, Belharouak I, Abouimrane A, Sun YK, Amine K. Surface modification of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ by ZrP₂O₇ and ZrO₂ for lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2010, 195: 2909–2913
- 12 Liu J, Manthiram A. Understanding the improvement in the electrochemical properties of surface modified 5 V LiMn $_{1.42}$ Ni $_{0.42}$ Co $_{0.16}$ O $_{4}$ spinel cathodes in Lithium-ion cells. *Chem Mater*, 2009, 21: 1695–1707
- 13 Fan Y, Wang J, Tang Z, He W, Zhang J. Effects of the nanostructured SiO₂ coating on the performance of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathode materials for high-voltage Li-ion batteries. *Electrochim Acta*, 2007, 52: 3870–3875
- Fang X, Ge M, Rong J, Che Y, Aroonyadet N, Wang X, Liu Y, Zhang A, Zhou C. Ultrathin surface modification by atomic layer deposition on high voltage cathode LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ for Lithium ion batteries. *Energy Technol*, 2014, 2: 159–165
- 15 Ziolkowska D, Korona KP, Hamankiewicz B, Wu SH, Chen MS, Jasinski JB, Kaminska M, Czerwinski A. The role of SnO₂ surface coating on the electrochemical performance of LiFePO₄ cathode materials. *Electrochim Acta*, 2013, 108: 532–539
- 16 Zhao G, Lin Y, Zhou T, Lin Y, Huang Y, Huang Z. Enhanced rate and high-temperature performance of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃-coated LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathode materials for lithium ion battery. *J Power Sources*, 2012, 215: 63–68
- 17 Zhou L, Zhao D, Lou X. LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ hollow structures as high-performance cathodes for Lithium-ion batteries. *Angewandte Chemie*, 2012, 124: 243–245
- 28 Zheng J, Xiao J, Yu X, Kovarik L, Gu M, Omenya F, Chen X, Yang XQ, Liu J, Graff GL, Whittingham MS, Zhang JG. Enhanced Li⁺ ion transport in LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ through control of site disorder. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 13515–13521
- 19 Kim JH, Myung ST, Yoon CS, Kang SG, Sun YK. Comparative study of LiNi $_{0.5}$ Mn $_{1.5}$ O $_{4-\delta}$ and LiNi $_{0.5}$ Mn $_{1.5}$ O $_{4}$ cathodes having two crystallographic structures: Fd3m and P4 $_3$ 32. *Chem Mater*, 2004, 16: 906–914
- 20 Yang T, Sun K, Lei Z, Zhang N, Lang Y. The influence of holding time on the performance of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathode for lithium ion battery. *J Alloy Compd*, 2010, 502: 215–219
- Fang H, Wang Z, Zhang B, Li X, Li G. High performance LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathode materials synthesized by a combinational annealing method. *Electrochem Commun*, 2007, 9: 1077–1082
- 22 Liu G, Park KS, Song J, Goodenough JB. Influence of thermal history on the electrochemical properties of Li[Ni_{0.5}Mn_{1.5}]O₄. J Power

- Sources, 2013, 243: 260-266
- Yang MC, Xu B, Cheng JH, Pan CJ, Hwang BJ, Meng YS. Electronic, structural and electrochemical properties of LiNi_xCu_yMn_{2-x-y}O₄ (0 < x < 0.5, 0 < y < 0.5) high-voltage spinel materials. *Chem Mater*, 2011, 23: 2832–2841
- 24 Chen Z, Qiu S, Cao Y, Ai X, Xie K, Hong X, Yang H. Surface-oriented and nanoflake-stacked LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ spinel for high-rate and long-cycle-life lithium ion batteries. *J Mater Chem*, 2012, 22: 17768–17772
- Wang B, Wu XL, Shu CY, Guo Y.G, Wang CR. Synthesis of CuO/graphene nanocomposite as a high-performance anode material for lithium-ion batteries. *J Mater Chem*, 2010, 20: 10661–10664
- Chemelewski KR, Manthiram A. Origin of site disorder and oxygen nonstoichiometry in $LiMn_{1.5}Ni_{0.5-x}M_xO_4$ (M = Cu and Zn) cathodes with divalent dopant ions. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 12465–12471
- 27 Nakamura K, Kawai K, Yamada K, Michihiro Y, Moriga T, Nakabayashi I, Kanashiro T. Li⁺ ionic diffusion in Li-Cu-O compounds. *Solid State Ionics*, 2006, 177: 2775–2778
- Nakamura K, Moriga T, Sumi A, Kashu Y, Michihiro Y, Nakabayashi I, Kanashiro T. NMR study on the Li⁺ ion diffusion in LiCuO₂ with layered structure. Solid State Ionics, 2005, 176: 837–840

CuO-modified LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathode materials for lithium ion batteries

WANG Jing¹, LIN WeiQing¹, WU BiHe¹, ZHAO JinBao^{1, 2*}

- 1 College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University; State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen 361005, China
- 2 School of Energy Research, Xiamen University, Xiamen 361005, China

Abstract: The CuO-coated LiNi $_{0.5}$ Mn $_{1.5}$ O₄ has been synthesized to be used as a cathode material for lithium ion batteries via a sol-gel method. The coating of CuO on the material does not have significant effect on the basic spinel structure of LNMO, but effectively reduces the interaction between electrolyte and LNMO, and prevent further the dissolution of manganese. The results show that LNMO with 1% CuO coating has the better electrochemical performance, for example, its discharge specific capacity at a rate of 0.2, 0.5, 1, 2, 5 and 10 C is 123.1, 122.8, 127.8, 125.9, 120 and 113.9 mA h g⁻¹, respectively, and its capacity retention at 1 C cycle is up to 99.5% after 100 cycles. Even cycling at 5C rate, the cell with 1% CuO-LNMO cathode can has 99.4% of capacity retention after 200 cycles, indicating that it is a promising cathode material for lithium ion batteries.

Keywords: LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄, CuO, surface coating, cathode material, lithium-ion battery

^{*}Corresponding author (email: jbzhao@xmu.edu.cn)