

· 综述 ·

锂离子电池高电压正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 研究进展王 静¹, 吴比赫¹, 林伟庆¹, 赵金保^{1,2*}

(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, 福建 厦门 361005;

2. 厦门大学能源研究院, 福建 厦门 361005)

摘要: $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 作为一种新型的锂离子电池高电压正极材料, 具有低成本、低毒性和对环境友好等特点, 是锂离子电池正极材料的研究热点之一. 本文综述了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料的结构、制备方法、改性方法和存在的问题, 比较了各种制备方法的优缺点, 分析和总结了近年来国内外对于改善 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 电化学性能所进行的研究工作进展, 阐述了其作为锂离子电池高电压正极材料的应用前景.

关键词: 锂离子电池; 正极材料; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$; 尖晶石; 包覆; 掺杂

中图分类号: TQ 129

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2015)05-0630-13

能源在如今的社会中扮演着越来越重要的角色. 传统化石燃料已经不能满足快速发展的社会需求, 同时化石燃料燃烧还会带来空气污染和温室效应. 大量的研究集中在开发新的能源, 比如太阳能、风能、潮汐和地热能等. 然而这些能源在时间和空间上是不稳定的, 需要进行适当的转化和储存. 自从锂离子电池商业化后, 其被认为是最有效的储能设备之一. 锂离子电池具有开路电压高、功率密度高、容量大、循环寿命长且对环境无污染等特点, 已经广泛应用于手机、数码相机和笔记本电脑等小型电子仪器设备. 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, 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^[1-8].

正极材料在很大程度上决定了锂离子电池的能量密度、倍率性能(功率密度)和成本. 最初, 主流的正极材料为钴酸锂(LiCoO_2), 但其成本昂贵、容量较低($<140 \text{ mAh/g}$)、倍率性能差, 而且在常规电解液(LiPF_6 盐溶于碳酸烷基酯)中高温下结构稳定性

差^[9]. 随后, 尖晶石 LiMn_2O_4 、聚阴离子型 LiFePO_4 和层状 $\text{LiMn}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 材料被研究和开发出来并用于实际生产. 然而, 这些材料的实际比容量仅比商业化的 LiCoO_2 略高^[10]. 由于比容量是由材料的放电比容量和平均工作电压决定的. 因此, 开发高放电电压的正极材料可以提高电池的能量密度.

已经被报道的高电压正极材料如表 1 所示^[11]. 它们主要基于以下 3 种材料. 1) 尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, 以及由此衍生出来的 LiTiMnO_4 , LiCrMnO_4 , LiNiVO_4 , 2) 橄榄石 LiMPO_4 ($M = \text{Mn, Co, Ni, V}$), 3) $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ ($M = \text{Fe, Co, Ni, V}$).

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的放电平台高达 4.7 V, 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 LiFePO_4 相比, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的比能量得到很大提高.

1 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的结构

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 存在着 2 种不同的空间群. 一种是镍锰离子无序的面心立方的 $\text{Fd}\bar{3}m$, 另一种是镍锰离子有序的立方 $\text{P4}_3\text{32}$, 2 种结构的构型如图 1 所示. 在

收稿日期: 2015-03-13 录用日期: 2014-06-10

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)(2012AA110204); 国家基础科学人才培养基金(J1310024); 厦门市重大科技计划项目(2013H6022)

* 通信作者: jbzhaoh@xmu.edu.cn

引文格式: 王静, 吴比赫, 林伟庆, 等. 锂离子电池高电压正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 研究进展[J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 2015, 54(5): 630-642.

Citation: Wang Jing, Wu Bihe, Lin Weiqing, et al. Research progress in high-voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ for lithium-ion batteries[J]. Journal of Xiamen University: Natural Science, 2015, 54(5): 630-642. (in Chinese)



<http://jxmu.xmu.edu.cn>

表 1 高电压正极材料电化学数据^[11]

Tab.1 Electrochemical data of high-voltage cathode materials

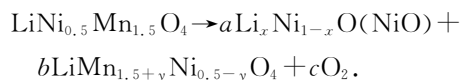
材料	平均放电电压 (vs. Li/Li^+)/V	氧化还原电对	理论容量 ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)	电压区间 (vs. Li/Li^+)/V
LiCoPO_4	4.8	$\text{Co}^{2+/3+}$	167	3.0~5.1
LiNiPO_4	~5.1	$\text{Ni}^{2+/3+}$	167	3.0~5.5
$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	3.8	$\text{V}^{3+/4+/5+}$	197	3.0~4.8
$\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$	4.9	$\text{Co}^{2+/3+}$	109 ^b	2.0~5.5
$\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$	4.45	$\text{Mn}^{2+/3+}$	110 ^b	2.0~4.7
$\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$	~4.9	$\text{Co}^{2+/3+}$	143 ^b	3.0~5.5
$\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$	~5.1	$\text{Ni}^{2+/3+}$	143 ^b	3.0~5.5
LiCoSO_4F	4.7~4.9 ^c	$\text{Co}^{2+/3+}$	149	—
LiNiSO_4F	5.2~5.4 ^c	$\text{Ni}^{2+/3+}$	149	—
LiCuSO_4F	5.1 ^c	$\text{Cu}^{2+/3+}$	145	—
LiCoOSO_4	5.1 ^c	$\text{Co}^{3+/4+}$	152	—
LiNiOSO_4	5.0 ^c	$\text{Ni}^{3+/4+}$	152	—
$\text{Li}_2\text{NiSiO}_4$	4.8 ^c	$\text{Ni}^{2+/3+}$	163 ^b	—
$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	4.7	$\text{Ni}^{2+/3+/4+}$	147	3.4~5.4
$\text{LiCr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($0.5 \leq y \leq 1$)	4.5~4.8	$\text{Cr}^{3+/4+}, \text{Mn}^{3+/4+}$	~151	3.4~5.4
$\text{LiCo}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($0.5 \leq y \leq 1$)	4.5~4.9	$\text{Co}^{3+/4+}, \text{Mn}^{3+/4+}$	~145	3.0~5.3
$\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	4.5	$\text{Fe}^{3+/4+}, \text{Mn}^{3+/4+}$	148	3.0~5.3
$\text{LiCu}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	~4.3	$\text{Cu}^{2+/3+}, \text{Mn}^{3+/4+}$	145	3.3~5.1
$x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMeO}_2$ ($0 < x < 1, \text{Me} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$)	3.5	$\text{Ni}^{2+/3+/4+},$ $\text{Co}^{3+/4+}, \text{Mn}^{3+/4+}$	~314 ^d	2.0~4.8
LiNiVO_4	4.8	$\text{Ni}^{2+/3+}$	148	3.0~5.3

注: a. $\text{M}^{x+/y+/z+}$ 为 3 个电对; $\text{M}^{x+/y+}, \text{M}^{y+/z+}$ 和 $\text{M}^{x+/z+}$. b. 容量是按每分子脱出一个 Li^+ 计算. c. 数据是按理论估计的, 目前没有具体实验值报道. d. 容量是按每分子脱出一个 Li^+ 计算, 实际容量可能高于此值.

$\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ 点阵结构中, Li 离子占据 8a 位, Ni 和 Mn 不规则随机分布在 16d 位置, O 离子占据 32e 位^[12]. Li 离子的传输是通过空的八面体 16c 位, 传输路径为 8a-16c-8a^[13]. 而空间群 $\text{P4}_3\text{32}$ 中, Li 离子处于 8c 位置, Ni 和 Mn 离子分别占据 4a 和 12d 位置, 原来空的八面体 16c 位分裂为 4a 和 16d, Li 离子的传输路径为 8c-4a 和 8c-12d 在 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 晶胞结构中, Ni 和 Mn 的有序排列阻碍了 Li 离子的传输^[11]. 有序相中 Ni 和 Mn 离子阻碍了 Li 离子的迁移, 使得 Li 离子迁移速率 D_{Li} 低于无序相. 实验也表明无序 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 具有更好的循环性能, 特别是在高温和高倍率下. 充放电过程中 $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ 点阵经历一步相变, 而 $\text{P4}_3\text{32}$ 点阵经历两步相变, 增加了不可逆性^[14-16], 因此 $\text{P4}_3\text{32}$ 点阵表现出更大的阻抗. Jo 等^[16] 通过原位 X 射线衍射 (XRD) 技术对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 充放电过程进行分析, 可以明显看到 $\text{P4}_3\text{32}$ 点阵的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 在充

电 30% 时形成了新的立方相, 而当充电 50% 后又形成了一个立方相. 有序-无序相之间可以发生转变, 通常发生在高温煅烧过程中, 伴随着 O 的得失和 Mn^{3+} 的生成与消失^[17]. 无序相中存在少量的 Mn^{3+} , 一方面可以使晶格膨胀, 有利于 Li 离子的迁移, 另一方面, 会诱发 Jahn-Teller 效应而导致结构畸变, 且由于歧化反应导致 Mn 在电解液中溶解. Mn^{3+} 哪个方面起主导作用还是有争议的, 更多倾向于前者, 毕竟 Mn^{3+} 在 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 中是痕量的.

