核壳结构的5 V正极材料微球合成与改善的电化学性能

邓苗苗^{1,2}, 唐仲丰¹, 邵宇¹, 邹邦坤¹, 陈春华^{1*}

1 中国科学技术大学化学与材料科学学院, 合肥 230026

2 合肥工业大学化学与化工学院, 合肥 230009

*通讯作者, E-mail: cchchen@ustc.edu.cn

收稿日期: 2018-02-26; 接受日期: 2018-06-13; 网络版发表日期: 2018-08-08

国家重点研发计划(编号: 2018YFB0905400)和国家自然科学基金(编号: U1630106, 51577175)资助项目

摘要 本文采用多步骤合成路线, 分别制备了具有实心、空心 and 核壳结构的5 V $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料微球. 同时利用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X射线衍射(XRD)和红外光谱(FIR)等分析手段研究了上述材料的结构特征. 其中SEM和TEM证实了所制备的镍锰尖晶石微球具有实心、空心 and 核壳结构. 电化学性能测试进一步表明, 核壳结构的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料在55°C条件下表现出良好的循环稳定性和优异的倍率性能, 在8 C倍率下依然有98 mA h g^{-1} 的放电比容量. 其改善的电化学性能源于独特的核壳微观结构, 不仅可以提高结构的稳定性, 而且可以缩短锂离子的扩散路径.

关键词 锂离子电池, 锂镍锰金属氧化物, 微观结构, 正极, 电化学性能

1 引言

近年来, 锂离子电池由于具有高能量密度和功率密度而被广泛应用于大规模的储能、纯电动汽车以及混合动力的电动车等领域^[1~4]. 高工作电压(5 V)的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 具有较高的理论比容量(147 mA h g^{-1})和能量密度(640 W h kg^{-1})以及三维的锂离子快速扩散通道, 另外, 原材料存储丰富且环境友好. 因此, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 被认为是最具潜力的锂离子动力电池正极材料之一.^[5~10]

然而, 在高温下(50~60°C) $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料的容量衰减较快, 常温下(25°C)的倍率性能也较差, 成

为制约其商业应用的重要因素^[11~13]. 为了改善其电化学性能, 研究人员进行了大量的离子掺杂(Fe、Cu、Ru和Al等)^[14~18]和材料表面包覆(ZnO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Li_3PO_4 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和碳材料)^[19~27]的改性研究. 此外, 通过对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料的微观形貌调控也可以改善 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料的电化学性能^[8,28~31]. Wu等^[8]利用共沉淀的方法制备了新型的纳米/亚微米级立方结构的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料, 其高温下(55°C)循环100次后容量保持率仍为100%. Jo等^[31]制备了一种具备核壳结构的纳米棒形 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料, 在7°C下可逆容量达到100 mA h g^{-1} . 另外, 本课题组的乔羽等^[32]利用一种复杂的多步骤合成方法制备了核壳结构

引用格式: Deng MM, Tang ZF, Shao Y, Zou BK, Chen CH. Synthesis and electrochemical performance of core-shell structured $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ microspheres for lithium ion batteries. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 1141–1148, doi: 10.1360/N032018-00030

的 LiMn_2O_4 正极材料, 表现出十分优异的倍率性能和高低温(55°C)的循环稳定性. 近些年, 具备核壳结构的材料已经成为研究热点并且促进了电子工业以及储能设备的发展^[27-35]. 而其在电极材料的应用上, 这种独特的核壳结构有利于抑制充放电过程中的体积膨胀, 并且能缩短电子和离子的传输路径^[32-34].

因此, 我们借鉴乔羽等^[32]的制备方法来合成具有核壳结构的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料, 以提高 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的倍率性能和循环稳定性. 本研究通过不同的合成路线分别制备了具有实心、空心 and 核壳结构的微球形 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料, 并进行了一系列的电化学性能考察和比较, 发现具备核壳结构的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料表现出了更为优异的倍率性能和循环稳定性.

2 实验部分

2.1 实心、空心 and 核壳结构的 Mn_2O_3 微球的合成

采用共沉淀、部分氧化、选择性侵蚀和烧结步骤合成了实心结构的 Mn_2O_3 ($\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-S}$)、空心结构的 Mn_2O_3 ($\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-H}$)和核壳结构的 Mn_2O_3 ($\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Y}$). 更详细的实验步骤参见本课题组已经发表的工作^[36].

