



锂离子电池正极材料富锂锰基固溶体的研究进展

杜柯, 胡国荣

中南大学冶金科学与工程学院, 长沙 410083

E-mail: duke22@csu.edu.cn

2011-10-18 收稿, 2011-11-15 接受

中南大学中央高校基本科研业务费(2010QZZD0101)资助

摘要 富锂锰基固溶体 $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 具有超过目前所用正极材料 1 倍的高比容量, 是很有潜力的下一代锂离子电池用正极材料, 但是其他电化学性能, 特别是功率特性尚不能满足应用要求. 从机理研究、合成工艺和性能改进 3 方面综述了富锂锰基固溶体型锂离子电池正极材料 $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 的研究现状, 提出了下一步的研究思路 and 方向.

关键词

富锂锰基固溶体
锂离子电池
正极材料
电化学性能
功率特性

以电动汽车和电网蓄能为重大应用背景的下一代锂离子动力电池, 在满足安全、环保、成本、寿命等方面的基本条件下, 关键性能指标是高能量密度和快速放电能力. 例如, 美、日等国对下一代锂离子动力电池的能量密度要求达到了 300 Wh/kg, 是目前正在发展的磷酸铁锂动力电池能量密度的 2 倍以上. 电池的能量密度主要取决于电极材料的能量密度, 因此实现这一目标必然要求电极材料的能量密度相应会有大幅度的提高. 提高材料的能量密度有 2 个途径: 一是提高材料的比容量, 即单位重量或单位体积材料中的电量存储能力; 二是提高材料的工作电压.

目前开发的锂离子电池正极材料主要包括层状的钴酸锂(LiCoO_2)^[1]、镍酸锂(LiNiO_2)^[2]、锰酸锂(LiMnO_2)^[3]、尖晶石结构锰酸锂(LiMn_2O_4)^[4]、橄榄石型结构磷酸铁锂(LiFePO_4)^[5], 以及镍钴酸锂($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{O}_2$)^[6]、镍钴锰酸锂($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$)^[7]等含锂氧化物, 比容量均在 200 mAh/g 以下, 相对于稳定在 350 mAh/g 以上的碳负极^[8]来说, 正极材料的低容量已成为进一步提高锂离子电池能量密度的瓶颈, 亟需开发更高容量的新型正极材料.

富锂锰基固溶体正极材料可用通式 $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 来表达, 其中 M 为过渡金属,

$0 \leq x \leq 1$, 结构类似于 LiCoO_2 , 具有很高的放电比容量, 是目前所用正极材料实际容量的 2 倍左右; 由于材料中使用了大量的 Mn 元素, 与 LiCoO_2 和三元材料 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ 相比, 不仅价格低, 而且安全性好、对环境友好. 因此, $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 材料被众多学者视为下一代锂离子电池正极材料的理想之选.

高比容量的富锂锰基固溶体材料是在开发锰材料作为锂离子电池正极材料的研究过程中被发现的. Li_2MnO_3 的结构类似于 LiCoO_2 , 归属于空间群为 R-3m 型的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状结构, 其中部分锂原子占据岩盐结构的 3a 位, 过渡金属层中 3b 位置上包含 1/3 锂和 2/3 锰, 氧原子占据 6c 位. 20 世纪末, 科研人员开始研究 Li_2MnO_3 作为锂离子电池正极的可能性, 他们发现, Li_2MnO_3 所含的 +4 价锰难以进一步氧化, 电化学活性很差^[9-16], 虽然可通过酸处理^[17]或者电化学手段^[9]激活其一定的电化学性能, 循环性能仍然很差. 近年来, 日本科学工作者通过 Fe 和 Ru 元素掺杂, 在一定程度上提高了电化学性能^[18-21].

另一方面, 有关研究的结果表明, Li_2MnO_3 可与 LiMnO_2 , LiCrO_2 等层状材料形成稳定的富锂锰基固溶体, 从而改善这类活性层状材料在循环过程中的

结构稳定性. Johnson 等人^[22,23]首先用 Li_2MnO_3 来稳定 LiMnO_2 , Ammundsen 等人^[24,25]用 Li_2MnO_3 来稳定 LiCrO_2 , 制备获得的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Cr}_{0.4}]\text{O}_2$ 在 2.5~4.5 V 范围内, 55℃下可稳定释放出约 200 mAh/g 的比容量. 进一步的研究发现, 当首次充电电压超出常规锂离子电池上限电压时, 这种富锂锰基固溶体材料会在 4.5 V 左右出现充电平台^[26,27], 从而产生的容量超出了按过渡金属元素的氧化还原计算所获得的值. 尽管该平台对应的电化学反应不可逆, 复合材料却能在接下来的充放电中(在 2~4.8 V 之间)保持比容量超过 200 mAh/g.

富锂锰基固溶体 $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 材料中, M 可以是一种过渡金属元素, 也可以是几种过渡金属的固溶体, 已经研究的 M 包括: Cr ^[28,29], Mn ^[21,22], Co ^[30-32], Ni ^[25,33], Ni-Co ^[34,35], Ni-Mn ^[6,11,36], Ni-Co-Mn ^[23,37-41], Fe ^[18-20,42]和 Ru ^[21]等. 通过选择合适的常规层状材料和优化固溶体材料中的成分比例, 可制备出放电比容量接近 300 mAh/g 左右的正极材料, 其能量密度达到 900 Wh/kg. 目前综合考虑性能和成本, M 为 Ni-Mn 和 Ni-Mn-Co 较为理想. 为了获得高容量, 固溶体材料中 Li_2MnO_3 的含量至少在 30% 以上. 由于 LiMn_2O_4 的氧晶格排列与层状材料一样, Johnson 等人^[43,44]还进一步制备了性能优良的 $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 和 $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 等层状-尖晶石复合固溶体材料.

目前, 对富锂锰基固溶体 $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 材料的大量研究主要可分为反应机理研究、合成工艺研究和性能改进研究几个方面.

1 锰基固溶体材料的反应机理研究

关于 $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 材料的结构, 部分研究者认为它是 2 种层状材料 Li_2MnO_3 和 LiMO_2 的固溶体, 分子式也可写为 $\text{Li}[\text{Li}_{x/3}\text{Mn}_{2x/3}\text{M}_{(1-x)}]\text{O}_2$. 氧采取六方密堆积的方式排列, 纯锂层和过渡金属/锂混合层交替排列. 在过渡金属/锂混合层内, 锂和过渡金属元素是否为有序排列曾经存在争议. Ammundsen 等人^[28,45]对 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Cr}_{0.4}]\text{O}_2$ (可写为 $0.6\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot 0.4\text{LiCrO}_2$)进行了延展 X 光吸收精细结构光谱(extended X-ray absorption fine structure, EXAFS)和锂的核磁共振(NMR)测试, 他们分析认为, 在该材料中出现了 Li_2MnO_3 和 Mn^{4+} 掺杂的 LiCrO_2 组分富集的晶畴; Lu 等人^[46]认为, 上述研