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的空间群结构会受焙烧温度和过程的影响^[18]. 纯相 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 很难合成, 在 600 °C 以上, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 会发生如下反应^[19]:



Kim 等^[20] 对比了 900 °C 下直接焙烧得到的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 样品和经过 700 °C 回火的样品. 高温

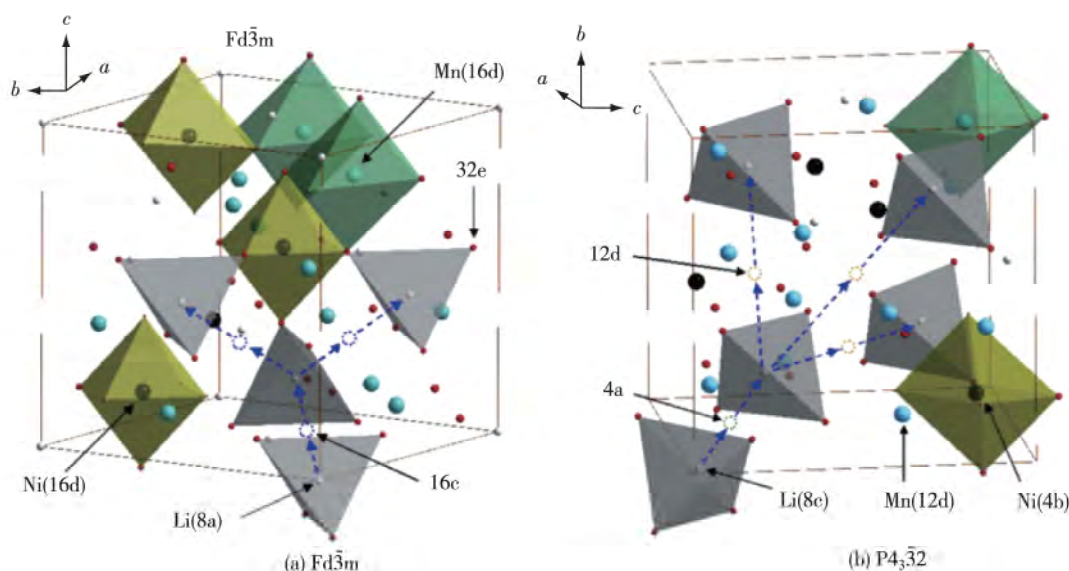


图 1 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 两种不同的空间群结构图^[11]
 Fig. 1 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinels with the space group^[11]

下的样品由于部分分解导致的失氧, Ni, Mn 离子的排列无序度增加, 晶体表现为 $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. 而样品经过 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 低温回火后 Ni, Mn 离子的排布逐渐有序, 结构就变成了 $\text{P}4_3\bar{3}2$. 低温回火补偿了高温焙烧丢失的氧空位. 由 2 种样品的充放电曲线可以看出 $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ 相中有一定的 Mn^{3+} , 这是因为此材料在高温下会发生分解反应, 造成氧的丢失, 而为了保持电荷平衡, Mn 会出现一定程度的 Mn^{3+} ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-x}$). 在充电过程中, $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ 点阵结构的样品不会发生太大的变化, 一直是 $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ 的结构, 但 $\text{P}4_3\bar{3}2$ 点阵结构的样品在充电超过 50% 时, 结构会由 $\text{P}4_3\bar{3}2$ 变为 $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. Fang 等^[19] 探究了不同回火时间对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 电化学性能的影响. 通过对比发现, 随着回火时间的增加, 材料中有序 $\text{P}4_3\bar{3}2$ 点阵结构的含量增加. 当回火时间为 8 h 时所获得的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 电化学性能最好, 在放电倍率 2.5 C 下, 比容量高达 123 mAh/g. Kunduraci 等^[21] 研究了不同温度下 ($500\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$) 煅烧得到的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, 发现在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 以上温度得到的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 是 $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ 结构, $600\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理得到是 $\text{P}4_3\bar{3}2$ 和 $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ 的混合结构, 而在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧得到的产物是 $\text{P}4_3\bar{3}2$ 点阵结构. 此外, 除了合成温度, 还有一些其他因素也会影响到产物的结构. Xiao 等^[22] 通过控制后期退火过程和用 Cr^{3+} 取代 Ni^{2+} 来研究了 Mn^{3+} 对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的影响. Cr^{3+} 取代 Ni^{2+} 后, 为了保持电荷平衡, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 中一些 Mn^{4+} 变为 Mn^{3+} .

电子选区衍射表明 Mn^{3+} 的存在可以增加 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 中 Ni 和 Mn 的无序性^[16], 从而提高了材料的电化学性能. $\text{LiNi}_{0.45}\text{Cr}_{0.05}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 在 1 C 下放电比容量为 120 mAh/g, 循环 250 圈后比容量保持率高达 99.6%. Zhong 等^[23] 研究表明通过掺杂少量的其他金属元素改变晶体中 $n(\text{Ni}):n(\text{Mn})=1:3$ 的比例也会使材料从有序的 $\text{P}4_3\bar{3}2$ 相转变为无序的 $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ 相. 根据现有的研究表明, 要得到纯相 $\text{P}4_3\bar{3}2$ 的点阵结构是比较难的, 首先温度要适宜, 太高或太低均不能得到有序结构, 其次要严格控制 Ni 和 Mn 的摩尔比为 1:3, 稍微有差别就会导致结构无序. 2 种不同点阵结构的晶体在电化学性能上也有所不同, 一般都认为 $\text{P}4_3\bar{3}2$ 结构中 Mn 都是 +4 价, 没有氧缺陷, 在常温和小倍率下具有更好的循环性能, 而 $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ 结构的样品电子导电率比 $\text{P}4_3\bar{3}2$ 高 2.5 个数量级, 在大倍率下性能要更加优异. Mn^{3+} 的存在会导致 $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ 点阵的生成, 但这并不意味着 $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ 点阵中一定存在 Mn^{3+} , 前面提到的掺杂后的样品由于改变了 Ni 和 Mn 的摩尔比, 结构由 $\text{P}4_3\bar{3}2$ 型变为 $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ 型, 其中的 Mn^{3+} 的量没有太多的变化. 而如果在 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 中存在少量 Mn^{3+} 时, 由于 Mn 离子的混合价的存在, 增加了 Ni 和 Mn 的无序性, 材料的倍率性能也得到提高. 综合来看, 一般都认为 $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ 会表现出更加优异的电化学性能, 其中 Mn^{3+} 的量要严格控制在不能太多. 由于合成条件难以控制完全一致, 晶体在制备过程中不可避免生成缺陷, 因此我们认为实验室传统合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

为2种点阵结构的混合体,不同的只是哪个混合体占更高甚至是接近全部的比例。

此外, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 晶体中不同晶面的 Li 离子扩散系数和动力学是不同的。Hai 等^[24] 利用熔盐法通过控制熔盐的不同分别合成了裸露晶面为(112)的片状和裸露晶面为(111)的八面体状 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。研究表明(111)面的 Li 离子扩散系数比(112)面大,(111)面在动力学上更利于 Li 离子的传输。原位 XRD 表明,片状的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 在充放电过程中有一个固溶体相出现,而八面体的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 未出现此相。这进一步为八面体 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的电化学性能和倍率性能比片状 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 优越提供依据。

2 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的制备方法

现在所报道的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的制备方法主要有固相法、共沉淀法、溶胶-凝胶法、燃烧法、喷雾干燥法、熔盐法、水热法等。正极材料的形貌、微观结构、振实密度和电化学性能等均与材料的制备方法有关。

