

高能量密度锂离子电池层状锰基正极材料研究进展

马磊磊¹⁾, 连芳^{1)✉}, 张帆¹⁾, 丁鹏冲¹⁾, 刘大亮²⁾, 陈彦彬²⁾

1) 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083 2) 江苏当升材料科技有限公司, 海门 226100

✉ 通信作者, E-mail: lianfang@mater.ustb.edu.cn

摘要 层状锰基材料 $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{MnM})_{1-x}]\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}, \dots$) 以高比容量成为最具应用前景的正极体系之一, 近年来成为研究热点而倍受关注, 尤其借助原位测试分析等先进表征手段, 对 $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{MnM})_{1-x}]\text{O}_2$ 的结构及其高容量获取机理的研究取得显著进展. 本文概括介绍了高能量密度层状正极材料的结构与充放电机理, 重点针对其目前依然存在的问题, 详细归纳了 $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{MnM})_{1-x}]\text{O}_2$ 正极材料充放电循环过程中电压衰减机理、界面/表面特征以及性能改善的研究新进展, 而且对高能量密度层状正极材料的未来研究方向也进行了探讨.

关键词 锂离子电池; 层状材料; 高能量密度; 电压衰减; 界面

分类号 TM912.9

Research progress of layered Mn-based cathode materials for high-energy-density lithium-ion batteries

MA Lei-lei¹⁾, LIAN Fang^{1)✉}, ZHANG Fan¹⁾, DING Peng-chong¹⁾, LIU Da-liang²⁾, CHEN Yan-bin²⁾

1) School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) Jiangsu Easpring Material Technology Co., Ltd., Haimen 226100, China

✉ Corresponding author, E-mail: lianfang@mater.ustb.edu.cn

ABSTRACT Layered Mn-based series $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{MnM})_{1-x}]\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cr}, \dots$) due to its much higher capacity is one of the very promising candidates of cathodes, which has become a research hotspot recently and attracted more and more attention. Especially, with the aid of advanced characterization techniques including in-situ analysis, studies on the complex structure and high-capacity delivering mechanism of the series have achieved significant progress. In the paper, the structural characterization and charge-discharge behavior of the high-energy density layered cathode were briefly introduced. Study progresses on the voltage degradation, interface/surface variation during cycling and performance improvements of $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{MnM})_{1-x}]\text{O}_2$ were reviewed in detail particularly in view of its exiting issues. Furthermore, the challenges and prospects in the high-energy density layered cathode materials were also discussed herein.

KEY WORDS lithium ion batteries; layered materials; high energy density; voltage fading; interface

自 2001 年 Lu 等^[1]首次报道锂离子电池正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{MnM})_{1-x}]\text{O}_2$ 以来, 由于其具有高的比容量 ($270 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)、较高的工作电压 (3.6 V)、高的比能量 (达 $1000 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$) 等优势, 成为备受关注的高能量密度正极材料. 但该体系材料仍存在问题亟待改善, 例如首次不可逆容量较大、倍率性能差、随循环电压下降迅速等. 近年来, 原位测试技术, 如原位 X 射线

衍射分析 (in-situ XRD)^[2-5]、原位表面增强拉曼光谱法 (in-situ SERS)^[6] 以及 X 射线吸收近边结构 (XANES)^[4, 7] 等分析表征手段的运用, 使得对 $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{MnM})_{1-x}]\text{O}_2$ 材料的结构特性、高容量获取机理、反应动力学和工作电压衰减机理等的认识愈加系统深入. 本文整理了近几年 $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{MnM})_{1-x}]\text{O}_2$ 材料的相关研究, 从以下四个方面对其研究进展进行了归

收稿日期: 2016-04-25

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863 计划) 资助项目 (2013AA050901)

纳和总结: (1) $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{MnM})_{1-x}]\text{O}_2$ 正极材料的结构及高容量获取机理; (2) $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{MnM})_{1-x}]\text{O}_2$ 正极材料随循环电压下降问题; (3) $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{MnM})_{1-x}]\text{O}_2$ 正极材料的表面/界面研究; (4) $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{MnM})_{1-x}]\text{O}_2$ 正极材料的改性措施。