究并没有给出晶畴的大小尺寸, 他们对 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$ (可写为 $(1-2x)\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot 3x\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$)的 XRD 谱进行晶格参数的计算表明, 其值连续变化, 这证明了锂和过渡金属元素形成了真正的完全固溶体. 但是 Kim 等人^[47]和 Yoon 等人^[48]采用高清晰的透射电子显微镜(HRTEM)证明, 在 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 中, 特别是 $x>0.1$ 时, 该材料在纳米尺度上呈现了 2 种晶格条纹, 表明它是由 Li_2MnO_3 和 LiMnO_2 的纳米瞬间隔交互生长而成, 并不是连续均匀的单相. 后来, Kikkawa 等人^[49]采用扫描透射电子显微镜与电子能量损失光谱联用(scanning transmission electron microscope-electron energy loss spectroscopy, STEM-EELS), 在二维空间观察 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$ (可写为 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}]\text{O}_2$), 发现其中存在着 Li_2MnO_3 和 LiFeO_2 分立两相, 并且锂离子在两相中的嵌入脱出存在着明显的先后过程. 综上所述, 大多数研究人员接受的观点是, 在 $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 材料的过渡金属/锂混合层内, 锂和过渡金属元素有序排列, 形成超晶格结构; 该材料是 Li_2MnO_3 组分和 LiMO_2 在纳米尺度上的两相均匀混合物.

在解释 $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 材料的充放电机理上, 目前的研究主要集中在首次充电过程. 这类材料在首次充电过程中会出现 2 个明显不同的步骤: 在低于 4.5 V 时, 充电曲线呈现 S 型, 锂层中的 Li 脱出, 同时过渡金属 M 发生氧化还原反应, 这与传统的层状材料 LiCoO_2 , LiNiO_2 和 LiMnO_2 等的反应机理一致; 当充电电压高于 4.5 V 时, 充电曲线呈现平台状的 L 型. 对于 4.5 V 处的平台容量, 最初有研究认为来自 $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{5+}$ 的氧化反应^[50], 但研究者在考察 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$ 体系时, 通过原位 X 射线衍射(*in situ* XRD)测试材料晶格参数的变化情况, 结果表明, 在 4.5 V 平台处过渡金属元素的价态没有发生变化, 因此, 他们提出了氧元素氧化机理^[46,51,52]: 即 4.5 V 平台处, Li^+ 的脱出伴随着 O 元素发生氧化反应, 并且脱出材料晶格进入电解液. 这一解释得到了充放电容量实验数据的较好支持: 电压 4.45 V 以下的容量对应于 Ni^{2+} 完全氧化成 Ni^{4+} (相应地, 有 $2x$ 个 Li^+ 脱出); 而电压 4.45~4.7 V 的充电容量与脱出锂层中剩余的 $(1-2x)$ 个 Li^+ 可以很好地匹配^[51]. Armstrong 等人^[53]采用微分电化学质谱(DEMS), 在 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ (可写成 $0.6\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot 0.4\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$)

O₂)的首次充电过程中检测到了 O₂ 的释放,并进一步提出,材料表面的氧发生氧化,会引起结构的变化:混合层中的锂会迁移到锂层中,留下的八面体空位由体相的过渡金属元素通过协同作用扩散占据,因此,几乎所有的锂均可以脱出.最近, Koyama 等人^[54]通过第一性原理的计算进一步支持了氧元素氧化理论.与此同时, Bruce 课题组^[55,56]提出了质子交换机理:通过热重和质谱联用技术(TGA-MS),测定了 Li[Li_{0.23}Ni_{0.15}Mn_{0.62}]O₂ 首次充电到不同阶段时材料的元素组成,发现材料结构中出现了大量的氢(H)元素,其含量与脱出的 Li 量以及容量值有很好的对应关系.他们认为, 4.5 V 平台对应的这部分容量是由于锂离子与电解液氧化分解产生的质子发生交换而产生的,这种质子交换现象在较高的电池工作温度下更为明显.氧元素氧化机理和质子交换机理都有较充分的实验数据支持,因此都具有一定的合理性.例如, Johnson 等人^[57]发现,在高温(50℃)下,材料首次充电释放出的容量超出了氧脱出理论计算值,将氧脱出理论和质子交换理论结合在一起,可以较好地解释这一现象.而 Bruce 课题组^[58]在研究 Li₂MnO₃ 首次充电的初期阶段发现,电极材料中 H⁺含量远低于质子交换理论的计算值,同时,为了解释交换所需的 H⁺来源,也采纳了氧脱出机理.另外, Hong 等人^[59]提出的观点不同于上述 2 种理论,他们测量了 Li[Li_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}]O₂ 首次充电前后极片质量的变化,结果表明,氧很可能并未脱出晶格,因此,他们认为 Mn-O 之间形成了π键, Mn⁴⁺的 3 个 d 电子进入反键 t_{2g}^{*}轨道,氧为电子给体,产生了对应的 4.5 V 平台,但 Hong 等人通过拆极片称重来测量氧是否脱出晶格,可能带来较大的实验误差.因此,我们认为,对于 4.5 V 平台容量,目前可接受的较理想解释是:在常温和首次充电 4.5 V 平台前期,以及过渡金属层中含有 Ni 等元素时,主要是氧脱出机理起作用;在高温(55℃)和首次充电后期,主要是质子交换机理起作用.

2 锰基固溶体材料的制备工艺研究

目前,锰基固溶体 xLi[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O₂·(1-x)LiMO₂ 材料的制备大多数采用共沉淀法^[46,50~65],也有部分研究者采用 sol-gel 法^[66~68]、固相法^[21,41,69]、燃烧法^[70,71]和水热法^[72]等工艺来制备锰基固溶体 xLi[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O₂·(1-x)LiMO₂ 材料,但获得的材料性能不及共沉淀法稳定.

2.1 共沉淀法

共沉淀法即将过渡金属以离子形式在水溶液中混合均匀,再通过碱性沉淀剂,主要为氢氧化物^[46,50~53,55~64]或碳酸盐^[54,65,66],控制沉淀条件,使溶液中已经混合均匀的各个组分按目标计量比沉淀出来,合成出混合氢氧化物或碳酸盐共沉淀前驱体.然后,与锂盐在高温下煅烧,得到目标产物.共沉淀法可使几种过渡金属离子在溶液中充分接触,基本上能达到原子级水平,使样品的形貌易于形成规则球形,粒径分布均匀,从而保证最终的产物电化学性能稳定.