2.2 实心、空心 and 核壳结构的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 微球的合成

乙酸锂($\text{CH}_3\text{COOLi}\cdot\text{H}_2\text{O}$, 分析纯)和乙酸镍($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 分析纯)按 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}=1:0.5:1.5$ 的摩尔比例混合, 然后溶于乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 分析纯), 再分别与 $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-S}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-H}$ 和 $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-Y}$ 的粉末混合. 研磨后在 400°C 下空气中预烧5 h, 900°C 烧结10 h, 然后在 700°C 退火处理48 h. 最后制备出实心结构的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNM-S)微球、空心结构的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNM-H)微球和核壳结构的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNM-Y)微球.

2.3 表征

对LNM-S、LNM-H和LNM-Y分别用XRD (Philips X'pert Pro型X射线衍射仪, 美国)进行结构分析, 扫描范围为 $10^\circ\sim 70^\circ$, 步长为 0.05° , 扫描速率为 10°min^{-1} . 用红外光谱仪(FTIR, Nicolet 8700, Thermo Scientific Instrument Co., 美国)对样品进行傅里叶变换

红外光谱分析. 扫描电子显微镜(SEM, JSM-6390LA, JEOL, 日本)和透射电子显微镜(Hitachi H-800, 日本)观察样品的微观结构.

2.4 电化学性能测试

将制备的LNM-S、LNM-H和LNM-Y电极材料分别与乙炔黑和PVDF以80:10:10的质量比调成适当黏度的浆料, 再涂覆于铝箔上, 然后将电极膜放入烘箱在 80°C 下干燥一夜. 电极片上活性组分的负载量典型值为 3.2 mg cm^{-2} . 在氩气气氛保护的手套箱(MBraun Labmaster 130)中组装成CR-2032型纽扣电池, 其中以金属锂片为负极, 电解液为1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ (1:1, 体积比, 珠海赛纬电子材料有限公司, 中国). 在多通道电池测试系统(Neware BTS2300, 中国)上进行电池的充放电循环测试, 工作电压在3.5~4.9 V. 高温测试在 55°C 下的烘箱中进行.

循环伏安(CV)和交流阻抗谱(EIS)测试在CHI604A电化学工作站上进行. CV测试的扫描速率为 0.1 mV s^{-1} , 电压区间为3.0~5.1 V; EIS测试的频率范围为 $0.01\sim 10^5\text{ Hz}$, 幅值为5 mV.

3 结果与讨论

3.1 晶体结构和颗粒形貌

对合成的LNM-S、LNM-H和LNM-Y 3种正极材料进行XRD和FTIR表征, 如果如图1所示. 图1(a)中3个样品均出现了尖锐的特征衍射峰, 说明3种样品均是结晶性良好的尖晶石结构. 另外, 在图1(a)上还观察到文献中常见的杂质相 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ ^[17,18,37-39], 但少量的杂相对LNM电化学性能影响不大.

根据占据B位的 Ni^{2+} 、 Mn^{4+} 离子排列是否有序, 尖晶石结构的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 可以分为 $P4_332$ 和 $Fd3m$ 两种空间群. 大量的文献报道^[14,17,40-43]表明FTIR技术是区分尖晶石结构空间群的有效手段. 从图1(b)可以看出, LNM-S、LNM-H和LNM-Y 3个样品在 $400\sim 750\text{ cm}^{-1}$ 的波长范围内均有8个明显的吸收峰, 说明材料的空间群结构为 $P4_332$, 而 $Fd3m$ 空间群在FTIR图谱上仅有5个明显的吸收峰.

图2是LNM-S、LNM-H和LNM-Y 3种样品的SEM和TEM照片. 从图2(a1~c1)上可以看出, 3个样品粉末的颗粒大小较为均匀, 粒径在3~5 μm . 图2(a2, a3)为

图1 LNM-S、LNM-H和LNM-Y的XRD图(a)和FTIR图(b) (网络版彩图)

Figure 1 XRD (a) patterns and FTIR spectra (b) of the samples: LNM-S, LNM-H, LNM-Y (color online).

