

高温型锰酸锂正极材料的晶体形貌控制和电化学性能

赛喜雅勒图, 胡华胜, 夏永高*, 肖锋, 刘兆平*

中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201

* 联系人, E-mail: xiayg@nimte.ac.cn; liuzp@nimte.ac.cn

2013-07-05 收稿, 2013-10-11 接受

宁波市科技创新团队项目(2012B82001)和浙江省自然科学基金(LY13B030007)资助

摘要 尖晶石锰酸锂动力电池循环寿命较短和储藏性能差的主要原因之一是锰酸锂的锰易溶解于电解液中, 特别在高温下(60 °C)锰的溶解尤为严重. 目前, 锰酸锂的高温容量衰减机理虽已得到广泛的研究, 但主要集中在脱嵌锂过程中的结构变化与容量之间的关系上. 事实上, 锰酸锂表面结构(晶面)及其界面反应很大程度上影响 Mn 的溶解. 本文在控制锰酸锂氧缺陷的基础上, 通过结合设计类球形锰酸锂单晶颗粒, 可以减小其(111)晶面的面积, 从而减少锰的溶解, 进而提高锰酸锂材料的晶体结构稳定性和高温循环性能. 结果表明, 由这种类球形锰酸锂正极材料制作成的 18650 型电池具有优异的循环性能, 在常温下 1 C 倍率充放电循环 2500 次后, 电池容量保持率维持在 80%左右; 即使在 60 °C 高温下, 400 次循环后, 容量保持率仍达 80%.

关键词

尖晶石锰酸锂
正极材料
形貌
锰溶解

目前有希望应用于电动汽车和储能领域等大型锂离子电池正极材料主要有改性的高温型锰酸锂(LiMn₂O₄)、磷酸铁锂(LiFePO₄)和镍钴锰酸锂(Li(Ni_xCo_yMn_z)O₂)三元材料. 其中, 三元材料由于钴的资源缺乏、镍钴成本高和价格波动大等原因, 普遍认为很难成为大型锂离子电池的主流. 磷酸铁锂由于低温性能差、高倍率性能不佳和一致性差等问题使得其大规模应用受到限制. 尖晶石型锰酸锂具有原料成本低、合成工艺简单、热稳定性好、倍率性能和低温性能优越等优点, 一直被认为是大型锂离子电池的首选材料.

尖晶石锰酸锂 LiMn₂O₄ 能够产生 4.1 V 的电压平台, 理论容量 148 mAh/g, 实际容量 120 mAh/g. 早在 20 世纪 80 年代, Thackeray 等人^[1]发现尖晶石结构的锰酸锂中的锂离子能够进行电化学可逆的嵌入与脱出, 从而引起了众多研究者的广泛关注. 研究者已经运用 X 射线衍射、中子衍射、核磁共振波谱仪和拉曼光谱等手段对其晶体结构进行了详细的研究.

LiMn₂O₄ 属于 Fd3m 空间群, 氧原子位于晶核的 32e 位置, 呈立方密堆积排列. 锰占据一半八面体空隙 16d 位置, 而锂占据 1/8 四面体 8a 位置. 空的四面体和八面体通过共面和共边相互联结, 形成三维的锂离子扩散通道^[2-4]. 虽然锰酸锂具有价格低、环境友好、快速充放电和优异的低温性能等诸多优点, 但是锰酸锂的高温性能问题(高温循环性差和高温储藏)一直是阻碍其大规模应用的主要障碍^[5].

到目前为止, 许多研究者针对尖晶石锰酸锂在脱-嵌锂过程中的结构变化, 提出了两种高温循环衰减机理: Jahn-Teller 效应和氧缺陷. 越来越多的人认为其循环衰减随着锰价态的减小而增加, 这个本质的原因是由于氧缺陷引起的. 在具有典型的氧缺陷尖晶石的首次充放电曲线中^[6], 一般都会出现一个 3.2 V 平台, 同时伴随着 4.5 V 平台的产生, 而且两者的容量相等. Gao 和 Dahn^[7]已经将这个 3.2 V 平台作为检测尖晶石氧缺陷的定性指标. 在我们前期的工作中^[8,9], 已经研究了氧缺陷(δ)和容量保持率(C_{50}/C_1)

引用格式: 赛喜雅勒图, 胡华胜, 夏永高, 等. 高温型锰酸锂正极材料的晶体形貌控制和电化学性能. 科学通报, 2013, 58: 3350-3356

Lee S X L T, Hu H S, Xia Y G, et al. Morphology-control preparation and electrochemical performance of Mn-spinel cathode materials (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2013, 58: 3350-3356, doi: 10.1360/972013-805

的关系. 实验数据表明, 容量保持率和 δ 呈直线关系, 用公式可以表示为: $C_{50}/C_1=(100-2.17\times 103\delta)/100$. 当直线延伸到 $\delta=0$ 时, 容量保持率接近于 100%. 由此可见, 氧缺陷是循环过程中容量衰减的重要原因之一.