Lim 等人^[60]以 NaOH 和 NH₄OH 作为沉淀剂,镍、钴、锰的硫酸盐作为原料合成球形的 Co_xMn_yNi_{1-x-y}-(OH)₂,进一步与 LiOH 在 900℃合成的 Li[Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O₂(0.6Li[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O₂·0.4Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O₂)材料在 2.0~4.6 V 范围内以 20 mA/g 放电,容量达 243.8 mAh/g; Wu 等人^[61]将镍、钴、锰的醋酸盐溶解于去离子水中,然后逐滴滴入 KOH 溶液中,生成 Ni, Co, Mn 的混合氢氧化物前驱体,再将该前驱体与 LiOH 混合,在 900℃烧结 24 h,冷却后得到 Li[Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O₂ 材料,该材料在 2.0~4.8 V 范围以 12.5 mA/g 放电,容量达 253 mAh/g,且放电循环 30 次后,容量保持率仍为 91%; Guo 等人^[62]将 Ni, Co, Mn 的醋酸盐混合溶液缓慢滴加入 LiOH 溶液中,得到 Ni, Co, Mn 的混合氢氧化物沉淀,过滤干燥后,将混合氢氧化物与计量比的 LiOH 混合,在 900℃下煅烧 3 h,冷却后制得 Li[Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O₂,该合成材料在 2.0~4.8 V 范围以 18 mA/g 放电,容量达 250 mAh/g,经 20 次循环后,容量为 210 mAh/g 左右;胡伟等人^[63]通过碳酸盐共沉淀法合成前驱体,并与碳酸锂混合,经高温焙烧得到的 0.5Li₂MnO₃·0.5Li[Mn_{0.5}Ni_{0.5}]O₂ 正极材料在 2.5~4.6 V,电流密度为 0.2 mA/cm² 的充放电条件下,放电容量达 248 mAh/g,具有较好的电化学性能; Lu 等人^[51]以 LiOH·H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O 和 Mn(NO₃)₂·6H₂O 为原料,通过共沉淀法制得 Li[Ni_xLi_(1/3-2x/3)Mn_(2/3-x/3)]O₂,当 x=5/12 时,该材料的电化学性能表现最好,在 3.0~4.4 V 范围以 10 mA/g 放电,容量约为 160 mAh/g,在 2.0~4.8 V 范围以 10 mA/g 放电,容量达到 225 mAh/g.

2.2 溶胶-凝胶法

Kim 等人^[67]将 Li(CH₃COO)₂·H₂O, Ni(CH₃COO)₂·4H₂O, Mn(CH₃COO)₂·4H₂O 和 Co(CH₃COO)₂·4H₂O

溶解到蒸馏水中,用乙醇酸作为螯合剂,在反应过程中用 NH_4OH 来调节 pH 7~7.5 之间,然后将反应体系在 70~80℃ 下蒸发,得到黏性的透明胶体.将胶体在 450℃ 于空气中烘 5 h,得到粉末,球磨后于 950℃ 烧结 20 h,并淬冷,得到非化学计量的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.1-\text{Ni}_{0.35-x/2}\text{Co}_x\text{Mn}_{0.55-x/2}}]\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.3$).经电化学性能测试,在 2.5~4.6 V 之间充放电有较高的放电比容量,达到 184~195 mAh/g,表现出较好的电化学性能. Deng 等人^[64]以乙醇酸为螯合剂,以 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为原料,采用溶胶凝胶法合成的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 材料在 2.0~4.6 V 之间以 0.1 mA/cm² 进行充放电,放电容量为 200 mAh/g,而在 2.0~4.3 V 之间充放电时,首次放电容量仅为 69 mAh/g,当该材料首次 2.0~4.6 V 之间以 0.1 mA/cm² 充放电后,再在 2.0~4.3 V 之间进行充放电循环时,容量为 114 mAh/g. Lee 等人^[68]以 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, LiNO_3 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为原料采用溶胶凝胶法合成的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.55}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.15}]\text{O}_2$ 在 2.0~4.8 V 之间以 20 mA/g 放电,容量可达 240 mAh/g,经首次循环后以 40 mA/g 放电,循环 50 次后,容量为 140 mAh/g 左右.

溶胶凝胶法虽可合成电化学性能优良的材料,但产物的形貌不易控制,通常需要消耗大量较昂贵的有机酸或醇,成本较高,不适于大规模生产,目前仅限于实验室研究.

2.3 固相法

Yu 等人^[41]先将化学计量比的草酸和 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合碾磨 30 min,以确保完全反应,再加入计量比的醋酸镍、醋酸钴和醋酸锰,将混合物碾磨 1 h 后得到粉红色糊状前驱体,将该前驱体置于 150℃ 真空干燥箱中,24 h 后取出,再将其在 700℃ 下煅烧,得到 $0.65\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot 0.35\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 材料.该材料在 2.5~4.6 V 范围以 100 mA/g 电流密度充放电,首次放电容量仅为 97 mAh/g,随着充放电的进行,容量逐渐增大,经 25 次循环后放电容量达到最高值 229 mAh/g,50 次循环后容量保持为 216 mAh/g,电化学性能表现良好. Mori 等人^[21]以 Li_2CO_3 , MnO_2 和 RuO_2 为原料,压片后在 1200℃ 的氧气气氛中煅烧,获得的 $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Ru}_{0.6}\text{O}_3$ 在 2~4.8 V 范围内以 0.1 C 放电,首次容量为 197 mAh/g,10 次后下降为 169

mAh/g.

固相法制备富锂锰基固溶体要求原料很好地混合,并在煅烧过程中保证几种过渡金属离子充分地扩散.目前,固相法制备该材料的文献较少,很可能与该工艺制备的材料性能不够理想有关.本课题组^[69]通过对原材料进行超细球磨,高温固相煅烧制备的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ 在 2~4.8 V 范围内,60 mA/g 的放电电流密度下,首次比容量可达到 248.2 mAh/g,循环 50 次后,放电比容量保持为 239.4 mAh/g,容量保持率达到了 96.4%.

2.4 燃烧法

Kim 等人^[70]以 LiNO_3 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料,采用蔗糖燃烧法合成的 $\text{Li}[\text{Li}_{1/6}\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/6}\text{Co}_{1/6}]\text{O}_2$ 材料在 2.0~4.8 V 范围内,0.2 C 下首次放电比容量为 225 mAh/g,经 50 次循环后,比容量降为 175 mAh/g. Ryu 等人^[71]将一定量比的 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, LiNO_3 和 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解在已加入醋酸或葡萄糖的有机溶剂中,并于 80~90℃ 下不停搅拌,随着溶剂的蒸发,混合溶液变成一种黏性胶状物,再将该胶状物在 400℃ 煅烧 1 h,经过剧烈的分解过程得到灰状粉末,将该粉末碾磨后,在 500℃ 煅烧 3 h,再将其碾磨后,在 800℃ 煅烧 7 h,冷却后制得最终产物 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$,在电压范围为 2.0~4.8 V,电流为 40 mA/g 条件下充放电,容量可达 257 mAh/g,当电流为 200, 600, 1200 mA/g 时,放电容量分别为 221, 190 和 161 mAh/g. 与其他方法相比,燃烧法制备的锂离子正极材料所需烧结时间少,但循环性能较差,而且大规模工业化生产过程复杂.

综上所述,共沉淀法仍是目前实验室最理想的制备富锂锰基固溶体材料的工艺.同时,由于共沉淀法制备球形氢氧化镍和传统镍钴锰三元材料前驱体的工艺已经成熟,通过参数的调整和控制,可以很好地用于共沉淀法制备富锂锰基固溶体材料的大规模生产.