1 $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{MnM})_{1-x}]\text{O}_2$ 正极材料的结构及高容量机理

$\text{Li}[\text{Li}_x(\text{MnM})_{1-x}]\text{O}_2$ 又可以写成 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$, 其中 LiMO_2 属于六方晶系, $R\bar{3}m$ 空间群, 如图 1(a) 所示; Li_2MnO_3 属于单斜晶系, $C2/m$ 空间群, 如图 1(b) 所示^[8]。它们都具有类似于 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构, 氧离子呈立方密堆积排列, 锂离子和过渡金属离子交替占据氧八面体空隙, 形成交替的锂层和过渡金属层。其中, Li_2MnO_3 的过渡金属层由 Li、Mn 构成,

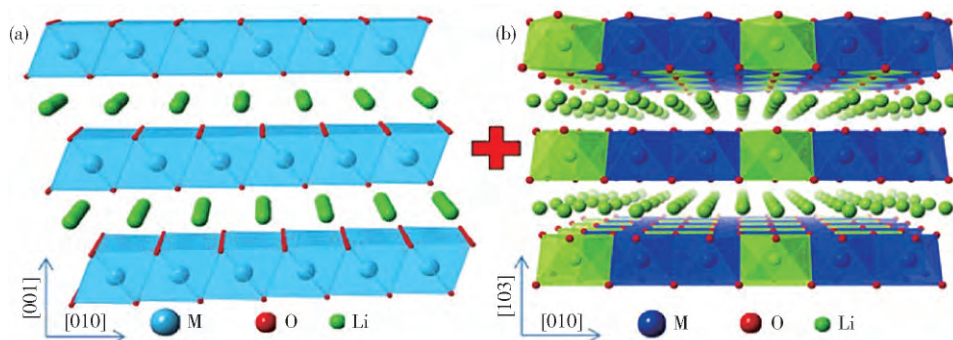


图1 $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{MnM})_{1-x}]\text{O}_2$ 材料的结构。(a) LiMO_2 的结构; (b) Li_2MnO_3 的结构^[8]

Fig. 1 Crystal structure of $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{MnM})_{1-x}]\text{O}_2$: (a) rhombohedral LiMO_2 ; (b) monoclinic Li_2MnO_3

$\text{Li}[\text{Li}_x(\text{MnM})_{1-x}]\text{O}_2$ 材料的放电比容量高达 $270 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 在较小放电电流及高温下放电比容量更高达 $300 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 及以上^[17]。针对其放电比容量高于理论比容量的原因与机理分析研究表明: $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{MnM})_{1-x}]\text{O}_2$ 材料的充放电机理与其结构有关, 在首次充电过程中, 电压低于 4.5 V , Li^+ 由 LiMO_2 结构的锂层脱出, 同时伴随着过渡金属离子 ($\text{Ni}^{2+/4+}$, $\text{Co}^{3+/4+}$) 的氧化; 当充电电压大于 4.5 V , 充电曲线呈现一个特殊的平台, 如图 2 所示, 而在随后的循环过程中 4.5 V 特征平台消失^[18]。Lu 等^[19] 提出此类材料充电至 4.5 V 以上, Li_2MnO_3 结构中的 Li 脱出, 为了保持电荷平衡, 由 O 提供多余电子, 因此净脱出形式为 “ Li_2O ”, 从而产生了 4.5 V 以上对应的高容量。Cao 等^[20] 结合第一性原理计算得知由于 Li_2MnO_3 和 LiMO_2 两相的存在会改变过渡金属离子 $3d$ 轨道的电子结构及过渡金属离子的氧化次序, 这也是导致 $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{MnM})_{1-x}]\text{O}_2$ 材料高容量的一个重要因素。

目前有大量文献报道关于 4.5 V 特征平台的研究^[6, 21-23], 均发现在 4.5 V 电压平台阶段伴随有氧的析出及结构重排。Armstrong 等^[21] 利用原位微分电化学