2.1 固相法

固相法是制备 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的一种常用方法。Fang 等^[19] 以 Li_2CO_3 、NiO 和电解 MnO_2 为原料采用固相球磨法制备前驱体,然后在 900 °C 焙烧,600 °C 回火 8 h 合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 电化学性能最优,在 5/7 C 下,放电比容量可高达 138 mAh/g,在 2.5 C 下,放电比容量仍有 123 mAh/g。Zhu 等^[25] 以 LiOH、Ni(OH)₂ 和 MnO_2 为原料,乙醇为分散剂球磨制备了前驱体,然后 600 °C 下预烧 5 h 再球磨 1~2 h,最后 750 °C 焙烧 12 h 所获得的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 电化学性能最好,在 0.3 C 下,首圈的放电比容量为 136.9 mAh/g,循环 300 圈后比容量还保持在 93.4%。Sun 等^[26] 采用两步的固相法制备了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。将摩尔比为 1:3 为氯化镍和氯化锰均匀混合后,加入过量 20% 物质的量的草酸铵,研磨使其转化为草酸盐。草酸盐干燥后,400 °C 焙烧制得前驱体。然后加入适量的碳酸锂充分研磨,在 800 °C 焙烧 6 h 所获得的电化学性能最优,在 0.2 C 下放电比容量可达 136 mAh/g,循环 30 圈后比容量保持在 96%。

固相法制作方法简单、对设备要求低且条件容易控制。但该方法制备的材料容易团聚,颗粒尺寸上无法调节且均一性差。原料的混合方法、混合均匀程度、不同的原料、焙烧温度、焙烧气氛和焙烧时间等因素都直接影响产物的形貌和电化学性能。

2.2 溶胶-凝胶法

与传统固相法相比,溶胶-凝胶合成方法的优点在于可以在原子级和分子级水平上混合反应物,从而得到符合化学计量比的产物。产物的微观组成一致,颗粒的大小比较均一^[27]。关于溶胶-凝胶方法制备的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的研究已经被许多课题组报道。具体制备过程为:室温下将乙酸盐或硝酸盐以一定的比例溶解于适量水中,然后加入与金属离子等量的柠檬酸(使离子混合更均匀),用氨水调节 pH 为中性。此溶液在 80~90 °C 下搅拌加热得到黏稠状溶胶。此溶胶经过烘干和研磨后,在空气氛围下 450 °C 预烧来分解前驱体中的有机物。然后把预烧所得产物充分研磨,再高温焙烧一段时间。Hwang 等^[27] 用此方法在 800 °C 焙烧 16 h 所获得的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 电化学性能最优,在室温、0.1 C 下材料的首圈放电比容量为 131 mAh/g,循环 25 圈后比容量保持在 96.5%,800 °C 合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 在高温下的电化学循环性能最优。

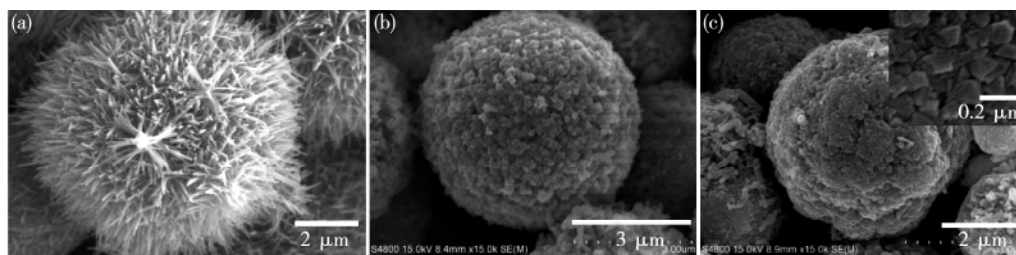
溶胶-凝胶法可以使 Li 离子和金属离子在原子级水平达到均匀混合,从而降低离子在晶格重组时迁移所需的活化能。溶胶-凝胶法可以缩短材料制备过程中焙烧时间,降低反应温度;但制备过程复杂,成本高,不适合大规模生产。

2.3 共沉淀法

共沉淀法制备工艺的优势在于可以通过改变工艺参数来调节产物的粒径分布和形貌特征,以获得振实密度高、电化学性能优异的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料。共沉淀制备 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的工艺为:首先将计量比的锰盐和镍盐溶于水溶液中,然后将硫酸盐水溶液缓慢泵入持续搅拌的反应器。同时,适量的氢氧化钠溶液与适量的氨水(为络合剂)也分别泵入反应器,并通入氩气做保护气体。在反应过程中精确控制搅拌速度、溶液浓度、pH 值、络合剂的量和温度等因素。进样完毕后,在氩气氛围下继续搅拌一段时间,然后停止搅拌,继续在通入氩气下保持反应温度静置一段时间(陈化)。将此沉淀物多次抽滤、洗涤后,烘干得到 $[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}](\text{OH})_4$ 前驱体。将前驱体与适量的锂盐充分混合后焙烧得到 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。Jung 等^[28] 用共沉淀法合成了掺钴的 $\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{1.45}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$ 正极材料,并以钛酸锂为负极组装了全电池。该全电池电化学性能良好,1 C 倍率下放电比容量为 128 mAh/g,循环 500 圈后,比容量还能保持在 85.4%。该全电池在 -20~55 °C 都有了良好的循环。

共沉淀法的关键在于控制离子的沉降速度和在

<http://jxmu.xmu.edu.cn>



(a) 板栗状的 MnO_2 ; (b) $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$; (c) 共生的 $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ($\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ I) D.

图 2 以板栗状 MnO_2 为模板合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和共生的 $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ($\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ I) ^[33-34]

Fig. 2 Chestnut-cupule-like MnO_2 sphere, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and intergrown $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

($\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ I) synthesized by impregnation method using chestnut-cupule-like MnO_2 sphere as self-template ^[33-34]

分子级别形成均一的多组分沉淀。该方法要求精准控制反应条件,可操作性强。共沉淀法可以用来合成振实密度高的锂离子电池材料前驱体,易于实现大规模生产。

2.4 熔盐法

熔盐法的优点是选用一种或几种熔点低的盐如氯化物、氢氧化物等做反应介质,因为反应物在熔盐中有一定溶解度,使得反应在原子级进行。反应结束后,采用合适的溶剂将盐类溶解,经过滤洗涤后即可得到合成产物。由于低熔点盐的存在,合成过程中有液相出现,反应就由固固反应转化为固液反应,大大加快了离子的扩散速率,使反应物在液相中实现原子尺度混合。与常规固相法相比,该方法工艺简单、合成温度低、所需时间短、合成的粉体化学成分均匀、结晶度高、颗粒均一、物相纯度高。另外,盐易分离,也可重复使用。Kim 等^[29]采用 LiCl 作为熔盐介质, LiOH 、 NiOH 和 $\gamma\text{-MnOOH}$ 作为反应原料,熔盐的物质的量为前驱体量的 15 倍时制备的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 最优。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的颗粒大小随熔盐量的增加而变大。合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 在 20 mA/g 的电流下首圈放电比容量为 139 mAh/g ,循环 50 圈后比容量保持率为 99% 。Lu 等^[30]采用 KCl 作为熔盐介质, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和柠檬酸为原料,在氧氛围下焙烧制备了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。 KCl 熔盐介质防止了颗粒的团聚现象,有利于形成疏松的结构。所制得 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 在 1 C 下比容量高达 134.6 mAh/g ,循环 100 圈后比容量还能保持在 127 mAh/g 。

2.5 其他方法

Zhang 等^[31]采用燃烧法合成了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。实验选用的燃料为碳,通过控制碳的加入量可以调控