3 锰基固溶体材料的性能改进研究

锰基固溶体 $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 材料尽管拥有很高的比容量,但其实际应用仍存在几个问题:首次循环不可逆容量高达 40~100 mAh/g;倍率性能差,1 C 容量在 200 mAh/g 以下;高充电电压

引起电解液分解,使得循环性能不够理想,以及使用的安全性问题.上述问题是由该材料的反应机理所决定的,从目前的文献报道来看,改性的方法主要集中在以下几种.

3.1 表面包覆

为了增加循环容量和保持循环稳定性, Wu 等人^[61]采用 3% Al_2O_3 对 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ 进行包覆,获得的材料首次放电容量可从 253 提高到 285 mAh/g,首次不可逆容量从 75 下降到 41 mAh/g,前 50 次循环容量保持率从 90% 提高到 94%. 该课题组^[73,74]还对 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ 进行了 AlPO_4 包覆,当包覆量为 2% 时,材料的首次放电容量为 279 mAh/g,首次不可逆容量为 27 mAh/g,但前 30 次循环的容量保持率却从 91% 下降为 87%, X 射线光电子能谱(XPS)实验表明,材料表面形成了 Li_3PO_4 , 部分 Al 扩散进入了母体材料晶格.

Zheng 等人^[75]研究了 TiO_2 包覆 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ 的性能改善情况. 经 TiO_2 包覆的 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ 的首次充放电效率得到了明显改善,同时该材料在 55℃ 时的循环性能得到提高,他们认为, TiO_2 的包覆抑制了过渡金属的溶解和副反应的发生,使材料具有良好的热稳定性和较高的容量. 同时,该课题组还进行了 AlF_3 包覆 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ 的实验研究^[76],通过包覆,材料在 0.1 C 充放电时的首次不可逆容量从 75.5 减小为 47 mAh/g,当在 0.5 C 条件下充放电时,80 次循环后的放电容量保持率从 67.8% 提高到 88.5%,说明 AlF_3 包覆不仅能提高材料的充放电效率,还能改善材料的循环性能.

Lee 等人^[68]采用 $\text{Co}_2(\text{PO}_4)_3$, 在 $\text{Li}[\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.15}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ 材料表面进行包覆,获得材料的首次放电容量和循环性能都有所提高,在 2.0~4.8 V 范围内以 20 mA/g 放电,首次容量达 250 mAh/g,经 50 次循环后,容量仍保持在 220 mAh/g 以上.

为了提高锰基固溶体材料的倍率性能, Thackeray 课题组^[77]采用 Li-Ni-PO_4 , 对 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{0.44}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.31}\text{O}_2$ 进行表面包覆,获得的材料在 1 C 的放电容量可达到 200 mAh/g,相比未包覆材料(约 170 mAh/g)有大幅提高. 他们认为,在材料表面可能生成了诸如 $\text{Li}_{3-x}\text{Ni}_{x/2}\text{PO}_4$ 等固相离子导体,不仅包覆保护体相材料,还增加了离子电导率,从而提

高了材料的倍率性能.

Wang 等人^[78]通过 2% AlPO_4 +3% Al_2O_3 , 对 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ 进行了双层包覆,获得的材料在低倍率下的容量高达 295 mAh/g,首次不可逆容量只有 26 mAh/g,在 2 C 时的容量可达到 215 mAh/g. 作者认为,优秀的电化学性能来自双包覆层对首次充电后产生的氧空位的更有效保留和对不必要的 SEI 膜形成的抑制作用.

最近, Zhao 等人^[79]研究发现,在 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 的表面包覆 4% Mn-O 层所获得的材料,在 1 C 和 2 C 倍率下,循环 50 次后仍有 211 和 210 mAh/g 的容量. 他们认为,在材料的表面形成了 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 层.

一般认为,这些包覆在富锂锰基固溶体材料表面的过渡金属化合物本身是电化学惰性物质,能够有效减少活性物质与电解液的反应,抑制首次充电结束时氧空位的消失. 同时,部分过渡金属离子在退火处理过程中还会进入母体材料的晶格^[61],起到稳定结构的作用,从而可以提高循环过程中材料的稳定性.

另外,借鉴磷酸铁锂材料中用碳材料来提高倍率性能的方法,也有研究使用碳材料对富锂锰基固溶体进行表面包覆. 例如,吴晓彪等人^[80]以过渡金属乙酸盐和氢氧化锂为原料,采用共沉淀方法制备了 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$, 并对该材料进行表面包碳,包碳后材料结构没有变化,表面覆盖上一层纳米级的碳颗粒,且在 18 mA/g, 2.0~4.8 V 电位范围内首次放电比容量从 250 提高到 259 mAh/g,30 次循环后,比容量从 207 提高到 218 mAh/g,在 180 mA/g 时放电比容量为 206.4 mAh/g,较包碳前比容量提高了 8.9%,包碳后首次放电容量、倍率性能、循环性能均得到提高. Liu 等人^[81]通过真空溅射的方式,在 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.25}\text{Li}_{0.15}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 表面包覆了高纯石墨,其 5 C 放电容量可达到 150 mAh/g.

3.2 与其他材料复合

考虑到富锂锰基固溶体材料具有很高的首次不可逆容量, Gao 等人^[82,83]提出一种新思路,即采用锂受体型正极材料如 V_2O_5 , $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 和 LiV_3O_8 , 来与锰基固溶体材料复合,从而吸收容纳首次充电脱出的不可回嵌的大量锂离子. 通过控制 2 种材料的比例,可使复合材料的首次充放电效率等于或超过 100%.

如使用 V_2O_5 与 $Li[Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O_2$ 复合, 当 V_2O_5 的用量为 25%, $Li[Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O_2-V_2O_5$ 的首次充电容量为 242 mAh/g, 而首次放电容量达到了 300 mAh/g. 由于这种复合材料是 2 种电化学活性材料的物理混合, V_2O_5 , $Li_4Mn_5O_{12}$ 和 LiV_3O_8 的循环性能不佳, 导致了复合材料的循环性能比未复合的材料要差.

3.3 表面改性

为了提高首次放电效率, Johnson 等人^[84]和 Kim 等人^[85]提出, 采用酸处理材料表面, 即通过化学方法预先脱出部分 Li_2O . 他们发现, 将 $0.5Li_2MnO_3 \cdot 0.5LiNi_{0.44}Co_{0.25}Mn_{0.31}O_2$ 置于 0.1 mol/L 硝酸溶液, 浸泡数小时取出, 300℃处理 5 h, 首次不可逆容量从 78% 提高到 95%, 但是, 后续循环的效率从未处理样的 99%降低至 97%以下, 同时, 倍率性能也变差了.

Denis 等人^[86,87]首次报道, 将锰基固溶体材料 $Li[Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O_2$ 用 $(NH_4)_2SO_4$ 溶液进行表面处理, 脱出部分锂, 使得表面的层状结构转变为尖晶石结构, 由于尖晶石材料具有锂离子的三维扩散通道, 可提高材料的倍率性能, 获得的最佳材料在 1.2 C 放电倍率下可达到 230 mAh/g 的容量.