原子比例为 $1:2$, 这种有序的 Li、Mn 排列形成了超晶格结构; LiMO_2 的过渡金属层不含有 Li, 因此 Li_2MnO_3 结构可看成 LiMO_2 结构的一种特殊形式。

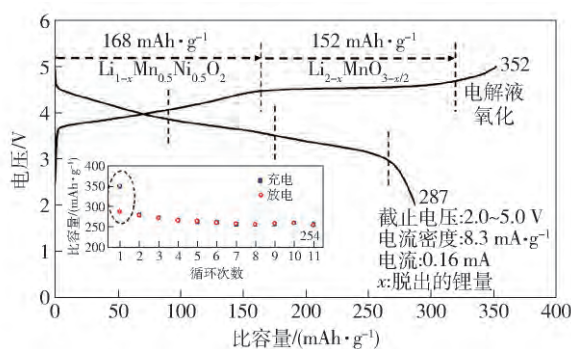
$\text{Li}[\text{Li}_x(\text{MnM})_{1-x}]\text{O}_2$ 的结构依赖于其组分设计^[9-10]、制备方法^[11], 因此结构特征较为复杂, 究竟是 Li_2MnO_3 和 LiMO_2 构成的两相复合结构还是单相固溶体, 目前仍存在争议。例如: Jarvis 等^[9] 利用扫描透射电镜 (STEM), Koga 等^[12] 利用 X 射线衍射技术 (XRD) 和中子衍射技术 (ND), Long 等^[13] 利用扫描透射电镜 (STEM) 均证实 $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{MnM})_{1-x}]\text{O}_2$ 材料具有单相固溶体结构; 然而, Yu 等^[14] 利用透射电镜以及 Yoon 等^[15] 利用核磁共振技术 (NMR) 和原位 X 射线衍射技术, 还有 Bareño 等^[16] 利用扫描透射电镜均观察到 $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{MnM})_{1-x}]\text{O}_2$ 材料的两相结构。

质谱法发现 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.2}\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 充电至 4.5 V 以上, 氧从表面析出, 同时过渡金属离子从表面向内部迁移, 占据过渡金属层锂脱出后产生的八面体空隙。Yabuuchi 等^[22] 通过 X 射线衍射技术及精修计算, 证实大约有 7.5% 的氧离子从晶格中脱出, 并且有 5% Ni 由过渡金属层进入锂层。最近, Hy 等^[6] 利用原位表面增强拉曼散射技术研究了 Li_2O 的生成及迁移问题, 为解释该材料高容量机理提供更直接的实验证据。

2 $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{MnM})_{1-x}]\text{O}_2$ 正极材料随循环电压下降问题

$\text{Li}[\text{Li}_x(\text{MnM})_{1-x}]\text{O}_2$ 材料虽然具有较高的比容量, 但随循环进行, 放电电压下降迅速造成其能量密度急剧降低。文献报道中较一致的观点认为阳离子 (Mn、Li) 重排导致层状结构向尖晶石结构转变, 是放电电压下降迅速的主要原因^[24-26]。

Croy 和 Gallagher 等^[25, 27] 的研究表明, 当 $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{MnM})_{1-x}]\text{O}_2$ 充电至 4.3 V 以上, 锂空位的产生和过渡金属离子的氧化促进了过渡金属离子和锂离子迁移至四面体空隙; 在随后的放电过程中, 占据四面

图2 Li/Li[Li_x(MnM)_{1-x}]O₂首次充放电曲线^[18]Fig. 2 Initial charge/discharge profiles of Li/Li[Li_x(MnM)_{1-x}]O₂ cell

体位的过渡金属离子迁移至锂层的八面体空隙,造成局部结构能量降低,形成“电压衰减结构”。XANES 光谱分析表明减少材料组分中 Li₂MnO₃ 的相对含量,可以促进 Mn 和 Ni 的“交互作用”,有利于稳定层状结构和抑制电压下降。Mohanty 等^[24]对比了 Li_{1.2}Mn_{0.55}Ni_{0.15}Co_{0.1}O₂ 循环前后中子衍射图谱,经过 26 次循环后,材料