在循环过程中, 化学计量比的尖晶石锰酸锂, 在 4.1 V 以上的高电压段的容量会逐渐减少, 多次循环后充电曲线的形状和富锂尖晶石的充电曲线相似, 而低电压段则不会出现容量衰减的现象. 氧缺陷尖晶石锰酸锂的循环衰减不仅仅发生在高压段, 也发生在低压段. 氧缺陷尖晶石和化学计量比尖晶石在充电脱锂过程中发生的相变是不一样的, 对于氧缺陷尖晶石, 在低压段和高压段, 都有两个立方相共存区域, 而化学计量比的尖晶石虽然在高压段出现两个立方相共存区域, 但在低压段则是单相反应. 也就是说, 在两相反应区域内锂离子的嵌入和脱出是直接导致尖晶石锰酸锂容量衰减的根本原因.

为了提高尖晶石锰酸锂的循环性能, 许多课题组采用不同的金属离子(如 Li^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} 等)来取代尖晶石的 16d 位置的 Mn^{9-15} . 实验结果表明, 这些金属离子掺杂对于改善循环性能是非常有效的. Xia 等人^[8,9]认为, 金属离子的掺杂实际上是抑制尖晶石锰酸锂在合成过程中氧缺陷的产生, 使得材料在充电过程中, 整个高低压区域内都是单相反应, 而不是结构不稳定的两相区域, 因此可以推测这种材料具有良好的循环稳定性. 此外, 一些课题组则采用少量 F^- 或 S^{2-} 置换 O^{2-} 位的方法, 实验结果也证实这种方法对改善循环性能也是有效的, 这可能与 32e 位置的氧缺陷得到改善有关^[15-17]. 虽然金属阳离子或者阴离子的掺杂可以在一定程度上提高材料的高温循环稳定性, 但还是无法避免其与电解液中游离 HF 反应, 导致锰的溶解. 伴随着锰的溶解, 从而发生结构的变化, 并造成容量衰减. 而且在全电池中, 电解液中溶解的锰会破坏石墨负极 SEI 膜的形成, 从而导致全电池循环性能急剧下降^[18,19]. 由此可见, 锰的溶解是影响锰酸锂电池高温性能的另一关键因素. 最近, 许多课题组已经意识到控制锰酸锂的晶体形貌对其 Mn 的溶解有着重大影响. 对于尖晶石锰酸锂而言, 前驱体种类和合成条件不同可以得到多种多晶面的锰酸锂. 一般最为常见的晶体形态有八面体(图 1(a))和多面体(图 1(b)). Thackeray 研究组^[20] 通过第一性原理计算得出 Mn-或者 Mn-O 相连各个面的表面能大小排列为 $(111)>(110)>(001)$ (多面体的锰酸

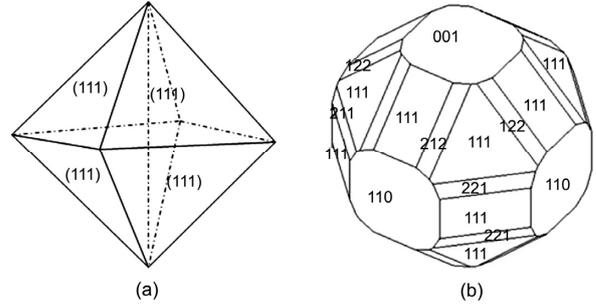


图 1 八面体(a)和多面体(b)的锰酸锂模型结构

锂模型). Kaga 等人^[21]报道了在高温储藏实验中, 具有多面体晶形的尖晶石锰酸锂在电解液中锰的溶解量比八面体晶形的锰酸锂低 40%左右. 同时他们认为锰的溶解主要发生在(111)面上, 多面体多晶锰酸锂的(111)面比八面体锰酸锂(111)面的更小, 这个结果和 Thackeray 组的计算结果相当吻合. 这些报道结果表明, 在化学计量比的尖晶石锰酸锂的基础上, 如何去减小(111)面, 从而减少高温储藏过程中锰的溶解, 是提高高温循环性的关键.

从目前国内外研究进展来看, 提高锰酸锂高温循环性和储藏性能的关键在于控制氧缺陷和减少(111)面. 在控制氧缺陷基础上, 我们通过控制单晶锰酸锂微观形貌的球形化, 减小锰酸锂的(111)晶面的面积, 从而减少在电解液中 Mn 的溶解, 进而提高锰酸锂材料的晶体结构稳定性、改善锰酸锂材料的高温电化学性能.