最近, Abouimrane 等人^[88]提出, 可将 $Li_{1.12}Mn_{0.55}Ni_{0.145}Co_{0.1}O_2$ 置于含 3.5%氢气的氩气中, 250℃煅烧 3 h, 使材料表面的少量 Mn^{4+} 还原成 Mn^{3+} , 形成八面体位置上 1 种元素(Mn)的 2 种价态离子, 有利于极子迁移, 从而提高材料的倍率性能, 该材料在 320 mA/g 的电流下可释放出 196 mAh/g 的容量.

3.4 制备特殊结构或形态的材料

Min 等人^[89]合成了纳米线状的 $Li[Ni_{0.25}Li_{0.15}Mn_{0.6}]O_2$, 在 0.3 C 的首次放电容量为 311 mAh/g, 而 7 C 的放电容量高达 256 mAh/g. 最近, Wei 等人^[90]报道, 可通过合成具有非择优取向的纳米材料来大幅提高材料的倍率性能, 其 6 C 放电容量可达到 197 mAh/g, 他们认为, Li^+ 嵌入和脱出锰基固溶体材料的晶体时, 在垂直于 c 轴方向是能量最低的途径.

Kang 等人^[91]采用 F 取代 $Li[Li_{0.2}Ni_{0.15}Co_{0.1}Mn_{0.55}]O_2$ 中的部份 O, 尽管 $Li[Li_{0.2}Ni_{0.175}Co_{0.1}Mn_{0.525}]O_{1.95}F_{0.05}$ 首次放电容量降低至 220 mAh/g 左右, 但在前 40 次循环中容量没有衰减, 有效地提高了材料的循环性能.

3.5 低上限电压预充电处理

Ito 等人^[39,92]发现, 通过对 $Li[Ni_{0.17}Li_{0.2}Co_{0.07}Mn_{0.56}]O_2$ 进行循环过程中形貌的 HRTEM 观察, 从首次充放电开始, 材料颗粒表面就会产生微裂缝, 这很可能与材料中 O 元素的氧化脱出有关. 他们采用较低上限充电电位预充的方式, 即先将装好的电池分别在 2~4.5 V, 2~4.6 V 和 2~4.7 V 各充放电 2 次, 然后转到 2~4.8 V 区间充放, 通过这样的方式, 同样的材料前 50 次循环容量保持率可从 68%提高到 90%.

4 锰基固溶体材料的应用情况

Thackeray 课题组^[93~102]申请了 $xLi[Li_{1/3}Mn_{2/3}]O_2 \cdot (1-x)LiMO_2$ (M 为过渡金属, $0 \leq x \leq 1$) 材料的一系列美国发明专利. 2008 年 3 月, 美国国家能源部 Argonne 国家实验室与日本 Toda Kogyo 公司合作开发该产品(http://www.cmt.anl.gov/Electrochemical_Energy_Storage/Toda_Kogyo_License.shtml), 该公司认为, 这一材料可以解决目前锂离子电池在性能上遇到的问题. 2009 年 6 月, Argonne 授权著名化学公司巴斯夫(BASF)对该正极材料大规模产业化(http://www.anl.gov/Media_Center/News/2009/news090603.html), BASF 战略性地认为, 该材料将在未来的锂离子电池正极材料的市场中占有主导性的地位, 并与通用汽车合作生产汽车用动力锂离子电池. 2009 年 8 月, 美国 Envia 公司将使用该种材料制备的电池应用于 PHEV, 因此与 Argonne 实验室共同获得了 R&D 100 奖(http://enviasystems.com/downloads/Press_RD100.pdf). 据我们了解, 目前国际市场上并无富锂锰基固溶体材料的规模化商品, 但很多公司都在进行积极的开发, 日本 Toda Kogyo 公司已可提供公斤级样品.

5 结论

综上所述, 锰基固溶体材料展现了良好的应用前景, 是下一代高容量锂离子电池所需的关键材料之一, 但对于大规模应用, 该材料尚有很多需要研究的内容. 例如, 在反应机理方面, 首次充电过程中, 对于 4.5 V 处的平台即使同时采取氧脱出理论和质子交换理论, 尚有不少需要解释的问题, 如氧的去向, 以及其是否部分参与后续的充放电循环都存在着争议; 质子交换理论中的质子源于电解液的氧化分解, 这对安全性能和后续的电池循环性能会产生多大影响都尚未见报道; 质子交换是锰基固溶体特有的现

象,还是在常规的层状材料中也存在?同时,目前的理论研究大部分集中于首次充电过程,对于应用中更重要的后续循环缺乏研究和阐述.根据目前的理论,经过首次充电脱锂之后,留下的是含有质子的层状氧化物框架结构($\text{MnO}_2 \cdot \text{MO}_2$),在接下来的充放电过程中,质子是如何参与电化学反应的?其脱嵌机理是否与 LiMnO_2 和 LiMO_2 (M 为 Co , Ni , Mn , $\text{Ni}_{1/3}\text{-Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}$ 和 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$ 等)材料相同?如果相同,由于 LiMnO_2 和 LiMO_2 均无法深度脱嵌锂,该复合材料

如何保证脱嵌锂过程中结构的稳定性?同时,目前在实际应用上,对材料倍率性能的改善或是效果有限,或是工艺复杂昂贵;对低温性能的研究明显匮乏.

针对以上这些科学研究中尚未解决的问题,需要提出新的研究思路,并通过改性手段,提高首次循环效率,改善倍率性能,开发工业化技术.作为下一代新型锂离子电池正极材料,锰基固溶体材料的进一步发展需要从基础理论和实际应用两方面来推动.