LNM-S样品,从图2(a3)的TEM图片可以观察到实心的球形颗粒.图2(b2, b3)为LNM-H样品,裂开的球形颗粒展示了其中空的结构,而图2(b3)中的TEM图片也进一步证实了其内部中空的结构.图2(c2, c3)为LNM-Y样品,从图2(c3)的TEM图片中可清晰地看到颗粒的核壳结构,其中红线画出的部分为球形颗粒内部的核.

图3是LNM-Y样品的大倍率SEM图片.图3(a)是LNM-Y球形颗粒的横截面,可以看到外层壳的厚度大概有0.7 μm .另外,从图3(b)上可以清晰地观察到球形颗粒表面是由大量结晶性较好的八面体颗粒堆积而成.图2和3的SEM和TEM图片共同说明已经成功地制备了具有实心、空心 and 核壳结构的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 微球.

3.2 室温下(25 $^{\circ}\text{C}$)的电化学性能

在手套箱中组装了Li/LNM-S、Li/LNM-H和Li/LNM-Y的半电池并进行了电化学性能的考察.图4为上述3种电极材料的首次充放电曲线以及常温下循环性能的测试.从图4(a)中可以看出,3个样品在4.7和4.0 V均出现了充放电平台,分别对应于 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 和 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的氧化还原电对.在0.2 C时,LNM-S、LNM-H和LNM-Y正极材料的首次放电容量分别达到120、132和126 mA h g^{-1} .1 C下的循环测试结果如图4(b)所示,200次循环后,上述3种电极材料的容量保持率依次为88.5%、76.4%和86.2%.对比发现,LNM-H正极材料的首次放电比容量最大,这是由于其中空的内部结构大大缩短了锂离子的传输路径.但是,这种中空的结构在循环中由于体积变化易造成颗粒破碎,从而导致差的循环性能.而LNM-S正极材料的实心结构增加了球形颗粒结构的稳定性,具有较好的循环性能,但锂离子脱嵌过程的阻力较大,所以它的初始放电容量偏低.综合比较,LNM-Y正极材料的核壳结构不仅缩短了锂离子传输路径,而且因核壳间的空隙消除了充放电过程中颗粒体积变化造成的结构不稳定性,使其不仅有着较高的首次放电容量还表现出优异的循环稳定性.

图5显示了LNM-S、LNM-H和LNM-Y在不同电流密度下进行大充大放的倍率性能.从图5中可以看出,LNM-H在电流密度不断增加的情况下,放电比容量也在急剧下降,在8 C时,容量保持率仅有68.2%.而LNM-S和LNM-Y的放电比容量在大倍率下依然保持着较好的稳定性,尤其在8 C时,两者的容量保持率依然有77.5%.对比3种材料在8 C时的放电比容量,LNM-Y的放电比容量依然有98 mA h g^{-1} ,明显优于另外两个样品.

图6为Li/LNM-S、Li/LNM-H和Li/LNM-Y半电池在3.0~5.1 V电压区间的循环伏安测试曲线.3种样品均在4.0 V附近出现 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的氧化还原峰^[14-18],而一般在 $P4_332$ 结构的样品上是不会出现如此明显的 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的氧化还原峰,作者认为样品中出现的 Mn^{3+} 离子应该是来源于没有完全参与镍锰尖晶石形成的 Mn_2O_3 前驱体.LNM-S和LNM-Y则在4.7和4.9 V附近分别出现了尖锐的 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 的氧化还原峰^[14-18].而LNM-H在4.7和4.9 V附近的一对氧化还原峰极化很大,进而导

图2 LNM-S (a1, a2, a3), LNM-H (b1, b2, b3)和LNM-Y (c1, c2, c3)样品的SEM和TEM图(网络版彩图)

Figure 2 TEM and SEM images of LNM-S (a1, a2, a3), LNM-H (b1, b2, b3), LNM-Y (c1, c2, c3) samples (color online).

图3 LNM-Y样品的SEM图。(a) 颗粒横截面图; (b) 大倍率颗粒表面形貌图(网络版彩图)

Figure 3 SEM images of LNM-Y sample. (a) The cross section of particle; (b) the enlarged morphology of particle (color online).