1 实验

(i) 材料合成. 采用具有不同种类或不同形貌的锰氧化物 EMD、 Mn_3O_4 、预处理 Mn_3O_4 、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (国药试剂, 分析纯)和 Al_2O_3 (国药试剂, VK-L30)按 1.05:1.80:0.1 摩尔比配比后, 进行高速球磨混合均匀, 然后在 900 °C 下焙烧 20 h 后, 自然冷却至室温, 得到中间产物. 然后再将中间产物进行研磨过筛, 在 650 °C 下回火 4 h 后, 再自然冷却至室温, 最终获得 3 种具有不同形貌的高温型锰酸锂样品, 分别依次描述为样品 a, 样品 b 和样品 c.

(ii) 样品表征. 通过德国 D8 Advance X 射线衍射仪(Cu $\text{K}\alpha$ 辐射, 40 kV, 40 mA)对样品物相进行表征; 利用 S-4800 场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察颗粒的表面形貌; 使用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP, Perkin-Elmer, 2100 DV)对产物进行元素

测量分析; 采用 BET 法氮吸附比表面测定仪(F-Sorb 2400)测定样品的比表面积。

(iii) 样品电化学性能测试. 扣式半电池测试: 按黏结剂聚四氟乙烯(PVDF)、导电剂乙炔黑与锰酸锂正极活性物质按 80:10:10(wt%)的比例依次加入 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中混合均匀, 采用涂布器将所得浆料涂覆在铝箔集流体上, 在红外灯下烘干后得到厚度约为 30~50 μm 的正极片, 正极片的面密度约为 5 mg/cm². 采用冲片机将正极片冲成直径为 1.3 cm 的圆片, 小圆片称重后在 120 °C 抽真空干燥 24 h 后放入氩气干燥手套箱内组装成 2032 扣式电池. 正极片和锂片之间采用 Celgard2502 隔膜分开, 采用张家港国泰华荣新材料有限公司 1 mol/L LiPF₆/碳酸乙烯酯(EC)+二甲基碳酸酯(DMC) (体积比=1:1)作为电解液. 采用武汉鑫诺电子公司 Land 电池程控测试仪对组装的电池进行了恒电流充放电实验。

18650 全电池测试: 将类球形锰酸锂、导电剂炭黑 SP(瑞士产, 工业级)、导电剂炭黑 V7(中国四川产, 工业级)和黏结剂聚偏氟乙烯 PVDF(美国产, 工业级)按质量比 90:5:3:2 (wt%) 的比例依次加入 *N*-甲基吡咯烷酮(中国南京产, 工业级)溶剂中混合均匀后, 涂覆于厚度 16 μm 的铝箔(中国河北产, 99.7%)上, 面密度约为 24.95 mg/cm², 在 80 °C 下真空(真空度大于-0.08 MPa)干燥, 以 20 MPa 的压力辊压极片, 分切得到厚度 125 μm、尺寸为 540 mm×56 mm 的正极片. 将中间相碳微球(中国深圳产, 工业级)、导电炭黑 SP(瑞士产, 工业级)、导电炭黑 SFG6(瑞士产, 工业级)、羧甲基纤维素钠(中国江苏产, 工业级)和羧基丁苯橡胶(中国河南产, 工业级)按质量比 90:2:3.5:2:2.5 (wt%) 的比例依次加入去离子水中混合均匀后, 涂覆于厚度 9 μm 的铜箔上(中国广东产, 99.9%), 面密度约为 24.35 mg/cm², 在 60 °C 下真空干燥, 以 10 MPa 的压力辊压极片, 分切得到厚度 183 μm 的负极片. 将所

制的极片在 80 °C 下真空干燥 24 h, 采用日本东燃 F20BHE, 张家港国泰华荣新材料有限公司 1 mol/L LiPF₆/碳酸乙烯酯(EC)+二甲基碳酸酯(DMC)(体积比=3:7)作为电解液, 在充满氩气的手套箱内组装 18650 型电池. 采用武汉蓝电电池测试系统 LAND-CT2001B 对组装的电池进行电化学性能测试。

2 结果与讨论

2.1 尖晶石锰酸锂的晶体形貌控制

图 2 显示了实验中 3 种不同原料合成的锰酸锂样品的 X 射线衍射图. 从图中可以看出, 这 3 种样品都具有立方对称性的 Fd-3m 结构, 衍射数据与 LiMn₂O₄ (PDF 卡 35-0782)相对应, 不存在杂峰, 由此说明所合成的材料均为单一相的尖晶石结构. 同时, 我们也注意到样品 a, b 和 c 的(111)晶面与(311)晶面对应的相对峰强度比分别为 3.78, 3.56, 3.21. 这一结果表明在这 3 个样品中, 样品 a 沿(111)面择优生长最为明显, 而样品 c 相对较弱。