(108) 衍射峰强度减弱,在 0.113 nm 出现了新衍射峰(400),这些变化证明 Li_{1.2}Mn_{0.55}Ni_{0.15}Co_{0.1}O₂ 循环后结构中出现了类尖晶石结构。为了阐明该类材料体相结构的转变途径,研究者对其结构中阳离子的占位进行了精修,推断出层状结构向尖晶石结构的转变过程,如图 3 所示:(1) 首次充电过程中(小于 3.2 V) Li_{Li}从锂层八面体空隙脱出,形成八面体 3b 空位,继续充电(小于 4.1 V)形成足够多的八面体 3b 空位,此时,锂层中的八面体位 Li_{Li}迁移至邻近的四面体空隙,形成四面体位 Li_{tet};(2) 过渡金属层中的八面体位 Li_{TM}迁移至锂层四面体空隙,与(1)过程形成的 Li_{tet}及 3b 空位形成“Li_{tet}-O-Li_{tet}”(O 代表 3b 空位)结构,为过渡金属离子 Mn_{TM}的迁移提供热力学条件;(3) 充电电压大于等于 4.1 V 时, Mn_{TM}通过氧空位迁移至锂层四面体位,形成四面体位 Mn_{tet};(4) 在随后的充放电过程中(充电大于 4.5 V,放电小于 3.2 V), Mn_{tet}迁移至锂层八面体位。经过上述的阳离子重排,最终导致在材料体相局部出现尖晶石结构。

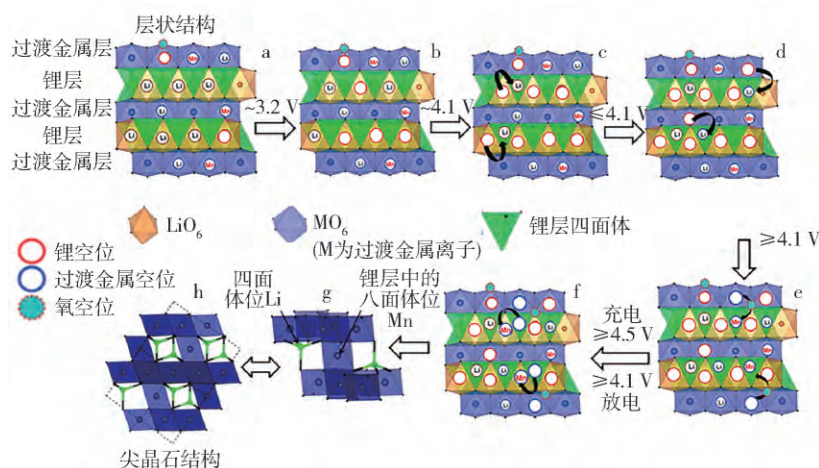
图3 充电过程中层状结构向尖晶石结构的转变过程^[24]

Fig. 3 Proposed transformation mechanism of layered to spinel structural evolution pathways during charging

Zheng 等^[11]研究了采用不同方法制备的 Li[Ni_{0.20}Li_{0.20}Mn_{0.60}]O₂ 材料的元素分布对电压下降的影响,以 40 mA·g⁻¹ 循环 200 次后,水热辅助法(HA)制备的活性材料中位电压下降仅为 0.15 V;而共沉淀法(CP)和溶胶-凝胶法(SG)制备的材料中位电压下降为 0.25 V。通过 X 射线能谱(XEDS)发现共沉淀法和溶胶-凝胶法制备的颗粒表面发生 Ni 的富集如图 4 所示,材料呈两相共存的复合结构(R3m 和 C2/m);而水热辅助法(HA)制备的颗粒表面未发生 Ni 富集现象,材料呈单相固溶体结构(C2/m)。因此,研究者认为由于 Ni 的富集,材料以 R3m 相为主,并且表面结构中 Ni 和 Mn 的交互作用减弱,从而造成了循环过程中电压下降加剧。