致了其较差的循环稳定性和倍率性能。

为了进一步探索微观结构对LNM电极材料电化学性能的影响,对Li/LNM-S、Li/LNM-H和Li/LNM-Y 3种半电池进行交流阻抗测试。图7为这3个半电池经3次活化后再充电至容量一半以及电池循环200次后再

充电至容量一半时所测的交流阻抗图谱。表1是根据图7中的等效电路拟合得到的相关数值。等效电路上的 R_1 为电极和电解液的阻抗, R_2 是电极表面和电解液间的电荷迁移阻抗。如图7(a)和表1所示,同中空结构的LNM-H和核壳结构的LNM-Y相比,内部实心结构的

图 4 LNM-S、LNM-H和LNM-Y在0.2 C下的首次充放电曲线(a)和1 C下的循环性能(b) (网络版彩图)

Figure 4 The initial charge-discharge voltage profiles at 0.2 C (a) and cycling performance at 1 C (b) of the samples LNM-Y, LNM-H and LNM-S (color online).

LNM-S在3次(0.2 C)循环后, 阻抗 R_2 值最大, 为110.5 ohm, 不利于锂离子在材料内部的脱嵌, 因此导致实心结构的LNM-S的放电容量偏低. 图7(b)和表1显示经200次循环后的电池阻抗大幅增加从而导致图5(b)中200次循环后放电容量的降低. 对比3个样品的阻值变化可知, 核壳结构的LNM-Y电极材料在200次循环后的阻抗增加值最小. 以上结果表明, 这种核壳结构在充放电循环过程中有利于提高材料的长循环稳定性和倍率性.

图8为LNM-S、LNM-H和LNM-Y 3种电极材料在200次循环后的微观形貌图. 从图8中可以看出, 核壳结构的LNM-Y电极材料依然可以观察到完整的球形颗粒, 而实心结构的LNM-S的球形颗粒有部分损坏. 但是, 在空心结构的LNM-H电极材料中已经观察不到任何球形颗粒, 表明在长循环过程球形颗粒的中空结构

图 5 LNM-S、LNM-H和LNM-Y在大充大放条件下不同倍率的性能考察(网络版彩图)

Figure 5 Discharge capacity of LNM-Y, LNM-H, LNM-S measured at different current rates (color online).

图 6 LNM-S、LNM-H和LNM-Y的循环伏安图(网络版彩图)

Figure 6 CV profiles for the first cycle of LNM-Y, LNM-H, LNM-S samples (color online).

已经全部坍塌破碎. 这些结果进一步证明了LNM-Y电极材料的核壳结构在长循环过程中有利于保持球形结构的完整性, 以此维持循环的稳定性.

3.3 高温下(55℃)的循环稳定性

图9为3种电极材料在55℃下的循环稳定性考察. 从图9中可以看出, 核壳结构的LNM-Y表现出了优异的高温稳定性, 表明这种核壳结构不仅有利于提高材料常温的稳定性, 更有利于提高材料的高温稳定性.

图7 Li/LNM-S、Li/LNM-H和Li/LNM-Y半电池在室温、0.2 C下循环3次后的交流阻抗谱图(a)和在1 C 200次循环后的交流阻抗谱图(b) (网络版彩图)

Figure 7 EIS spectra of Li/LNM-Y, Li/LNM-H and Li/LNM-S half-cells after 3 cycles at 0.2 C (a) and 200 cycles at 1 C (b) at RT (color online).

表1 通过拟合得到的样品阻抗数据

Table 1 The EIS impedance fitting results for samples

样品	R_1^{3rd} (ohm)	R_2^{3rd} (ohm)	R_1^{200th} (ohm)	R_2^{200th} (ohm)
LNM-S	9.961	110.5	7.54	349.9
LNM-H	6.156	99.56	8.514	423.2
LNM-Y	3.509	105.9	6.601	261.1

但是, 对于实心结构的LNM-S和空心结构的LNM-H, 随着循环次数的增加, 两者的放电容量急剧下降. 同时发现, 3种电极材料高温下的首次放电容量相对常温下均有不同程度的减少, 按损失量排序为LNM-H>LNM-Y>LNM-S, 而这与相应的材料比表面积排序相同. 因此, 这种容量的不同程度的损失可能主要是高

图8 LNM-S (a), LNM-H (b)和LNM-Y (c) 3种电极材料循环200次后的SEM图

Figure 8 SEM images of LNM-S (a), LNM-H (b) and LNM-Y (c) samples after 200 cycles at 1 C and RT.