从图 3(a)~(c)的扫描电子显微镜图可以看出, 样

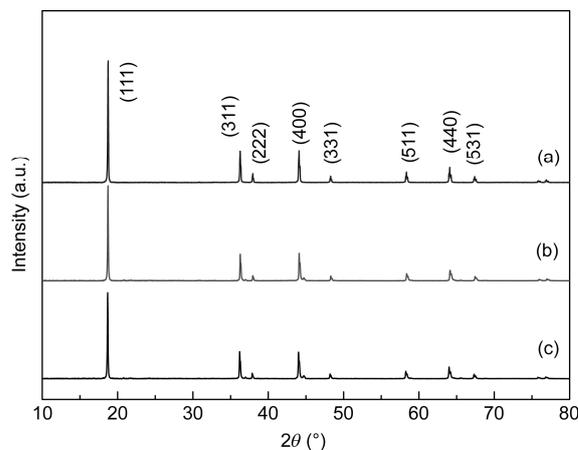


图 2 各晶体形貌锰酸锂的 XRD

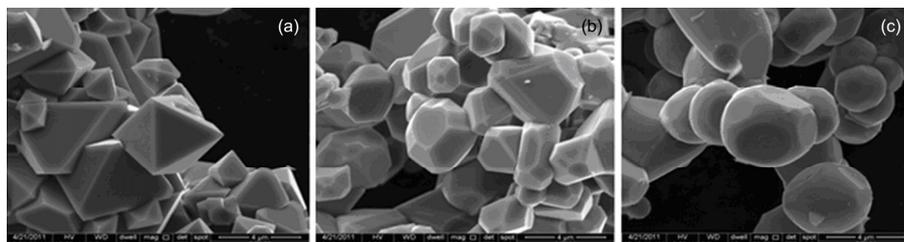


图 3 各晶体形貌锰酸锂的 SEM

(a) 八面体; (b) 多面体; (c) 类球形

品 a 为八面体形貌, 样品 b 为多面体形貌, 样品 c 为类球形形貌. 由此可见, 类球形锰酸锂正极材料已经被成功地合成, 而且随着锰酸锂晶体形貌的变化, 这些(111)晶面的面积也随之发生改变, 其中类球形形貌锰酸锂材料的(111)晶面面积最小. 这个结果与 XRD 测试结果相吻合, 符合我们预先设计的晶体形貌. 根据先前的文献报道, 我们预期这种晶体形貌的锰酸锂具有更稳定的表面状态, 可以减少在电解液中 Mn 的溶解, 从而获得更好的高温循环性能.

2.2 电解液对合成产物腐蚀后形貌和晶体结构的影响

目前锂离子电池商业应用中最为广泛的导电盐是 LiPF_6 , 它具有较高的离子电导率和稳定的电化学性能. 然而, 一般电解液在长时间放置后, 或在电池制作过程中, 受操作环境的影响, 水含量都会大幅度增加. 而且, LiPF_6 对水很敏感、易水解产生 HF 酸, 特别在高温更容易水解. 因此在不同水含量电解液条件下, 考察锰酸锂的高温储藏性能显得尤为重要. 表 1 是 3 种不同晶体形貌锰酸锂测得的比表面积及 60°C 不同含水量电解液腐蚀实验中上层清液中测得的 Mn 离子溶解量. 具体测试方法: 在充满氩气的手套箱中, 按照 H_2O 与电解液的质量比为 0wt%, 0.05wt%, 0.1wt%, 0.2wt%, 0.3wt% 制成含有不同比例水分的电解液, 取 0.2 g 制得的不同晶体形貌的锰酸锂分别放入装有 10 mL 含有不同比例水分电解液的聚四氟乙烯试管中浸泡. 再把试管放入烘箱中, 在 60°C 条件下放置 7 d 后取出, 采用 ICP 对试管上层清液中的锰元素含量进行测试. 其中电解液为 1 mol/L 的 LiPF_6 的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC)混合溶液(体积比 1:1). 从表 1 可以看出, 样品类球形锰酸锂的比表面积最小, 达到 $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$, 说明通过晶面控制锰酸锂材料的形貌, 可以使锰酸锂材料的比表面积减小; 在相同含水量的情况下, Mn 的溶解量呈现如下趋势:

八面体>多面体>类球形, 这一结果表明材料与电解液接触的面积越小 Mn 的溶解量也越小; 针对同一样品, 随着电解液中的含水量增加, Mn 的溶解量也呈现逐渐增大的趋势; 但当电解液中的含水量达到 0.3wt% 的时候, 材料形貌对 Mn 的溶解量基本没有影响, 都出现了大量锰的溶解.