参考文献

- Mizusbima K, Jones P C, Wiseman P J, et al. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$), a new cathode material for batteries of high energy density. *Mat Res Bull*, 1980, 15: 783–789
- Thomas M G S R, David W I F, Goodenough J B. Synthesis and structural characterization of the normal spinel $\text{Li}[\text{Ni}_2]\text{O}_4$. *Mat Res Bull*, 1985, 20: 1137–1146
- Gummow R J, Thackeray M M. An investigation of spinel-related and orthorhombic LiMnO_2 cathodes for rechargeable lithium batteries. *J Electrochem Soc*, 1994, 141: 1178
- Tarascon J M, Wang E, Shokoohi F K. The spinel phase of LiMn_2O_4 as a cathode in secondary lithium cells. *J Electrochem Soc*, 1991, 138: 2859–2864
- Padhi A K, Nanjundswamy K S, Goodenough J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *J Electrochem Soc*, 1997, 144: 1188–1194
- Caurant D, Baffier N, Garcia B. Synthesis by a soft chemistry route and characterization of $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) cathode materials. *Solid State Ionics*, 1996, 91: 45–54
- Ohzuku T, Makimura Y. Layered lithium insertion material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for lithium-ion batteries. *Chem Lett*, 2001, 30: 642–643
- Fong R, Sacken U Y, Dahn J R. Studies of lithium intercalation into carbons using nonaqueous electrochemical cells. *J Electrochem Soc*, 1990, 137: 2009–2013
- Kalyani P, Chitra S, Mohan T, et al. Lithium metal rechargeable cells using Li_2MnO_3 as the positive electrode. *J Power Sources*, 1999, 80: 103–106
- Park S H, Sato Y, Kim J K, et al. Powder property and electrochemical characterization of Li_2MnO_3 material. *Mater Chem Phys*, 2007, 102: 225–230
- Robertson A D, Bruce P G. Mechanism of electrochemical activity in Li_2MnO_3 . *Chem Mater*, 2003, 15: 1984–1992
- Robertson A D, Bruce P G. The origin of electrochemical activity in Li_2MnO_3 . *Chem Commun*, 2002, 2790–2791
- Boulineau A, Croguennec L, Delmas C, et al. Structure of Li_2MnO_3 with different degrees of defects. *Solid State Ion*, 2010, 180: 1652–1659
- Park S H, Ahn H S, Park G J, et al. Cycle mechanism and electrochemical properties of lithium manganese oxide prepared using different Mn sources. *Mater Chem Phys*, 2008, 112: 696–701
- Zhang W X, Liu Y, Yang Z H, et al. Synthesis and characterization of nanostructured Li_2MnO_3 from nanostructured MnOOH precursors. *Solid State Commun*, 2004, 131: 441–445
- Tang W, Kanoh H, Ooi K, et al. Preparation of a new type of manganese oxide by selective lithium extraction from monoclinic Li_2MnO_3 for lithium rechargeable batteries. *J Mater Sci Lett*, 2000, 19: 1361–1363
- Rossouw M H, Liles D C, Thackeray M M. Alpha manganese dioxide for lithium batteries: A structural and electrochemical study. *Mater Res Bull*, 1992, 27: 221–230
- Tabuchi M, Nabeshima A, Ado K, et al. The effects of preparation condition and dopant on the electrochemical property for Fe-substituted Li_2MnO_3 . *J Power Sources*, 2005, 146: 287–293
- Tabuchi M, Nabeshima Y, Ado K, et al. Material design concept for Fe-substituted Li_2MnO_3 -based positive electrodes. *J Power Sources*, 2007, 174: 554–559

- 20 Tabuchi M, Nabeshima Y, Takeuchi T. Fe content effects on electrochemical properties of Fe-substituted Li_2MnO_3 positive electrode material. *J Power Sources*, 2010, 195: 834–844
- 21 Mori D, Sakaebe H, Shikano M, et al. Synthesis, phase relation and electrical and electrochemical properties of ruthenium-substituted Li_2MnO_3 as a novel cathode material. *J Power Sources*, 2011, 196: 6934–6938
- 22 Johnson C S, Korte S D, Vaughey J T, et al. Structural and electrochemical analysis of layered compounds from Li_2MnO_3 . *J Power Sources*, 1999, 81-82: 491–495
- 23 Johnson C S, Thackeray M M. Interfaces, phenomena, and nanostructures in lithium batteries. *Electrochem Soc Inc*, 2001, PV 2000-36: 47
- 24 Ammundsen B, Desilvestro J, Steiner R, et al. The 10th International Meeting on Lithium Batteries, Como, Italy, 28 May–2 June, 2000. Ext. Abstr. No. 17
- 25 Ammundsen B, Paulsen J. Novel lithium-ion cathode materials based on layered manganese oxides. *Adv Mater*, 2001, 13: 943–956
- 26 Lu Z, MacNeil D D, Dahn J R. Layered cathode materials $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$ for lithium-ion batteries. *Electrochem Solid State Lett*, 2001, 4: A191–A194
- 27 Lu Z, Dahn J R. Understanding the anomalous capacity of $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$ cells using *in situ* X-ray diffraction and electrochemical studies. *J Electrochem Soc*, 2002, 149: A815–A822
- 28 Ammundsen B, Paulsen J, Davidson I, et al. Local structure and first cycle redox mechanism of layered $\text{Li}_{1.2}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ cathode material. *J Electrochem Soc*, 2002, 149: A431–A436
- 29 Ammundsen B, Desilvestro J, Steiner R, et al. The 10th International Meeting on Lithium Batteries, Como, Italy, May 28–June 2, 2000, Abstract 17
- 30 Numata K, Yamanaka S. Preparation and electrochemical properties of layered lithium-cobalt-manganese oxides. *Solid State Ion*, 1999, 118: 117–120
- 31 Park Y J, Hong Y S, Wu X, et al. Synthesis and electrochemical characteristics of $\text{Li}[\text{Co}_x\text{Li}_{(1/3-x/3)}\text{Mn}_{(2/3-2x/3)}]\text{O}_2$ compounds. *J Electrochem Soc*, 2004, 151: A720–A727
- 32 Sun Y, Shiosaki Y, Xia Y, et al. The preparation and electrochemical performance of solid solutions LiCoO_2 - Li_2MnO_3 as cathode materials for lithium ion batteries. *J Power Sources*, 2006, 159: 1353–1359
- 33 Zhang L, Noguchi H, Yoshio M. Synthesis and electrochemical properties of layered Li-Ni-Mn-O compounds. *J Power Sources*, 2002, 110: 57–64
- 34 Whitfield P S, Niketic S, Davidson I J. Effects of synthesis on electrochemical, structural and physical properties of solution phases of Li_2MnO_3 - $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$. *J Power Sources*, 2005, 146: 617–622
- 35 Sun Y, Ouyang C, Wang Z, et al. Effect of Co content on rate performance of $\text{LiMn}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{Ni}_{0.5-x}\text{O}_2$ cathode materials for lithium-ion batteries. *J Electrochem Soc*, 2004, 151: A504–A508
- 36 Shin S S, Sun Y K, Amine K. Synthesis and electrochemical properties of $\text{Li}[\text{Li}_{(1-2x)/3}\text{Ni}_x\text{Mn}_{(2-x)/3}]\text{O}_2$ as cathode materials for lithium secondary batteries. *J Power Sources*, 2002, 112: 634–638
- 37 Ito A, Shoda K, Sato Y, et al. Direct observation of the partial formation of a framework structure for Li-rich layered cathode material $\text{Li}[\text{Ni}_{0.17}\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.56}]\text{O}_2$ upon the first charge and discharge. *J Power Sources*, 2011, 196: 4785–4790
- 38 Lim J H, Banga H, Lee K S, et al. Electrochemical characterization of Li_2MnO_3 - $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ - LiNiO_2 cathode synthesized via co-precipitation for lithium secondary batteries. *J Power Sources*, 2009, 189: 571–575
- 39 Ito A, Li D, Sato Y, et al. Cyclic deterioration and its improvement for Li-rich layered cathode material $\text{Li}[\text{Ni}_{0.17}\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.56}]\text{O}_2$. *J Power Sources*, 2010, 195: 567–573
- 40 Yu L Y, Qiu W H, Lian F, et al. Comparative study of layered $0.65\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ - 0.35LiMO_2 ($\text{M} = \text{Co}$, $\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}$ and $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}$) cathode materials. *Mater Lett*, 2008, 62: 3010–3013
- 41 Yu L Y, Qiu W H, Lian F, et al. Understanding the phenomenon of increasing capacity of layered $0.65\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ - $0.35\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$. *J Alloys Comp*, 2009, 471: 317–321
- 42 Tabuchi M, Shigemura H, Ado K, et al. Preparation of lithium manganese oxides containing iron. *J Power Sources*, 2001, 97-98: 415–419
- 43 Johnson C S, Li N, Vaughey J T, et al. Lithium-manganese oxide electrodes with layered-spinel composite structures $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($0 < x < 1$, $0 < y < 0.33$) for lithium batteries. *Electrochem Comm*, 2005, 7: 528–536
- 44 Park S H, Kang S H, Johnson C S, et al. Lithium-manganese-nickel-oxide electrodes with integrated layered-spinel structures for lithium batteries. *Electrochem Comm*, 2007, 9: 262–268
- 45 Pan C J, Lee Y J, Ammundsen B, et al. Li MAS NMR studies of the local structure and electrochemical properties of Cr-doped lithium manganese and lithium cobalt oxide cathode materials for lithium-ion batteries. *Chem Mater*, 2002, 14: 2289–2299
- 46 Lu Z, Chen Z, Dahn J R. Lack of cation clustering in $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$ ($0 < x \leq 1/2$) and $\text{Li}[\text{Cr}_x\text{Li}_{(1-x)/3}\text{Mn}_{(2-2x)/3}]\text{O}_2$ ($0 < x < 1$). *Chem Mater*, 2003, 15: 3214–3220