最近, Zheng 和 Yan 等^[28-29]对层状正极材料循环过程中结构演变进行了研究,结果表明材料结构转变方式与材料的制备方法、元素分布等具有密切联系。其中,共沉淀法制备的材料循环过程中表面结构发生如下转变: C2/m → I41 → M₃O₄-spinel。同时,颗粒内部的 Ni 向表面偏析并且发生溶解,表面结构中 Mn 的平均价态低于 +3,加剧了 Jahn-Teller 效应,这一系列变化造成了材料表面结构的不稳定。水热法制备的材料 Ni 和 Mn 在颗粒表面及内部呈均匀分布,循环过程中表面结构的转变方式为: C2/m → R3m → LT-LiCoO₂-defect spinel → 无序岩盐结构,并且随着循环的进行 Ni 未发生偏析现象,颗粒表面结构稳定性提高。

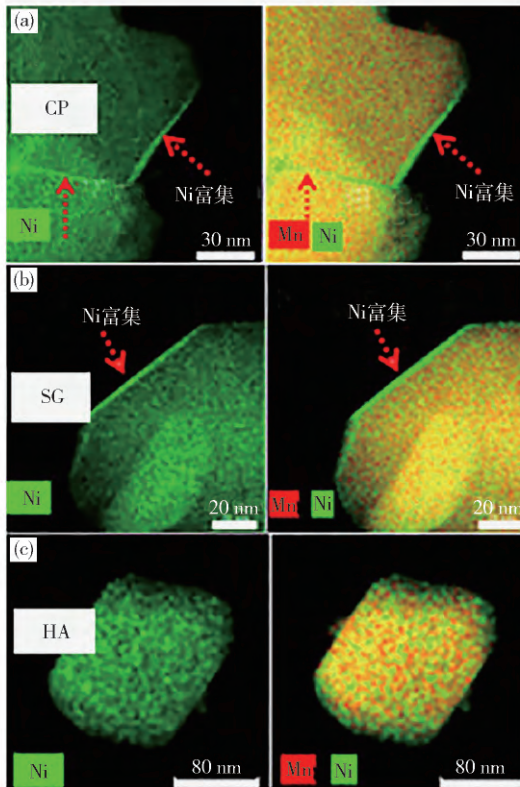


图4 不同方法制备正极材料的X射线能量散射能谱图。(a) 共沉淀法制备的正极材料;(b) 溶胶-凝胶法制备的正极材料;(c) 水热法制备的正极材料^[11]

Fig. 4 XEDS mapping of cathode materials prepared by different methods: (a) cathode material prepared by coprecipitation method; (b) cathode material prepared by sol-gel method; (c) cathode material prepared by hydrothermal assisted method

通过以上分析,可知层状锰基正极材料循环过程中结构演变具有以下特点:(1)过渡金属离子借助氧空位迁移至锂位;(2)部分过渡金属离子的价态发生异常改变;(3)晶体结构发生改变。因此,可以通过以下方法有效提高 $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{MnM})_{1-x}]\text{O}_2$ 材料的结构稳定性:一方面,通过离子掺杂(K^+ , Na^+)和控制 Li_2MnO_3 的含量等措施稳定层状结构;另一方面,优化制备方法或采用表面改性防止Ni偏析,抑制造成颗粒表面不稳定的连锁反应的发生。

3 $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{MnM})_{1-x}]\text{O}_2$ 正极材料的表面/界面研究

最近,对 $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{MnM})_{1-x}]\text{O}_2$ 材料在循环过程中表面的微观变化及界面化学反应的研究,为材料充放电过程模型的建立提供了可靠证据。进而,有针对性地探索材料表面改性和性能优化的方法,可以更有效地提升材料的循环稳定性等电化学性能。