为了进一步研究电解液中水含量对锰酸锂晶体形貌的影响, 同时为了便于比较, 本文主要对 60°C 下, 含水量较多(H_2O 含量为 0.2wt%) 浸泡 7 d 的锰酸锂腐蚀实验后的结构和形貌进行了比较分析. 图 4 显示了电解液腐蚀实验后 3 种样品的 X 射线衍射图. 从图中可以看出, 八面体锰酸锂电解液腐蚀实验后的样品中在 25° 附近出现了大量 Mn_2O_3 的衍射峰, 而锰酸锂的衍射峰变得比较弱, 由此可见, 材料中锰的溶解导致结构发生坍塌; 而多面体锰酸锂和类球形锰酸锂很好地保持了腐蚀实验前单一的尖晶石结构, 未出现杂峰. 这些实验结果进一步证明锰的溶解主要发生在(111)面, 多面体和类球形锰酸锂的晶体结构在这 3 种材料中表现较为稳定.

图 5 是不同晶体形貌锰酸锂在含水电解液浸泡后样品的扫描电子显微镜图. 从图 5 可以看出, 浸泡后的八面体锰酸锂的(111)晶面表面完全腐蚀, 表面产生大量附着物; 而浸泡后多面体的锰酸锂的(111)晶面表面似乎部分晶面整体剥落, 也可能是该晶面表层整体加厚; 而浸泡后类球形锰酸锂表面除裸露的小面积(111)被少量腐蚀外, 其他球形处没有呈现腐蚀的痕迹. 我们相信浸泡电解液后形貌的变化主要是因为锰的溶解造成的.

2.3 合成产物的电化学性能

为了验证这 3 种具有不同形貌锰酸锂是否具有氧缺陷, 我们进行了 0.2 C 倍率下的常温电池实验, 其首次充放电曲线在图 6 中显示. 从图中可以看到这 3 种材料均未在 3.2 V 处出现平台, 由此可以判断这 3

表 1 合成产物的比表面积及 60°C 电解液腐蚀实验中 Mn 元素溶解量

样品	比表面积 (m^2/g)	Mn 元素溶解量(mg/L)				
		H_2O 含量 1 (0 wt%)	H_2O 含量 2 (0.05wt%)	H_2O 含量 3 (0.1wt%)	H_2O 含量 4 (0.2wt%)	H_2O 含量 5 (0.3wt%)
八面体	0.9	247	544	1656	1664	1649
多面体	0.5	185	302	664	996	1686
类球形	0.3	113	253	344	807	1624

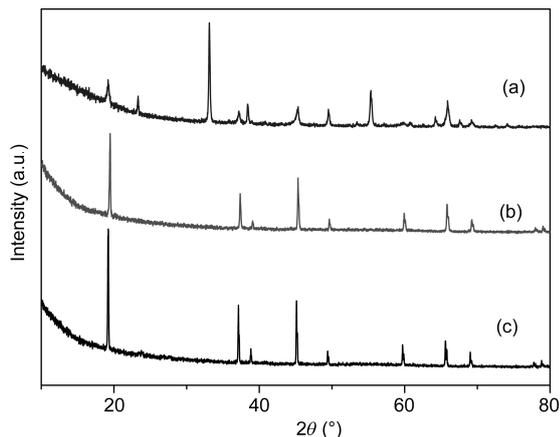


图4 锰酸锂的电解液腐蚀后的XRD图和SEM图

种锰酸锂虽然形貌不同,但基本上都没有氧缺陷存在.而且,这3种材料均显示了相似的容量,基本维持在100 mAh/g附近.

图7是不同形貌锰酸锂扣式电池在55℃条件下的循环性能图.由图7可知,八面体锰酸锂的首次放电比容量为99.6 mAh/g,第100次循环放电比容量只有82.8 mAh/g,容量保持率仅达到83%;多面体锰酸锂首次放电比容量100.8 mAh/g,第100次循环放电比容量虽有87.6 mAh/g,但容量保持率达到87%;类

球形锰酸锂的高温循环性能最优,首次放电比容量99.7 mAh/g,第100次循环放电比容量仍保有91.7 mAh/g,容量保持率竟达到92%.结合锰的溶解实验,我们相信类球形锰酸锂具有优异的高温循环性能应该归因于其小的锰溶解量.