图9 LNM-S、LNM-H和LNM-Y电极材料在1 C、55 °C下的循环性能考察(网络版彩图)

Figure 9 The electrochemical cycling performance of LNM-Y, LNM-S and LNM-H at 1 C and 55 °C (color online).

温下电解液和电极表面的副反应导致的.

以上的测试结果表明, 独特的核壳结构有利于增加电极材料与电解液的充分接触, 同时也缩短锂离子的扩散路径, 进而提高了电极材料的电化学性能.

4 结论

采用 Mn_2O_3 前驱体成功地合成了实心、空心 and 核壳3种微结构的 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 电极材料, 并进行了一系列的测试表征. 结果表明, 独特的核壳结构既能够保证长循环过程中的结构稳定性, 又缩短了锂离子的扩散路径, 从而显著改善材料的电化学性能. 与实心结构的LNM-S和空心结构的LNM-H电极材料相比, 核壳结构的LNM-Y电极材料表现出了优异的电化学稳定性和倍率性能, 1 C下室温(25 °C)循环200次后容量保持率仍有88.3%且在8 C时也依然有98 mA h g⁻¹的放电容量.

参考文献

- 1 Armand M, Tarascon JM. *Nature*, 2008, 451: 652–657
- 2 Goodenough JB, Kim Y. *Chem Mater*, 2010, 22: 587–603
- 3 Choi NS, Chen Z, Freunberger SA, Ji X, Sun YK, Amine K, Yushin G, Nazar LF, Cho J, Bruce PG. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 9994–10024
- 4 Sathiya M, Abakumov AM, Foix D, Rousse G, Ramesha K, Saubanère M, Doublet ML, Vezin H, Laisa CP, Prakash AS, Gonbeau D, VanTendeloo G, Tarascon JM. *Nat Mater*, 2015, 14: 230–238
- 5 Manthiram A, Chemelewski K, Lee ES. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 1339–1350
- 6 Xu R, Zhang X, Chamoun R, Shui J, Li JCM, Lu J, Amine K, Belharouak I. *Nano Energy*, 2015, 15: 616–624
- 7 Fang X, Ge M, Rong J, Zhou C. *ACS Nano*, 2014, 8: 4876–4882
- 8 Wu Y, Zhang J, Cao C, Khalid S, Zhao Q, Wang R, Butt FK. *Electrochim Acta*, 2017, 230: 293–298
- 9 Zhao E, Wei L, Guo Y, Xu Y, Yan W, Sun D, Jin Y. *J Alloys Compd*, 2017, 695: 3393–3401
- 10 Kim S, Kim M, Choi I, Kim JJ. *J Power Sources*, 2016, 336: 316–324
- 11 Gu YJ, Li Y, Chen YB, Liu HQ. *Electrochim Acta*, 2016, 213: 368–374
- 12 Lin M, Ben L, Sun Y, Wang H, Yang Z, Gu L, Yu X, Yang XQ, Zhao H, Yu R, Armand M, Huang X. *Chem Mater*, 2015, 27: 292–303
- 13 Braun PV, Cho J, Pikul JH, King WP, Zhang H. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 2012, 16: 186–198
- 14 Zhong GB, Wang YY, Zhang ZC, Chen CH. *Electrochim Acta*, 2011, 56: 6554–6561
- 15 Zhong GB, Wang YY, Yu YQ, Chen CH. *J Power Sources*, 2012, 205: 385–393
- 16 Verrelli R, Scrosati B, Sun YK, Hassoun J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 5206–5211
- 17 Sha O, Qiao Z, Wang S, Tang Z, Wang H, Zhang X, Xu Q. *Mater Res Bull*, 2013, 48: 1606–1611
- 18 Chemelewski KR, Manthiram A. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 12465–12471
- 19 Tao S, Kong F, Wu C, Su X, Xiang T, Chen S, Hou H, Zhang L, Fang Y, Wang Z, Chu W, Qian B, Song L. *J Alloys Compd*, 2014, 705: 413–419
- 20 Konishi H, Suzuki K, Taminato S, Kim K, Zheng Y, Kim S, Lim J, Hirayama M, Son JY, Cui Y, Kanno R. *J Power Sources*, 2014, 269: 293–298
- 21 Zhu YR, Yi TF, Zhu RS, Zhou AN. *Ceram Int*, 2013, 39: 3087–3094
- 22 Huang B, Li X, Wang Z, Guo H, Xiong X, Wang J. *J Alloys Compd*, 2014, 583: 313–319
- 23 Verrelli R, Hassoun J, Farkas A, Jacob T, Scrosati B. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 15329–15333
- 24 Fan Y, Wang J, Tang Z, He W, Zhang J. *Electrochim Acta*, 2007, 52: 3870–3875
- 25 Sun Y, Hong KJ, Prakash J. *Electrochem Commun*, 2013, 4: 344–348
- 26 Hwang T, Lee JK, Mun J, Choi W. *J Power Sources*, 2016, 322: 40–48
- 27 Yang T, Zhang N, Lang Y, Sun K. *Electrochim Acta*, 2011, 56: 4058–4064
- 28 Wen W, Chen S, Fu Y, Wang X, Shu H. *J Power Sources*, 2015, 274: 219–228
- 29 Liu Y, Zhang M, Xia Y, Qiu B, Liu Z, Li X. *J Power Sources*, 2014, 256: 66–71
- 30 Zhu Z, Qilu Z, Zhang D, Yu HY. *Electrochim Acta*, 2014, 115: 290–296
- 31 Jo M, Lee YK, Kim KM, Cho J. *J Electrochem Soc*, 2010, 157: A841–A845
- 32 Qiao Y, Li SR, Yu Y, Chen CH. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 860–867
- 33 Sun YK, Myung ST, Kim MH, Prakash J, Amine K. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 13411–13418
- 34 Jiang L, Yuan X, Liang J, Zhang J, Wang H, Zeng G. *J Power Sources*, 2016, 331: 408–425
- 35 Guan C, Xia X, Meng N, Zeng Z, Cao X, Soci C, Zhang H, Fan HJ. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 9085–9095
- 36 Qiao Y, Yu Y, Jin Y, Guan YB, Chen CH. *Electrochim Acta*, 2014, 132: 323–331
- 37 Zhu W, Liu D, Trottier J, Gagnon C, Guerfi A, Julien CM, Mauger A, Zaghib K. *J Power Sources*, 2014, 264: 290–298
- 38 Liu MH, Huang HT, Lin CM, Chen JM, Liao SC. *Electrochim Acta*, 2014, 120: 133–139
- 39 Shiu JJ, Pang WK, Wu S. *J Power Sources*, 2013, 244: 35–42
- 40 Alcántara R, Jaraba M, Lavela P, Tirado JL, Zhecheva E, Stoyanova R. *Chem Mater*, 2004, 16: 1573–1579
- 41 Kunduraci M, Al-Sharab JF, Amatucci GG. *Chem Mater*, 2006, 18: 3585–3592
- 42 Niketic S, Couillard M, MacNeil D, Abu-Lebdeh Y. *J Power Sources*, 2014, 271: 285–290
- 43 Yi TF, Xie Y, Ye MF, Jiang LJ, Zhu RS, Zhu YR. *Ionics*, 2011, 17: 383–389