晶粒尺寸。

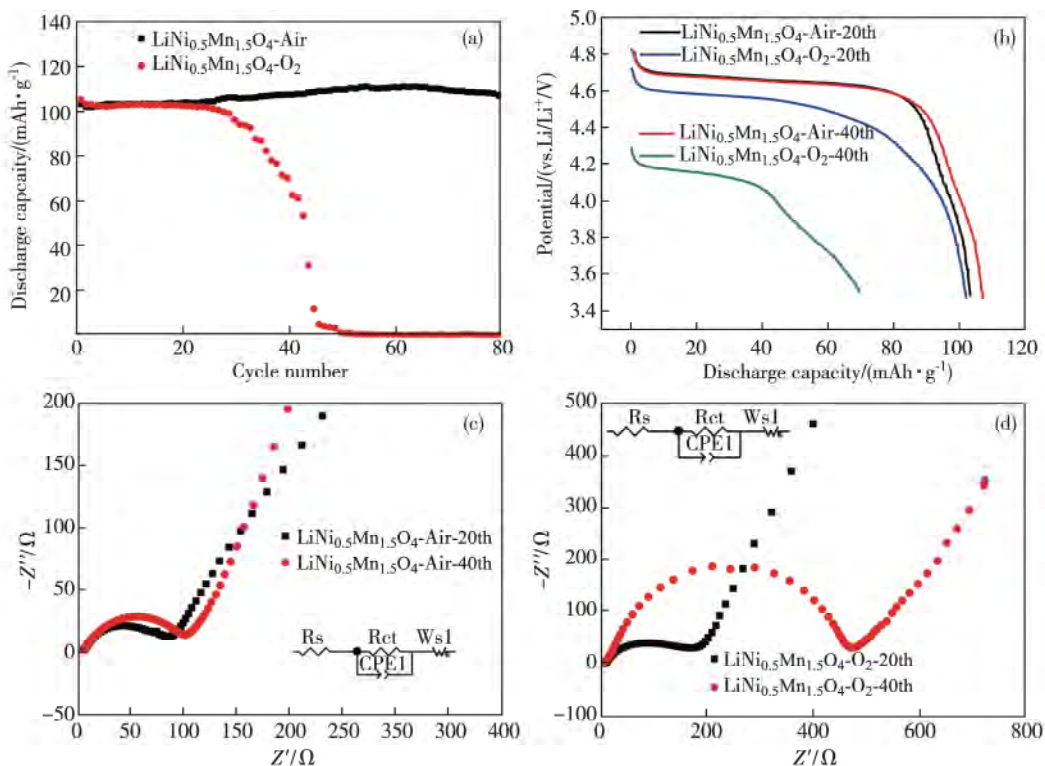
Zhang 等^[32]首先合成了多孔纳米棒状的 Mn_2O_3 ,采用浸渍法以此为锰源和自我牺牲模板合成了纳米棒状的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。此纳米棒倍率性能良好,在 20 C 下,放电比容量仍高达 109 mAh/g 。

我们课题组以板栗壳状的 MnO_2 为锰源,通过浸渍方法合成了微米球状的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料(图 2)。该材料的颗粒是由纳米级的多面体聚集而成的。这对电解液的浸入和 Li 离子的嵌入和脱出是有利的,且可以适应材料在充放电过程中的体积变化,减小材料颗粒之间的张力。通过进一步控制焙烧氛围空气或氧气,分别得到含有痕量 Mn^{3+} 和不含 Mn^{3+} 的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料。通过比较其电化学性能,创新性地提出了含有微量 Mn^{3+} 的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4\text{-Air}$) 电化学性能更优。特别是在高温和高倍率下($55\text{ }^\circ\text{C}$ 和 5 C), $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4\text{-Air}$ 的充放电循环 80 圈后放电比容量还能保持在 107 mAh/g ,比容量保持率接近 100% ^[33](图 3)。我们还合成了共生的 $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ($\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ I) (图 2),在共生结构中 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 稳定了 LiMn_2O_4 相的结构,使更多的 Li 参与了充放电; LiMn_2O_4 提高了材料中 Ni 和 Mn 的无序性,从而提高了 $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ I 的导电性。因此与 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 LiMn_2O_4 和它们的共混材料相比, $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ I 的放电比容量、循环稳定性、高温性能和热稳定性都得到了显著提高^[34]。

Liu 等^[35]采用水热法合成了球状的 $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$,然后混合 LiOH $850\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 12 h 得到球状 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。该材料倍率性能良好。

3 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 改性方法

为解决 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的比容量衰减问题,除改



(a) 循环稳定性; (b)、(c) 第 20 圈和第 40 圈的放电曲线; (d) 在 $0.1\sim 100\text{ kHz}$ 内的 EIS 图^[33].

图 3 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4\text{-O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4\text{-Air}$ 在 55°C 和 5C (735 mA/g) 下的电化学行为
 Fig. 3 Electrochemical properties of the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4\text{-O}_2$ and $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4\text{-Air}$ as prepared samples at 55°C at 5C (735 mA/g)

善制备的方法和优化制备工艺以提高材料的结构稳定性和结晶度外, 掺杂和包覆是目前被广泛采用的主要改性方法。

3.1 掺杂

许多元素被用来掺杂到 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的晶胞中, 影响其结构中 Li 离子嵌入/脱出过程中的结构稳定性和比容量的循环稳定性。选择掺杂的离子, 应具有以下特性:

1) 掺杂离子的半径与取代离子接近。掺杂离子的半径不可与取代离子相差太多, 否则会掺不进去或者是带来晶格的过度扭曲, 降低材料的结构稳定性。

2) 掺杂离子具有较大的择位能。较大的择位能可以保证掺杂离子在改性中占据所设定的位置, 避免由于离子发生混排带来的晶体结构混乱。

3) 掺杂离子容易失去或得到电子。这样可以形成比较稳定的化学键, 化学键键能越大越可以提高材料的结构稳定性, 从而提高材料的循环稳定性。迄今为止被报道的掺杂元素有 Al ^[36]、 Fe ^[37]、 Cu ^[38]、 Ti ^[39]、 Cr ^[40]、 Mg ^[41]、 Zn ^[42]、 Ru ^[43-44] 等。不同掺杂元素对

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料的改善作用不同。Liu 等^[39] 对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 进行 Ti 掺杂, 获得了较好的电化学循环性能, 但是材料的倍率性能没有得到提高。Liu 等^[45] 对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 进行 Fe 掺杂合成的 $\text{LiNi}_{0.42}\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_{0.08}\text{O}_4$, 在 $\text{C}/6$ 放电倍率下, 比容量高达 136 mAh/g , 循环 100 圈后, 比容量保持率近 100% , 在高达 10C 的电流密度下, 放电比容量仍高达 106 mAh/g 。Zhu 等^[46] 对 Co 、 Al 、 Cu 和 Mg 这几种掺杂改性元素在相同条件下进行了对比, 研究表明掺杂效果 $\text{Cr} > \text{Co} > \text{Cu}$ 、 $\text{Al} > \text{Mg}$, 其中 Cr 掺杂的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 比容量有 120 mAh/g , 循环 200 圈后比容量还能保持在 117 mAh/g 左右。Wang 等^[43] 制备了 Ru 掺杂的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料, $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.35}\text{Ru}_{0.05}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Ru}_{0.1}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 在高达 10C 的放电倍率下, 放电比容量分别为 108 和 117 mAh/g , 循环 500 圈后比容量分别保持着 91% 和 84% 。掺杂 Ru 使 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的晶胞参数变大, Li 离子不再位于四面体位置, 而是位于晶体结构的八面体位置, 这样更利于 Li 离子的嵌入和脱出。Kiziltas-Yavuz 等^[44] 也制备了 Ru 掺杂的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, 获得了优异的倍率性能, 材料在 20C

下进行充放电比容量还能保持在 120 mAh/g. Mo 等^[47]采用溶胶-凝胶法制备了 Sm 掺杂的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, 通过比较发现当 Sm 掺杂量为 0.01 时所制得的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Sm}_{0.01}\text{Mn}_{1.49}\text{O}_4$ 电化学性能最优, 比容量高达 125 mAh/g, 循环 200 圈后比容量保持率为 91.5%. 我们课题组合成了 Na 掺杂的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. 与其他重金属掺杂元素相比, Na 元素具有储量丰富、廉价和无毒等特点. Na 源采用 NaOH, 掺杂方法简单有效, 可以用于大规模生产. Na 进入活性位 Li 位, Na 掺杂提高了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 中 Ni 和 Mn 的无序性, 增加了材料中的 Li 离子跃迁途径和电导性, 减少了电化学极化和欧姆极化. 研究表明当 Na 掺杂量为 5% 时, 材料的性能最佳. 在 1 C 下, 材料的放电比容量高达 125 mAh/g, 循环 100 圈后比容量保持率在 93%. 甚至在 5 C 和 55 °C 下, 5% Na 掺杂的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 在循环 400 圈后比容量还能保持在 82%^[48].

除了阳离子掺杂外, 有研究表明采用微量的 F 来取代 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 中的 O, 可以提高材料的循环稳定性. 对于面心立方结构的 $\text{Fd}\bar{3}m$ 尖晶石来说, Li 位于四面体结构 8a 位, Ni 和 Mn 随机分布在八面体的 16d 位, O 和 F 位于 32e 位. F 掺杂的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ 尖晶石的晶胞常数小于 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料, 这是因为 F 掺杂改变了过渡金属的电荷, 为了保持电中性, 离子半径较大的 Mn^{3+} ($r=0.0645$ nm) 被离子半径较小的 Mn^{4+} ($r=0.053$ nm) 取代. F 掺杂对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料电化学性能的影响有两方面. 一方面, Li—F 较强的键能不利于 Li^+ 的脱嵌, 在一定程度上降低了活性材料的可逆比容量; 另一方面, 较强的 M—F 键能可以稳定尖晶石的晶体结构, 从而提高了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料的循环稳定性. Oh 等^[49]研究了 F 掺杂 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{3.9}\text{F}_{0.1}$ 材料的热稳定性能. 在满电状态 5 V 时, $\text{Li}_{0.05}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料放热峰的温度为 238.3 °C, 热量为 1958 J/g, 而 F 代的 $\text{Li}_0.5\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{3.9}\text{F}_{0.1}$ 材料表现出了更高的放热峰温度和更低的放热量 (246.3 °C, 464.2 J/g). F 掺杂大大提高了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料的热稳定性能. Li 等^[50]也对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 进行了 F 掺杂的改性研究, 其中 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{3.8}\text{F}_{0.2}$ 电化学性能最优, 放热起始点与原材料相比推后了大约 30 °C, 放热量也有所降低.