- 47 Kim J S, Johnson C S, Vaughey J T, et al. Electrochemical and structural properties of $x\text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ electrodes for lithium batteries ($\text{M}' = \text{Ti}, \text{Mn}, \text{Zr}; 0 \leq x \leq 0.3$). *Chem Mater*, 2004, 16: 1996–2006
- 48 Yoon W S, Iannopollo S, Grey C P, et al. Local structure and cation ordering in O_3 lithium nickel manganese oxides with stoichiometry $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Mn}_{(2-x)/3}\text{Li}_{(1-2x)/3}]\text{O}_2$. *Electrochem Solid State Lett*, 2004, 7: A167–A171
- 49 Kikkawa J, Akita T, Tabuchi M. Real-space observation of Li extraction/insertion in $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$ positive electrode material for Li-ion batteries. *Electrochem Solid-State Lett*, 2008, 11: A183–A186
- 50 Kalyani P, Chitra S, Mohan T, et al. Lithium metal rechargeable cells using Li_2MnO_3 as the positive electrode. *J Power Sources*, 1999, 80: 103–106
- 51 Lu Z, Dahn J R. Synthesis, structure, and electrochemical behavior of $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$. *J Electrochem Soc*, 2002, 149: A778–A785
- 52 Jiang J, Eberman K W, Krause L J, et al. Structure, electrochemical properties, and thermal stability studies of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$. *J Electrochem Soc*, 2005, 152: A1874–A1879
- 53 Armstrong A R, Holzapfel M, Novák P, et al. Demonstrating oxygen loss and associated structural reorganization in the lithium battery cathode $\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 8694–8698
- 54 Koyama Y, Tanaka I, Nagao M, et al. First-principles study on lithium removal from Li_2MnO_3 . *J Power Sources*, 2009, 189: 798–801
- 55 Robertson A D, Bruce P G. The origin of electrochemical activity in Li_2MnO_3 . *Chem Comm*, 2002, 2790–2791
- 56 Armstrong A R, Robertson A D, Bruce P G J. Overcharging manganese oxides: Extracting lithium beyond Mn^{4+} . *J Power Sources*, 2005, 146: 275–280
- 57 Johnson C S, Li N, Lefief C, et al. Anomalous capacity and cycling stability of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ electrodes ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$) in lithium batteries at 50°C . *Electrochem Comm*, 2007, 9: 787–795
- 58 Robertson A D, Bruce P G. Mechanism of electrochemical activity in Li_2MnO_3 . *Chem Mater*, 2003, 15: 1984–1992
- 59 Hong Y S, Park Y J, Ryu K S, et al. Synthesis and electrochemical properties of nanocrystalline $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1-2x)/3}\text{Mn}_{(2-x)/3}]\text{O}_2$ prepared by a simple combustion method. *J Mater Chem*, 2004, 14: 1424–1429
- 60 Lim J H, Bang H, Lee K S, et al. Electrochemical characterization of Li_2MnO_3 - $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ - LiNiO_2 cathode synthesized via co-precipitation for lithium secondary batteries. *J Power Sources*, 2009, 189: 571–575
- 61 Wu Y, Manthiram A. Effect of surface modifications on the layered solid solution cathodes $(1-z)\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot (z)\text{Li}[\text{Mn}_{0.5-y}\text{Ni}_{0.5-y}\text{Co}_{2y}]\text{O}_2$. *Solid State Ion*, 2009, 180: 50–56
- 62 Guo X J, Xiao Y X, Zheng M, et al. Structural and electrochemical characterization of $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.9$) as cathode materials for lithium ion batteries. *J Power Sources*, 2008, 184: 414–419
- 63 胡伟, 谢辉, 张骞, 等. $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 的合成及电化学性能. *世界有色金属*, 2009, 3: 35–37
- 64 Deng H, Belharouak I, Sun Y K, et al. $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_y$ ($0.5 \leq x \leq 2, 2 \leq y \leq 2.75$) compounds for high-energy lithium-ion batteries. *J Mater Chem*, 2009, 19: 4510–4516
- 65 Deng H, Belharouak I, Wu H, et al. Effect of cobalt incorporation and lithium enrichment in lithium nickel manganese oxides. *J Electrochem Soc*, 2010, 157: A776–A781
- 66 Kang S H, Sun Y K, Amine K. Electrochemical and *ex situ* X-ray study of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ cathode material for Li secondary batteries. *Electrochem Solid-State Lett*, 2003, 6: A183–A186
- 67 Kim J H, Park C W, Sun Y K. Synthesis and electrochemical behavior of $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.35-x/2}\text{Co}_x\text{Mn}_{0.55-x/2}]\text{O}_2$ cathode materials. *Solid State Ion*, 2003, 164: 43–49
- 68 Lee S H, Koo B K, Kim J C, et al. Effect of $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ coating on $\text{Li}[\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.15}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$ cathode material for lithium rechargeable batteries. *J Power Sources*, 2008, 184: 276–283
- 69 杜柯, 周伟瑛, 胡国荣, 等. 锂离子电池正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ 的合成及电化学性能研究. *化学学报*, 2010, 68: 1391–1398
- 70 Kim G Y, Yi S B, Park Y J, et al. Electrochemical behaviors of $\text{Li}[\text{Li}_{(1-x)/3}\text{Mn}_{(2-x)/3}\text{Ni}_{x/3}\text{Co}_{x/3}]\text{O}_2$ cathode series ($0 < x < 1$) synthesized by sucrose combustion process for high capacity lithium ion batteries. *Mater Res Bull*, 2008, 43: 3543–3552
- 71 Ryu J H, Park B G, Kim S B. Effect of surface area on electrochemical performance of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ cathode material. *J Appl Electrochem*, 2009, 39: 1059–1066
- 72 Tabuchi M, Nabeshima Y, Ado K, et al. Material design concept for Fe-substituted Li_2MnO_3 -based positive electrodes. *J Power Sources*, 2007, 174: 554–559
- 73 Wu Y, Manthiram A. High capacity, surface-modified layered $\text{Li}[\text{Li}_{(1-x)/3}\text{Mn}_{(2-x)/3}\text{Ni}_{x/3}\text{Co}_{x/3}]\text{O}_2$ cathodes with low irreversible capacity loss. *Electrochem Solid State Lett*, 2006, 9: A221–A224
- 74 Wu Y, Murugan A V, Manthiram A. Surface modification of high capacity layered $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ cathodes by AlPO_4 . *J Electrochem Soc*, 2008, 155: A635–A641