为了进一步验证类球形锰酸锂的电化学性能,我们采用中间相碳微球(MCMB)作为负极,高温类球形锰酸锂作为正极,组装成18650电池进行了测试.由图8所示,类球形锰酸锂/MCMB电池显示了优越的倍率性能和低温性能.即使在11 C的高倍率下,其容量达到0.1 C倍率下的90%以上.−20℃测定时,虽然放电电压平台有所下降,但容量仍然保持了常温放电容量的92%以上.这些结果充分说明这种晶体形貌的锰酸锂不会影响其锂离子的扩散,而且这种电池也显示了优异的常温和60℃循环性能.在常温下2500次循环后,容量保持率仍然维持在80%左右,而在60℃高温下,400次循环后,容量保持率仍达到80%以上.这样优异的循环性归因于类球形锰酸锂化学计量比和其稳定的晶体形貌.锰酸锂具有化学计量比的结构组成,从而可以提高材料的结构稳定性,而类球形形貌具有小的(111)面可以减少锰在电解液中的溶解.

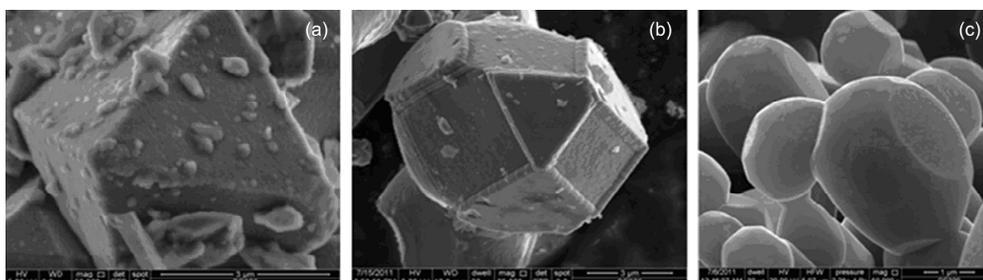


图5 锰酸锂的电解液腐蚀后SEM图

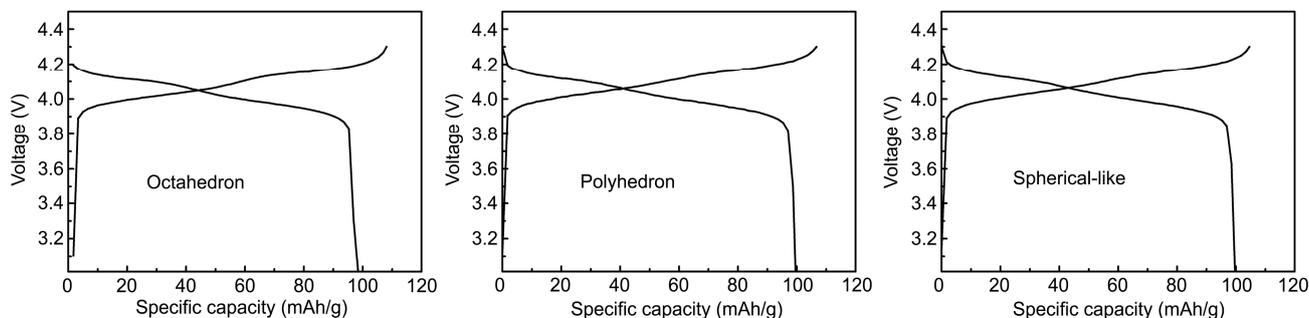


图6 不同形貌锰酸锂的首次充放电曲线

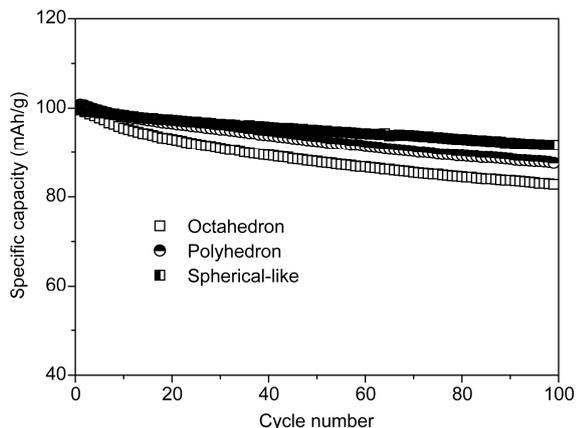


图 7 不同形貌锰酸锂材料的 55 循环性能图

3 结论

通过选择合适的掺杂金属元素和合成条件来控制尖晶石锰酸锂的氧缺陷, 虽然在一定程度上可以改善锰酸锂的高温循环性能, 但还是无法满足其在动力电池方面的应用. 本文在解决氧缺陷的基础上, 通过设计具有类球形的单晶尖晶石锰酸锂材料, 减小锰酸锂的(111)晶面的面积, 从而减少在电化学循环过程中电解液对 Mn 的溶解, 来提高锰酸锂材料的晶体结构稳定性和改善锰酸锂材料的高温电化学性能. 实验结果表明, 类球形锰酸锂材料在电解液中 Mn 的溶解度最小, 显示出优异的循环性能.