3.2 包 覆

表面包覆被认为是一种有效改善正极材料的方法, 包覆层可以减弱正极材料和电解液之间的相互作用, 保护正极材料免受 HF 的攻击. 对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

进行表面包覆的改性物质主要有 Bi_2O_3 ^[51]、 ZnO ^[52]、 Al_2O_3 ^[51,53]、 SiO_2 ^[54] 等一些氧化物及一些金属如 Au^[55]、Ag 等. Liu 等^[51]报道了 Al_2O_3 包覆 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料后, 循环 50 次, 比容量的保持率高达 99%, 材料的放电比容量为 120 mAh/g, 材料的循环稳定性得到了明显的改善; 采用 Bi_2O_3 包覆 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 获得的材料具有优异的倍率特性, 在 10 C 电流下放电循环 50 次循环后, 复合材料的放电比容量还可达 90 mAh/g. Konishi 等^[56]通过脉冲激光沉积法在 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 沉积了一层 Li_3PO_4 , 研究表明这层 1~4 nm 的沉积物提高了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料表面 Mn 的价态, 从而提高了材料的电化学性能. Chong 等^[57]采用固相法合成了 Li_3PO_4 包覆的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, 材料的电化学性能与未包覆前相比得到很大提高, 循环 650 圈后, 比容量保持率还有 80%. Bi_2O_3 在 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料表面被还原为金属 Bi^[58], Bi 是一种优良的电子导体, 因此 Bi_2O_3 包覆 $\text{LiNi}_{0.42}\text{Mn}_{1.42}\text{Co}_{0.16}\text{O}_4$ 材料显现了良好的循环稳定性和倍率特性. Fang^[53]等采用原子层沉积技术在 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 表面也包覆了一层 Al_2O_3 , 与未包覆的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 相比, 材料循环 200 圈后的比容量保持率提高了 16%. 即使在 55 °C 下, 经过 Al_2O_3 包覆改性的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 循环 100 圈后, 比容量还能保持在 116 mAh/g. Chong 等^[59]制备了 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 包覆的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料. $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 不仅是好的 Li 离子传输导体, 而且作为屏障阻止了电解液和 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的相互作用, 稳定了界面的固体表面膜. $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 包覆显著提高了材料的比容量和循环稳定性. 在 0.5 C 下, 未包覆的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 循环 300 圈后比容量仅有 40 mAh/g; 而包覆 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 后, 比容量循环 300 圈还能保持在 105 mAh/g. Wen 等^[60]采用共沉淀法在 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 表面沉积了一层均匀的 $\text{Y}(\text{OH})_3$, 然后经过焙烧得到了 Y_2O_3 包覆的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, 材料的电化学循环和倍率性能得到明显提高, 在 1 C 下循环 300 圈后比容量保持率还有 97.7%. Wu 等^[61]制备了 AlF_3 包覆的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 复合材料, 材料的循环稳定性和比容量与未包覆前相比得到了一定程度的提高, 最显著的提高表现在热稳定性上, 包覆质量分数为 1% AlF_3 后, 材料的放热峰向后推迟了 30 °C, 放热量也得到很大降低. Shi 等^[62]制备了 AlPO_4 包覆的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 复合材料. 将 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液缓慢滴加到 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 浊液中, 蒸干、焙烧 550 °C 5 h 得到复合材料. 当包覆量为 1% 时, 电化学性能最好, 在 55 °C 下循环 30 圈比容量保持率有

<http://jxmu.xmu.edu.cn>

99.23%。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料表面的包覆层的微观结构影响着材料的电化学性能。研究表明好的包覆层既没有改变尖晶石的晶体结构也不会引起结构内部离子混排现象的发生。由于 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的充放电电压高,电解液容易在尖晶石材料的表面分解,导致形成较厚的固体表面膜。包覆层可以有效阻止材料与电解液的相互作用,减小固体表面膜的生成程度。

我们课题组合成了 V_2O_5 包覆 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的纳米复合材料($\text{V}_2\text{O}_5\text{-LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$)^[63],这种合成方法对仪器和设备要求不高,并且操作简单,可用于大规模生产。 V_2O_5 是一种可以嵌锂的钒的氧化物,界面处的 V_2O_5 可以与 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 表面的 LiOH 和 Li_2CO_3 反应形成 LiV_2O_5 ,因此 V_2O_5 与 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 形成紧密接触,有利于电子的传递,与其他 Li 离子惰性的包覆物相比降低了电池的阻抗。 V_2O_5 不仅降低了材料表面的 pH 值,而且洁净了材料的表面由于吸潮产生的 LiOH 和 Li_2CO_3 等。在组装成电池后, V_2O_5 有效减缓电解液与电极材料的相互作用,并减缓电解液中 HF 对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的攻击,减轻金属离子的溶解,而且 V_2O_5 还作为 Li 离子导体提高了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的 Li 离子扩散系数。研究发现当包覆质量分数为 5% 时,材料的性能最佳。在 1 C 下,材料的放电比容量高达 131.5 mAh/g,循环 100 圈后比容量保持率为 92.2%,显著提高了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 循环稳定性。即使在 5 C 和 55 °C,5% $\text{V}_2\text{O}_5\text{-LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的放电比容量还比 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 高 15%,达到 126.3 mAh/g。我们还采用湿法合成了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 表面修饰 CuO 的纳米复合材料($\text{CuO-LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$)^[64]。CuO 在循环过程中会转变成 LiCuO_2 ,然后 LiCuO_2 和 Li_2CuO_2 在充放电过程中发生相互转化,这种层状的 Li_xCuO_2 对 Li 离子的传输是有利的。实验表明当包覆质量分数为 1% 时, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的性能最佳。在 1 C 下,材料的放电比容量高达 126.1 mAh/g,循环 100 圈后比容量保持率为 99.5%。

4 以尖晶石型 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 为正极的全电池

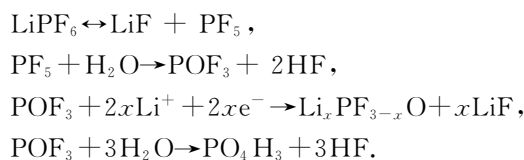
迄今为止, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 尚未商品化,与之相关的研究主要集中在材料的合成以及改性,而以这种高电压材料作为正极材料组装成全电池报道并不多,主要有石墨负极组成的 5 V 锂离子全电池,与“零应变材料”尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ^[28,65] 负极组成的 3 V Li 离子全电池,与 TiNb_2O_7 负极材料组装的 3 V 全电池^[66],

与 TiO_2 金属氧化物负极材料组装的 3 V 锂离子全电池^[67],与 CuO 负极材料组装的 4 V 锂离子全电池^[68],与 MnO 负极材料组成的 4.2 V 全电池^[69]。与已经商业化的 LiFePO_4 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}$ 、 LiCoO_2 全电池相比,用 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 作为正极材料组装的全电池体系还是不够成熟,需要大量工作去解决电极材料的匹配、电解液在高压下的稳定性等许多问题。

5 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 存在的问题

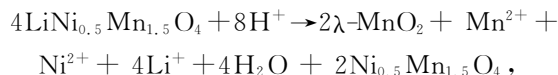
$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的比容量衰减制约了它的商业化进程。人们对其比容量衰减的问题进行了大量研究,总结的观点如下:

1) 电解液中锂盐的稳定性。一般锂离子电池电解液使用的锂盐为六氟磷酸锂 (LiPF_6)。它对水非常敏感,可以发生分解反应。反应如下^[70]:



锂盐的分解会影响锂离子在电解液中的迁移速度,带来电化学性能的衰减。可以尝试用对水敏感性不强的高氯酸锂或双(三氟甲基磺酰)亚胺锂来替代 LiPF_6 ^①

2) HF 对正极材料的攻击以及金属离子的溶解。电解液中痕量的水与锂盐相互作用和电解液自身分解和氧化分解产物 HF 会攻击电极材料,造成正极材料中金属离子的流失,金属离子溶解到电解液中,从而带来材料结构的破坏和放电比容量的衰减,反应如下所示^[70]:



反应中产生的水,会进一步促进电解液自身的分解。

还有, $\text{Fd}\bar{3}m$ 空间群结构的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料中含有的 Mn^{3+} 会发生歧化反应,加速金属离子的溶解,反应如下:



以上两点是在锂离子电池中普遍存在的问题,可

① Wang J, Yu Y, Zhao J, et al. A detailed study of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ binary composite by accelerating capacity and differential scanning calorimetry for lithium ion batteries. in preparation.