Hong等^[30]通过同步实验气体分析手段检测到 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$ 在首次充电至4.6 V时有 O_2 释放,同时伴随有大量CO与 CO_2 气体的产生。并且,随循环进行 Li_2CO_3 在颗粒表面不断的生成与分解,详细的反应机理如图5所示:首次充电过程中 O_2 从材料结构中析出,易得电子生成 $\text{O}^{\bullet-}$, $\text{O}^{\bullet-}$ 与电解液中的碳酸乙烯酯(EC)发生反应,生成 H_2O 、CO、 CO_2 及其他副产物,这些副产物在随后放电过程中生成 Li_2CO_3 , Li_2CO_3 在充电过程中又发生分解生成 CO_2 等。此外,副产物中生成的酸性物质如HF、LiF、POF₃

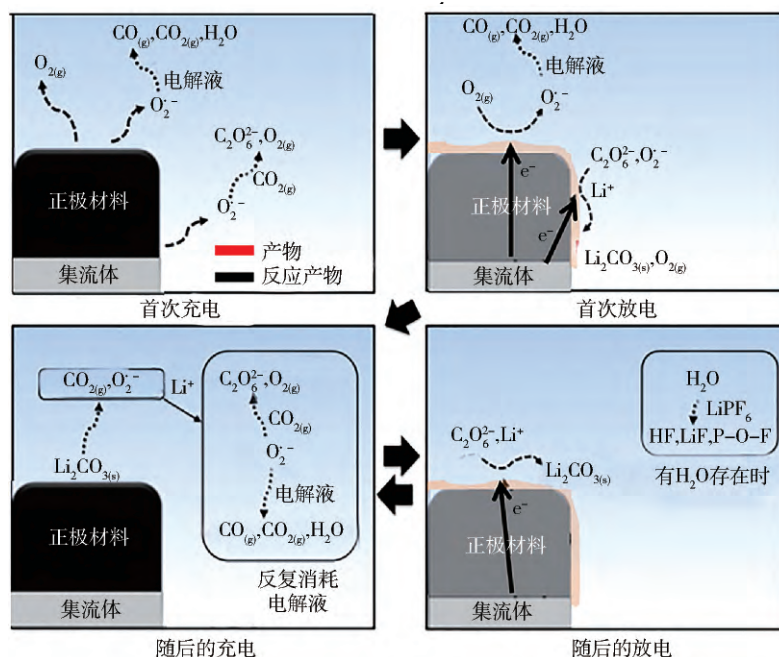


图5 充放电过程中 $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{MnM})_{1-x}]\text{O}_2$ 表面反应过程^[30]

Fig. 5 Successive surface reactions of $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{MnM})_{1-x}]\text{O}_2$ material during charge and discharge

严重损害颗粒表面,加速 Mn^{3+} 的溶解,造成了循环性能和倍率性能的恶化。

Castel 等^[31] 采用电化学质谱法也对 $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{MnM})_{1-x}]\text{O}_2$ 材料界面特性进行了分析。结果表明界面气体的释放量与电流密度大小有关,不同电流密度下发生的界面化学反应也不同。图6阐明了界面氧的演变过程:(1) 充电至 4.2 V,电解液中碳酸乙烯酯(EC)发生分解,并伴随有 CO_2 释放;(2) 电压增大至 4.5 V, Li_2MnO_3 发生活化,同时生成部分 O^{2-} , O^{2-} 的存在可以加速电解液中碳酸乙烯酯(EC)及其衍生物的氧化分解;(3) 电压增大至 4.7 V, CO_2 和 O_2 一起从界面处释放。在此基础上,探究界面膜的生成与释放气体之间的关系,结果表明:(1) 电解液的成分对界面膜的生成及气体的产生没有决定性作用;(2) 充电至 3 V,界面膜开始形成,主要成分为聚环氧乙烷(PEO)、 Li_2CO_3 、烷基碳酸盐等;(3) 充电至 4 V,界面膜成分中的一些碳酸盐发生分解,界面膜厚度减小,电解液重新发生氧化分解产生 CO_2 。