- 75 Zheng J M, Li J, Zhang Z R, et al. The effect of TiO₂ coating on the electrochemical performance of Li[Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O₂ cathode material for lithium-ion battery. *Solid State Ionics*, 2008, 179: 1794–1799
- 76 郑建明, 杨勇. AlF₃包覆对锂离子电池正极材料 Li[Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O₂ 电化学性能的影响. 第十四届全国固态离子学学术会议, 厦门, 2008 年 7 月. B38
- 77 Kang S H, Thackeray M M. Enhancing the rate capability of high capacity $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ (M = Mn, Ni, Co) electrodes by Li–Ni–PO₄ treatment. *Electrochem Comm*, 2009, 11: 748–751
- 78 Wang Q Y, Liu J, Murugan A V. High capacity double-layer surface modified Li[Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O₂ cathode with improved rate capability. *J Mater Chem*, 2009, 19: 4965–4972
- 79 Zhao Y, Zhao C, Feng H. Enhanced electrochemical performance of Li[Li_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}]O₂ modified by manganese oxide coating for lithium-ion batteries. *Electrochem Solid-State Lett*, 2011, 14: A1–A5
- 80 吴晓彪, 董志鑫, 郑建明, 等. 锂离子电池正极材料 Li[Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O₂ 的碳包覆研究. 厦门大学学报, 2008, 47(增刊): 224–227
- 81 Liu J, Wang Q, Reeja J B, et al. Carbon-coated high capacity layered Li[Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O₂ cathodes. *Electrochem Comm*, 2010, 12: 750–753
- 82 Gao J, Manthiram A. High capacity Li[Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O₂-V₂O₅ composite cathodes with low irreversible capacity loss for lithium ion batteries. *Electrochem Comm*, 2009, 11: 84–86
- 83 Gao J, Manthiram A. Eliminating the irreversible capacity loss of high capacity layered Li[Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O₂ cathode by blending with other lithium insertion hosts. *J Power Sources*, 2009, 191: 644–647
- 84 Johnson C S, Kim J S, Lefief C, et al. The significance of the Li₂MnO₃ component in ‘composite’ $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ electrodes. *Electrochem Comm*, 2004, 6: 1085–1091
- 85 Kim J S, Johnson C S, Vaughey J T, et al. Pre-conditioned layered electrodes for lithium batteries. *J Power Sources*, 2006, 153: 258–264
- 86 Denis Y W Y, Yanagida K, Nakamura H, et al. The 15th International Meeting on Lithium Batteries, Montreal, Canada, 28 Jun–2 July, 2010. Oral Report #315
- 87 Denis Y W Y, Katsunori Y, Hiroshi N. Surface modification of Li-excess Mn-based cathode materials. *J Electrochem Soc*, 2010, 157: A1177–A1182
- 88 Abouimrane A, Compton O C, Deng H, et al. Improved rate capability in a high-capacity layered cathode material via thermal reduction. *Electrochem Solid-State Lett*, 2011, 14: A126–A129
- 89 Min G K, Minki J, Young S H, et al. Template-free synthesis of Li[Ni_{0.25}Li_{0.15}Mn_{0.6}]O₂ nanowires for high performance lithium battery cathode. *Chem Commun*, 2009, 218–220
- 90 Wei G Z, Lu X, Ke F S, et al. Crystal habit-tuned nanoplate material of Li[Li_{1/3-2x/3}Ni_{1x}Mn_{2/3-x/3}]O₂ for high-rate performance lithium-ion batteries. *Adv Mater*, 2010, 22: 4364–4367
- 91 Kang S H, Amine K. Layered Li(Li_{0.2}Ni_{0.15+0.5z}Co_{0.10}Mn_{0.55-0.5z})O_{2-z}F_z cathode materials for Li-ion secondary batteries. *J Power Sources*, 2005, 146: 654–656
- 92 Ito A, Li D, Ohsawa Y, et al. A new approach to improve the high-voltage cyclic performance of Li-rich layered cathode material by electrochemical pre-treatment. *J Power Sources*, 2008, 183: 344–348
- 93 Thackeray M M, Johnson C S, Amine K, et al. Lithium Metal Oxide Electrodes for Lithium Cells and Batteries. US Patent 6677082, January 13, 2004
- 94 Thackeray M M, Johnson C S, Amine K, et al. Lithium Metal Oxide Electrodes for Lithium Cells and Batteries. US Patent 6677143, January 20, 2004
- 95 Thackeray M M, Johnson C S, Amine K, et al. Lithium Metal Oxide Electrodes for Lithium Cells and Batteries. US Patent 7135252, November 14, 2006
- 96 Thackeray M M, Johnson C S, Li N C, et al. Manganese Oxide Composite Electrodes for Lithium Batteries. US Patent 7303840, December 4, 2007
- 97 Thackeray M M, Kim J S, Johnson C S, et al. Lithium Metal Oxide Electrodes for Lithium Batteries. US Patent 7314682, January 1, 2008
- 98 Johnson C S, Thackeray M M, Vaughey J T, et al. Layered Electrodes for Lithium Cells and Batteries. US Patent 7358009, April 15, 2008
- 99 Thackeray M M, Johnson C S, Amine K, et al. Lithium Metal Oxide Electrodes for Lithium Cells and Batteries. US Patent 7468223, December 23, 2008
- 100 Johnson C S, Kang S H, Thackeray M M. Manganese Oxide Composite Electrodes for Lithium Batteries. US Patent 7635536, December 22, 2009
- 101 Thackeray M M, Johnson C S, Amine K, et al. Lithium Metal Oxide Electrodes for Lithium Batteries. US Patent 7732096, June 8, 2010

102 Johnson C S, Kang S H, Thackeray M M. Manganese Oxide Composite Electrodes for Lithium Batteries. US Patent 7790308, September 7, 2010

Review of manganese-based solid solution $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$

DU Ke & HU GuoRong

School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China

Lithium-enriched manganese-based solid solution $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ is a new cathode material for lithium ion batteries. Its reversible discharge specific capacity is higher than 250 mAh/g, which is about twice that of present applied cathode materials. This material is a potential electrode material for next generation lithium ion batteries with high energy density. However, its other electrochemical properties such as power character, low temperature performance and safety at high end-of voltage do not satisfy the needs of batteries for application in electric or hybrid electric vehicles. Much research on $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ has been published, which has been reviewed in this paper as three parts: reaction mechanism, synthesis and improvement of performance. In addition to research results, the use of $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ in industry is briefly described. Directions for future research are also suggested.

manganese-based solid solution, cathode material, lithium ion batteries, electrochemical performance

doi: 10.1360/972011-610