以通过对材料进行掺杂和包覆改性得到改善. 我们课题组采用湿法制备了 V_2O_5 包覆的 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 复合材料^[63], V_2O_5 作为隔离层, 有效地缓解了电解液和 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 的相互作用, 从而显著减弱了金属离子在电解液中的溶解, 包覆 V_2O_5 后, Ni 和 Mn 在电解液中的溶解分别减少到原来的 1/5 和 1/4.

Nicholas 等^[71] 在 $Li_{1-x}Ni_{0.42}Fe_{0.08}Mn_{1.5}O_4$ /石墨烯电池体系中引入双草酸硼酸锂(LiBOB), 结果表明 LiBOB 在正负极表面形成了性质稳定、性能优良的固体电解质界面膜(SEI 膜), 并且可以减少电解液中的 PF_5 , 进而抑制了 HF 的生成, 降低 HF 对正极材料的腐蚀, 减少了 Mn 元素在电解液中的溶解, 同时 FT-IR 及 SEM 表明 LiBOB 的加入可以有效地抑制碳酸乙烯酯(EC)聚合反应.

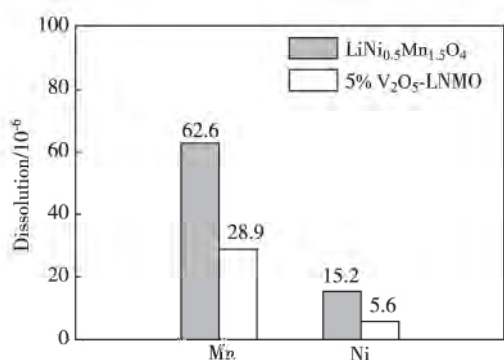


图 4 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 包覆 V_2O_5 前后, 金属离子在电解液中的溶解状况^[63]

Fig. 4 The dissolution of metal ions in the electrolyte before and after V_2O_5 coating for $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ ^[63]

3) 首圈库伦效率低. Lin 等^[72] 通过 SEM 发现循环后的 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 表面 2 nm 处的金属离子进入四面体 Li 位形成了类似 Mn_3O_4 的结构. 而体相的金属离子进入空的四面体位形成岩盐相结构. 金属离子的迁移与 Ni/Mn 离子的溶解有关, 导致较大的界面电荷转移阻抗, 这导致了首圈的库伦效率低. 在循环几圈后, $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 的效率能稳定在 98.2%^[31], 主要是电解液的氧化和不稳定的固体表面膜不断生成的过程^[73]. Gao 等^[74] 采用离子液体 C4mpyrNTf2 作为溶剂, 与传统碳酸酯作为溶剂的电解液相比, 首圈库伦效率提高了 12%. 他们认为与传统电解液相比, 在离子液体中, 电极材料表面形成了更稳定的表面膜.

4) 固体表面膜的形成. 在锂离子电池首次充放电过程中, 由于电解液和电极材料相互作用以及正极材料中离子对电解液的催化氧化分解, 电解液与电极材

料在界面上反应, 形成覆盖于电极材料的钝化膜. 这种具有固体电解质的钝化层虽是电子绝缘体, 但却是 Li 离子优良导体, Li 离子可以通过这层膜自由地嵌入和脱出, 这种钝化膜被称为固体电解质界面膜. 一方面, 固体表面膜的形成消耗了部分 Li, 使首圈不可逆比容量增加, 降低了材料的充放电效率, 而且在接下来的循环中也会有少量的不可逆比容量, 这主要归因于固体表面膜的不稳定带来的电解液不断氧化和膜不断生成^[73]. 另一方面固体表面膜在有机电解液中相对稳定, 溶剂分子不能透过这层膜, 避免了溶剂分子共嵌入进入电极材料对电极带来的破坏; 也有人认为正极材料不同于层状石墨, 不会发生溶剂分子嵌入, 对这层膜的存在不利. 循环研究表明正极表面也有此种膜, 在正极中所起的作用还存在争议.

固体表面膜的形成可以通过对材料进行包覆和掺杂得到一定程度缓解, 但如果想解决根本问题, 需要在电解液方面取得实质性突破. 电解液是 Li 离子电池的重要组成部分, 对电池的比容量发挥、循环寿命、储存能力、温度范围及安全性能等指标起重要作用. 碳酸酯类溶剂的氧化电位一般高于 5 V, 但由于正极材料中的过渡金属离子对电解液在正极表面的氧化反应具有催化作用, 使得电解液在较低的电位(约 4.5 V)即开始分解. F 代溶剂由于 F 原子的强电负性和弱极性, 具有较高的电化学稳定性. 碳酸酯溶剂被 F 取代后, 抗氧化能力提高, 且有助于在负极表面形成 SEI 膜^[75]. 通过引入正极成膜添加剂, 在充电时优先于溶剂在正极表面氧化分解, 覆盖在正极表面形成稳定的界面膜, 减小正极表面的活性位点对电解液分解的催化作用, 使电解液能在接近自身理论氧化分解电压的条件下工作. 还有如联苯、邻三联苯、咪喃、噻吩、N-甲基吡咯等的最高占据轨道(HOMO)值高于常规碳酸酯溶剂, 满足在正极表面优先成膜的条件^[76]. Kim 等^[77] 研究了多氟化吡咯、氟代碳酸乙烯酯(FEC)、三聚氰酸丙酯作为电解液添加剂对 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 材料充放电过程中材料界面的影响. 研究表明含 F 代有机物添加剂能够减少正极表面膜中 LiF 的生成, 从而减少比容量衰减, 提高电池的循环性能.

6 新型高电压尖晶石材料

近年来, 一些新型的尖晶石材料也得到了大家的青睐. 如 $LiTiMnO_4$ 、 $LiCoMnO_4$ 等. Wang 等^[78] 合成的 $LiTiMnO_4$ 在 40 mA/g 电流密度和 2.0~4.8 V 充放电区内, 比容量为 139 mAh/g, 80 圈循环后比容量

保持率有 83%。Kawai 等^[79] 合成了 LiCoMnO_4 , 此材料在 5.1 V 有一个大的平台, 对应于 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 电对, 4.0 V 有一个小的平台, 对应于 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ^[79]。Huang 等^[80] 采用溶胶-凝胶法合成的 LiCoMnO_4 在 2.8~5.2 V 充放电区间和 140 mAh/g 电流密度下, 比容量大约为 90 mAh/g。

7 总结与展望

综上所述, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料的放电电压高达 4.7 V, 是一种有前景的可用于动力汽车的正极材料。近年来, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的相关研究快速发展。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料的合成、改性研究已经取得了很大的进展, 许多方法都可以制备出电化学性能优异的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料。随着 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 大规模、低成本生产问题基本解决, 目前困扰 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 发展的主要解决途径是寻找一种耐高压的电解液。电解液的问题一旦解决, 材料首圈充电过程中的过充现象和后续循环的不可逆比容量问题会从根本上得到抑制, 从而急速加快 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的工业化进程。

参考文献:

- [1] Kraysberg A, Ein-Eli Y. Higher, stronger, better... a review of 5 volt cathode materials for advanced lithium-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2012, 2(8): 922-939.
- [2] Liu J, Banis M N, Sun Q, et al. Lithium-ion batteries: rational design of atomic-layer-deposited LiFePO_4 as a high-performance cathode for lithium-ion batteries [J]. *Adv Mater*, 2014, 26(37): 6358-6358.
- [3] Whittingham M S. Lithium batteries and cathode materials[J]. *Chem Rev*, 2004, 104(10): 4271-4302.
- [4] Obrovac M N, Chevrier V L. Alloy negative electrodes for Li-ion batteries [J]. *Chem Rev*, 2014, 114 (23): 11444-11502.
- [5] Park O K, Cho Y, Lee S, et al. Who will drive electric vehicles, olivine or spinel? [J]. *Energy Environ Sci*, 2011, 4 (5): 1621-1633.
- [6] Wang Y, He P, Zhou H. Olivine LiFePO_4 : development and future[J]. *Energy Environ Sci*, 2011, 4(3): 805-817.
- [7] Yi T F, Xie Y, Ye M F, et al. Recent developments in the doping of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode material for 5 V lithium-ion batteries[J]. *Ionics*, 2011, 17(5): 383-389.
- [8] Scrosati B, Garche J. Lithium batteries: status, prospects and future [J]. *J Power Sources*, 2010, 195 (9): 2419-2430.
- [9] Ohzuku T, Brodd R J. An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2007, 174(2): 449-456.
- [10] Santhanam R, Rambabu B. Research progress in high voltage spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ material [J]. *J Power Sources*, 2010, 195(17): 5442-5451.
- [11] Hu M, Pang X, Zhou Z. Recent progress in high-voltage lithium ion batteries [J]. *J Power Sources*, 2013, 237: 229-242.
- [12] Yang J, Han X, Zhang X, et al. Spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode for rechargeable lithium ion batteries: nano vs micro, ordered phase ($\text{P4}_3\text{32}$) vs disordered phase ($\text{Fd}\bar{3}\text{m}$) [J]. *Nano Res*, 2013, 6(9): 679-687.
- [13] Cabana J, Casas-Cabanas M, Omenya F O, et al. Composition-structure relationships in the Li-ion battery electrode material $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ [J]. *Chem Mater*, 2012, 24 (15): 2952-2964.
- [14] Lee E S, Nam K W, Hu E, et al. Influence of cation ordering and lattice distortion on the charge-discharge behavior of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ spinel between 5.0 and 2.0 V [J]. *Chem Mater*, 2012, 24(18): 3610-3620.
- [15] Kim J H, Huq A, Chi M, et al. Integrated nano-domains of disordered and ordered spinel phases in $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ for Li-ion batteries [J]. *Chem Mater*, 2014, 26(15): 4377-4386.
- [16] Jo M R, Kim Y I, Kim Y, et al. Lithium-ion transport through a tailored disordered phase on the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ surface for high-power cathode materials [J]. *ChemSusChem*, 2014, 7(8): 2248-2254.
- [17] Liu G, Park K S, Song J, et al. Influence of thermal history on the electrochemical properties of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}]\text{O}_4$ [J]. *J Power Sources*, 2013, 243: 260-266.
- [18] Yang T, Sun K, Lei Z, et al. The influence of holding time on the performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode for lithium ion battery [J]. *J Alloys Compd*, 2010, 502(1): 215-219.
- [19] Fang H, Wang Z, Zhang B, et al. High performance $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode materials synthesized by a combinational annealing method [J]. *Electrochem Commun*, 2007, 9(5): 1077-1082.
- [20] Kim J H, Myung S T, Yoon C S, et al. Comparative study of $\text{LLiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-\delta}$ and $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathodes having two crystallographic structures, $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ and $\text{P4}_3\text{32}$ [J]. *Chem Mater*, 2004, 16(5): 906-914.
- [21] Kunduraci M, Amatucci G G. Synthesis and characterization of nanostructured 4.7 V $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ spinels for high-power lithium-ion batteries [J]. *J Electrochem Soc*, 2006, 153(7): A1345-A1352.
- [22] Xiao J, Chen X, Sushko P V, et al. High-performance

- LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Spinel Controlled by Mn³⁺ concentration and site disorder [J]. *Adv Mater*, 2012, 24 (16): 2109-2116.
- [23] Zhong G B, Wang Y Y, Yu Y Q, et al. Electrochemical investigations of the LiNi_{0.45}M_{0.10}Mn_{1.45}O₄ (M=Fe, Co, Cr) 5 V cathode materials for lithium ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2012, 205:385-393.
- [24] Hai B, Shukla A K, Duncan H, et al. The effect of particle surface facets on the kinetic properties of LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ cathode materials [J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1 (3): 759-769.
- [25] Zhu Z, Yan H, Zhang D, et al. Preparation of 4.7 V cathode material LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ by an oxalic acid-pretreated solid-state method for lithium-ion secondary battery[J]. *J Power Sources*, 2013, 224:13-19.
- [26] Sun Q, Li X H, Wang Z X, et al. Synthesis and electrochemical performance of 5 V spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ prepared by solid-state reaction[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, 19(1): 176-181.
- [27] Hwang B J, Wu Y W, Venkateswarlu M, et al. Influence of synthesis conditions on electrochemical properties of high-voltage Li_{1.02}Ni_{0.5}Mn_{1.5}O₄ spinel cathode material [J]. *J Power Sources*, 2009, 193(2): 828-833.
- [28] Jung H G, Jang M W, Hassoun J, et al. A high-rate long-life Li₄Ti₅O₁₂/Li[Ni_{0.45}Co_{0.1}Mn_{1.45}]O₄ lithium-ion battery[J]. *Nat Commun*, 2011, 2:516.
- [29] Kim J H, Myung S T, Sun Y K. Molten salt synthesis of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ spinel for 5 V class cathode material of Li-ion secondary battery[J]. *Electrochim Acta*, 2004, 49 (2): 219-227.
- [30] Lu X, Lin X, Shang Y, et al. Modified KCl molten salt method synthesis of Spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ with loose structure as cathodes for Li-ion batteries[J]. *Int J Electrochem Sci*, 2014, 9:7253-7265.
- [31] Zhang L, Lv X, Wen Y, et al. Carbon combustion synthesis of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ and its use as a cathode material for lithium ion batteries[J]. *J. Alloys Compd*, 2009, 480 (2): 802-805.
- [32] Zhang X, Cheng F, Yang J, et al. LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ porous nanorods as high-rate and long-life cathodes for li-ion batteries[J]. *Nano Lett*, 2013, 13(6): 2822-2825.
- [33] Wang J, Lin W, Wu B, et al. Porous LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ sphere as 5 V cathode material for lithium ion batteries [J]. *J. Mater Chem A*, 2014, 2:16434-16442.
- [34] Wang J, Yu Y Y, Wu B H, et al. A homogeneous intergrown material of LiMn₂O₄ and LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ as a cathode material for lithium-ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2015(3): 2353-2360.
- [35] Liu Y, Zhang M, Xia Y, et al. One-step hydrothermal method synthesis of core-shell LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ spinel cathodes for Li-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2014, 256:66-71.
- [36] Zhong G B, Wang Y Y, Zhang Z C, et al. Effects of Al substitution for Ni and Mn on the electrochemical properties of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ [J]. *Electrochim Acta*, 2011, 56 (18): 6554-6561.
- [37] Li S R, Chen C H, Dahn J R. Studies of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ as a positive electrode for Li-ion batteries; M³⁺ doping (M= Al, Fe, Co and Cr), electrolyte salts and LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Li₄Ti₅O₁₂ cells[J]. *J Electrochem Soc*, 2013, 160(11): A2166-A2175.
- [38] 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]. *Electrochim Acta*, 2004, 49(20): 3373-3382.
- [39] Liu G Q, Yuan W S, Liu G Y, et al. The electrochemical properties of LiNi_{0.5}Mn_{1.2}Ti_{0.3}O₄ compound[J]. *J Alloys Compd*, 2009, 484(1/2): 567-569.
- [40] Aklalouch M, Amarilla J M, Rojas R M, et al. Chromium doping as a new approach to improve the cycling performance at high temperature of 5 V LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄-based positive electrode[J]. *J Power Sources*, 2008, 185 (1): 501-511.
- [41] Ooms F G B, Kelder E M, Schoonman J, et al. High-voltage LiMg_δNi_{0.5-δ}Mn_{1.5}O₄ spinels for Li-ion batteries [J]. *Solid State Ionics*, 2002, 152/153: 143-153.
- [42] Yang Z, Jiang Y, Kim J H, et al. The LiZn_xNi_{0.5-x}Mn_{1.5}O₄ spinel with improved high voltage stability for Li-ion batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2014, 117:76-83.
- [43] Wang H, Xia H, Lai M O, et al. Enhancements of rate capability and cyclic performance of spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ by trace Ru-doping[J]. *Electrochem Commun*, 2009, 11(7): 1539-1542.
- [44] Kiziltas-Yavuz N, Bhaskar A, Dixon D, et al. Improving the rate capability of high voltage lithium-ion battery cathode material LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ by ruthenium doping [J]. *J Power Sources*, 2014, 267: 533-541.
- [45] Liu J, Manthiram A. Understanding the improved electrochemical performances of Fe-substituted 5 V spinel cathode LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ [J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113 (33): 15073-15079.
- [46] Zhu W, Liu D, Trottier J, et al. Comparative studies of the phase evolution in M-doped Li_xMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ (M= Co, Al, Cu and Mg) by in-situ X-ray diffraction [J]. *J Power Sources*, 2014, 264: 290-298.