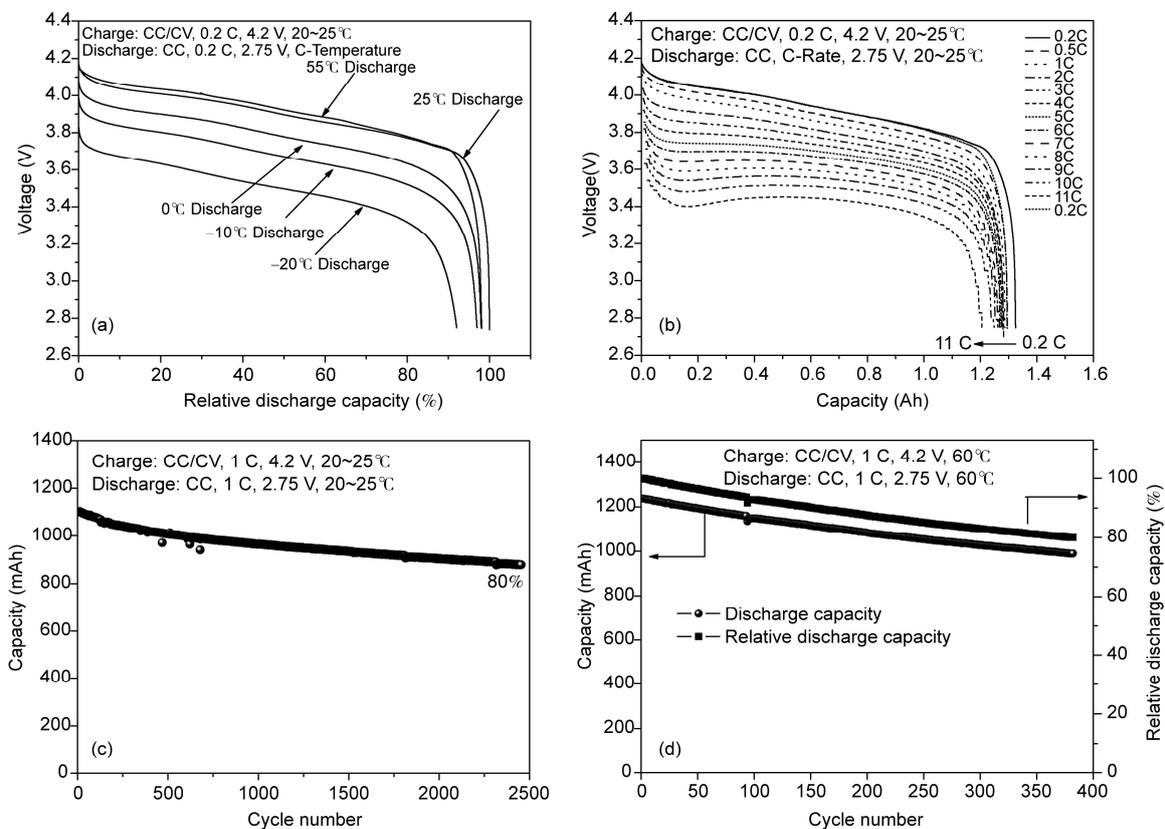


图 8 类球形锰酸锂/MCMB 18650 电池数据

(a) 倍率性能, (b) 低温性能, (c) 常温循环, (d) 60°C 高温循环

参考文献

- 1 Thackeray M M, David W I F, Bruce P G, et al. Lithium insertion into manganese spinels. *Mater Res Bull*, 1983, 18: 461-472
- 2 Amundsen B, Paulsen J. Novel lithium-ion cathode materials based on layered manganese oxides. *Adv Mater*, 2001, 13: 943-956
- 3 Whittingham M S. Lithium batteries and cathode materials. *Chem Rev*, 2004, 104: 4271-4301
- 4 王兆翔, 陈立泉, 黄学杰. 锂离子电池正极材料的结构与改性. *化学进展*, 2011, 23: 284-301