Synthesis and electrochemical performance of core-shell structured $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ microspheres for lithium ion batteries

Miao-Miao Deng^{1,2}, Zhong-Feng Tang¹, Yu Shao¹, Bang-Kun Zou¹, Chun-Hua Chen^{1*}

¹ Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

² School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China

*Corresponding author (email: cchchen@ustc.edu.cn)

Abstract: The 5 V-cathode material $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ microspheres with hollow, solid or core-shelled inner structures for the lithium-ion batteries are designed and fabricated by a multi-step synthesis procedure. Scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), powder X-ray diffraction (XRD) analysis, Fourier transformed infrared (FTIR) are employed to characterize the microstructures. Compared with the hollow and solid inner structures, the core-shell structured $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ exhibits excellent cycling stability and outstanding rate performance, which delivers a discharge capacity of $111.5 \text{ mA h g}^{-1}$ after 200 cycles at 1 C, and 98 mA h g^{-1} at 8 C, respectively. Further analyses with cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy demonstrate that the core-shell structure can provide structural stability and shortened lithium diffusion path at both room and elevated temperatures.

Keywords: lithium-ion battery, lithium nickel manganese oxide, microstructure, cathode, electrochemical property

doi: [10.1360/N032018-00030](https://doi.org/10.1360/N032018-00030)