- [47] Mo M, Hui K S, Hong X, et al. Improved cycling and rate performance of Sm-doped $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode materials for 5 V lithium ion batteries [J]. *Appl Surf Sci*, 2014, 290: 412-418.
- [48] Wang J, Lin W, Wu B, et al. Syntheses and electrochemical properties of the Na-doped $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode materials for lithium-ion batteries [J]. *Electrochim Acta*, 2014, 145: 245-253.
- [49] Oh S W, Park S H, Kim J H, et al. Improvement of electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel material by fluorine substitution [J]. *J Power Sources*, 2006, 157 (1): 464-470.
- [50] Li H, Luo Y, Xie J, et al. Effect of lithium and fluorine doping on the electrochemical and thermal stability of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel cathode material [J]. *J Alloys Compd*, 2015, 639: 346-351.
- [51] Liu J, Manthiram A. Understanding the improvement in the electrochemical properties of surface modified 5 V $\text{LiMn}_{1.42}\text{Ni}_{0.42}\text{Co}_{0.16}\text{O}_4$ spinel cathodes in lithium-ion cells [J]. *Chem Mater*, 2009, 21(8): 1695-1707.
- [52] Arrebola J, Caballero A, Hernán L, et al. Re-examining the effect of ZnO on nanosized 5 V $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel: an effective procedure for enhancing its rate capability at room and high temperatures [J]. *J Power Sources*, 2010, 195(13): 4278-4284.
- [53] Fang X, Ge M, Rong J, et al. Ultrathin surface modification by atomic layer deposition on high voltage cathode $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ for lithium ion batteries [J]. *Energy Technology*, 2014, 2(2): 159-165.
- [54] Fan Y, Wang J, Tang Z, et al. Effects of the nanostructured SiO_2 coating on the performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode materials for high-voltage Li-ion batteries [J]. *Electrochim Acta*, 2007, 52(11): 3870-3875.
- [55] Arrebola J, Caballero A, Hernán L, et al. Effects of coating with gold on the performance of nanosized $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ for lithium batteries [J]. *J Electrochem Soc*, 2007, 154(3): A178-A184.
- [56] Konishi H, Suzuki K, Taminato S, et al. Effect of surface Li_3PO_4 coating on $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ epitaxial thin film electrodes synthesized by pulsed laser deposition [J]. *J Power Sources*, 2014, 269: 293-298.
- [57] Chong J, Xun S, Zhang J, et al. Li_3PO_4 -coated $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$: a stable high-voltage cathode material for lithium-ion batteries [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2014, 20(24): 7479-7485.
- [58] Liu J, Manthiram A. Kinetics study of the 5 V spinel cathode $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ before and after surface modifications [J]. *J Electrochem Soc*, 2009, 156 (11): A833-A838.
- [59] Chong J, Xun S, Song X, et al. Surface stabilized $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode materials with high-rate capability and long cycle life for lithium ion batteries [J]. *Nano Energy*, 2013, 2(2): 283-293.
- [60] Wen W, Yang X, Wang X, et al. Improved electrochemical performance of the spherical $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ particles modified by nano- Y_2O_3 coating [J]. *J Solid State Electrochem*, 2015, 19(4): 1235-1246.
- [61] Wu Q, Yin Y, Sun S, et al. Novel AlF_3 surface modified spinel $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ for lithium-ion batteries: performance characterization and mechanism exploration [J]. *Electrochim Acta*, 2015, 158: 73-80.
- [62] Shi J Y, Yi C W, Kim K. Improved electrochemical performance of AlPO_4 -coated $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ electrode for lithium-ion batteries [J]. *J Power Sources*, 2010, 195 (19): 6860-6866.
- [63] Wang J, Yao S, Lin W, et al. Improving the electrochemical properties of high-voltage lithium nickel manganese oxide by surface coating with vanadium oxides for lithium ion batteries [J]. *J Power Sources*, 2015, 280: 114-124.
- [64] Wang J, Lin W, Wu B, et al. CuO -modified $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode materials for lithium ion batteries [J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2014, 44(8): 1332.
- [65] Xiang H F, Jin Q Y, Wang R, et al. Nonflammable electrolyte for 3V lithium-ion battery with spinel materials $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [J]. *J Power Sources*, 2008, 179(1): 351-356.
- [66] Han J T, Goodenough J B. 3 V full cell performance of anode framework TiNb_2O_7 /Spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ [J]. *Chem Mater*, 2011, 23(15): 3404-3407.
- [67] Armstrong G, Armstrong A R, Bruce P G, et al. TiO_2 (B) nanowires as an improved anode material for lithium-ion batteries containing LiFePO_4 or $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathodes and a polymer electrolyte [J]. *Adv Mater*, 2006, 18(19): 2597-2600.
- [68] Verrelli R, Hassoun J, Farkas A, et al. A new, high performance $\text{CuO}/\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ lithium-ion battery [J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1(48): 15329-15333.
- [69] Xu G L, Xu Y F, Fang J C, et al. Facile synthesis of hierarchical micro/nanostructured MnO material and its excellent lithium storage property and high performance as anode in a $\text{MnO}/\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ lithium ion battery [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5 (13): 6316-6323.
- [70] Pieczonka N P W, Liu Z, Lu P, et al. Understanding transition-metal dissolution behavior in $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

- high-voltage spinel for lithium ion batteries[J]. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 15947-15957.
- [71] Pieczonka N P W, Yang L, Balogh M P, et al. Impact of lithium bis(oxalate) borate electrolyte additive on the performance of high-voltage spinel/graphite Li-ion batteries[J]. *J Phys Chem C*, 2013, 117(44): 22603-22612.
- [72] Lin M, Ben L, Sun Y, et al. Insight into the atomic structure of high-voltage spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode material in the first cycle[J]. *Chem Mater*, 2015, 27(1): 292-303.
- [73] Goodenough J B, Kim Y. Challenges for rechargeable Li batteries[J]. *Chem Mater*, 2009, 22(3): 587-603.
- [74] Gao X W, Feng C Q, Chou S L, et al. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel cathode using room temperature ionic liquid as electrolyte[J]. *Electrochim Acta*, 2013, 101: 151-157.
- [75] Hu L, Xue Z, Amine K, et al. Fluorinated electrolytes for 5-V Li-ion chemistry: synthesis and evaluation of an additive for high-voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ /graphite cell[J]. *J Electrochem Soc*, 2014, 161(12): A1777-A1781.
- [76] Abe K, Ushigoe Y, Yoshitake H, et al. Functional electrolytes; novel type additives for cathode materials, providing high cycleability performance [J]. *J Power Sources*, 2006, 153(2): 328-335.
- [77] Kim K, Kim Y, Oh E S, et al. The role of fluoride in protecting $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ electrodes against high temperature degradation [J]. *Electrochim Acta*, 2013, 114: 387-393.
- [78] Wang S, Yang J, Wu X, et al. Toward high capacity and stable manganese-spinel electrode materials: a case study of Ti-substituted system [J]. *J. Power Sources*, 2014, 245: 570-578.
- [79] Kawai H, Nagata M, Kageyama H, et al. 5 V lithium cathodes based on spinel solid solutions $\text{Li}_2\text{Co}_{1+x}\text{Mn}_{3-x}\text{O}_8$; $-1 \leq x \leq 1$ [J]. *Electrochim Acta*, 1999, 45(1/2): 315-327.
- [80] Huang X, Lin M, Tong Q, et al. Synthesis of LiCoMnO_4 via a sol-gel method and its application in high power $\text{LiCoMnO}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ lithium-ion batteries [J]. *J Power Sources*, 2012, 202: 352-356.

Research Progress in High-voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ for Lithium-ion Batteries

WANG Jing¹, WU Bi-he¹, LIN Wei-qing¹, ZHAO Jin-bao^{1, 2*}

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

Abstract: As a new type of lithium ion battery of high voltage cathode material, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ possesses some excellent characteristics such as low cost, low toxicity, environment friendly, etc. In this paper, the structure, preparation methods, modification methods and the existing problems of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ were introduced and summarized. The advantages and disadvantages of various preparation methods were compared and discussed at the same time. The research progress in improving electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ at home and abroad in recent years was discussed, and the developing trend of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ was also predicted.

Key words: lithium ion battery; cathode material; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$; spinel; coating; doping