- 5 Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 2001, 414: 359–367
- 6 Yoshio M, Noguchi H, Wang H Y, et al. Correlation of oxygen deficiency with discharge capacity at 3.2 V for $(\text{LiMn})_3\text{O}_{4-z}$. *J Power Sources*, 2006, 154: 273–275
- 7 Gao Y, Dahn J R. Synthesis and characterization of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ for Li-Ion battery applications. *J Electrochem Soc*, 1996, 143: 100–114
- 8 Xia Y G, Wang H Y, Zhang Q, et al. Oxygen deficiency, a key factor in controlling the cycle performance of Mn-spinel cathode for lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2007, 166: 485–491
- 9 Xia Y G, Zhang Q, Wang H Y, et al. Improved cycling performance of oxygen-stoichiometric spinel $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_{4+\delta}$ at elevated temperature. *Electrochim Acta*, 2007, 52: 4708–4714
- 10 Myung S K, Komaba S, Kumagai N. Enhanced structural stability and cyclability of Al-doped LiMn_2O_4 spinel synthesized by the emulsion drying method. *J Electrochem Soc*, 2001, 148: 482–489
- 11 Du K, Xie J Y, Wang J L, et al. $\text{LiMn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ spinel prepared by a modified citrate route with combustion. *J Power Sources*, 2003, 119-121: 130–133
- 12 Wang H C, Lu C H. Dissolution behavior of chromium-ion doped spinel lithium manganate at elevated temperatures. *J Power Sources*, 2003, 119-121: 738–742
- 13 Shaju K M, Subba Rao G V, Chowdari B V R. Spinel phases, $\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ (M=Co, Co-Al, Co-Cr, Cr-Al), as cathodes for lithium-ion batteries. *Solid State Ionics*, 2002, 148: 343–350
- 14 Sun Y K. Synthesis and electrochemical characterization of a new Se-doped spinel material for lithium secondary batteries. *J Appl Electrochem*, 2001, 31: 1149
- 15 Shin Y J, Manthiram A. High rate, superior capacity retention $\text{LiMn}_{2-2y}\text{Li}_y\text{Ni}_y\text{O}_4$ spinel cathodes for lithium-ion batteries. *Electrochem Solid-State Lett*, 2003, 6: A34–A36
- 16 Tsai Y W, Santhanam R, Hwang B J, et al. Structure stabilization of LiMn_2O_4 cathode material by bimetal dopants. *J Power Sources*, 2003, 119-121: 701–705
- 17 Han C H, Hong Y S, Hong H. S, et al. Electrochemical properties of iodine-containing lithium manganese oxide spinel. *J Power Sources*, 2002, 111: 176–180
- 18 Sun Y K, Park G S, Lee Y S, et al. Structural changes (degradation) of oxysulfide $\text{LiAl}_{0.24}\text{Mn}_{1.76}\text{O}_{3.98}\text{S}_{0.02}$ spinel on high-temperature cycling. *J Electrochem Soc*, 2001, 148: 994–998
- 19 Amatucci G G, Pereira N, Zheng T, et al. Failure mechanism and improvement of the elevated temperature cycling of LiMn_2O_4 compounds through the use of the $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ solid solution. *J Electrochem Soc*, 2001 148: A171–A182
- 20 Benedek R, Thackeray M M. Simulation of the surface structure of lithium manganese oxide spinel. *Phys Rev B*, 2011, 83: 195439
- 21 Kaga K, Hiroaki M, Kajiyam K, et al. Effect of polyhedron primary particle of Mn-spinel on electrochemical and Mn dissolution properties at high temperature. In: *The 51th Battery Symposium in Japan*, 2010

Morphology-control preparation and electrochemical performance of Mn-spinel cathode materials

LEE SaiXiYaLeTu, HU HuaSheng, XIA YongGao, XIAO Feng & LIU ZhaoPing

Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China

The disadvantage of the LiMn_2O_4 batteries is a capacity fade during charge-discharge cycling or high temperature storage. It is well known that this deterioration is mainly caused by Mn dissolution from spinel, especially at elevated temperature (60°C). Extensively studies have been made to explain its degraded cycling performance, but these studies mainly focused on investigating the structural change during lithium intercalation/de-intercalation process. In fact, the recent researches have shown that the surface structure and interface reaction of Mn-spinel greatly affect the Mn dissolution of spinel. In this study, we have successfully synthesized oxygen stoichiometric Mn-spinel cathode with spherical-like morphology. It has a much smaller (111) plane area compared with the single crystal octahedral or polyhedral Mn-spinel products. The decrease of the plane area could reduce the Mn dissolution during cycling process, which made it have better cycling performance than the commercial products. The electrochemical test results showed that 18650 cylinder batteries using this spherical-like Mn-spinel cathode material has an excellent cycle performance with the capacity retention of 80% after 2500 cycles at room temperature. Even at elevated temperature of 60°C, the capacity retention still reached 80% after 400 cycles.

Mn-spinel, cathode materials, morphology, Mn dissolution

doi: 10.1360/972013-805