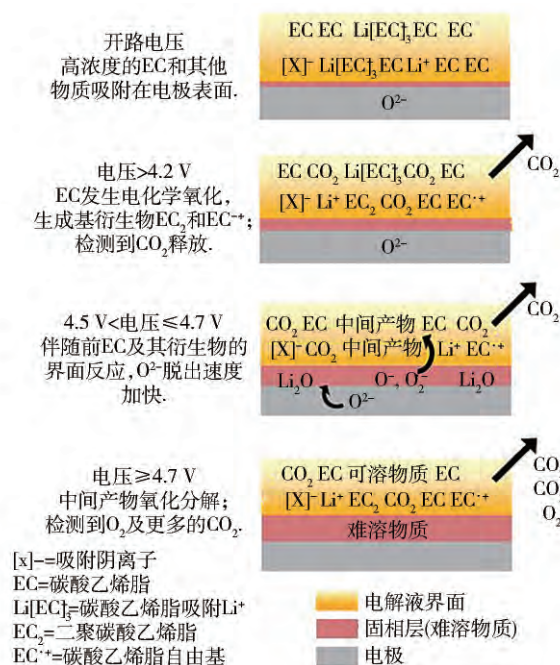
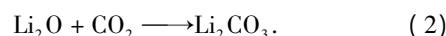
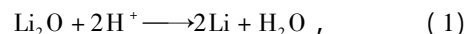


图6 $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{MnM})_{1-x}]\text{O}_2$ 材料充放电过程中界面氧反应机理^[31]

Fig. 6 Reaction mechanisms involving the oxygen released from $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{MnM})_{1-x}]\text{O}_2$ material

Hy 等^[6] 结合原位表面增强拉曼散射技术,直接检测循环过程中 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 颗粒表面变化,分析 Li_2O 的形成及变化过程,为 4.5 V 电压平台处 Li 和 O 的共脱出提供了直接实验证据。 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 材料首次充电至 4.4 V,在 534 cm^{-1} 产生 Li_2O 特征峰,充电至 4.52 V 特征峰强度达到最大,电压继续增大至 4.8 V, Li_2O 特征峰逐渐消失,如图7所示。 Li_2O 的消

失是因为发生了以下所示的反应,



其中副反应产物 H_2O 与电解液发生水解并在负极生成 LiOH , 从而降低电解液的酸性,为 Li_2CO_3 的析出提供了便利条件。因此,抑制电解液水解,减少 Li_2CO_3 的沉积,对稳定颗粒表面特性具有重要的作用。

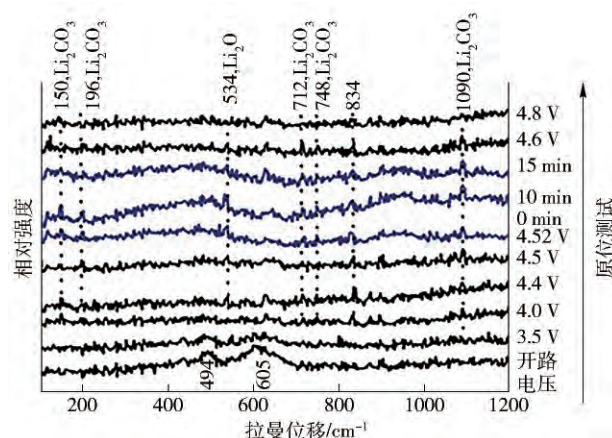


图7 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 首次充电过程中的原位表面增强拉曼散射光谱^[6]

Fig. 7 In situ SERS spectra of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ during charge

由此可知,正极材料的表面/界面反应涉及气体释放、界面阻抗增加、颗粒表面稳定性变差等过程。目前,也可以通过引入电解液添加剂如磷类化合物三苯基磷(TPP)、乙基二苯基次亚磷酸酯(EDP)等^[32] 的方法,改善界面稳定性,实现材料循环性能及倍率性能的提高。

4 $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{MnM})_{1-x}]\text{O}_2$ 正极材料的改性措施

$\text{Li}[\text{Li}_x(\text{MnM})_{1-x}]\text{O}_2$ 材料的推广应用需要提高材料表面/界面的稳定性,克服材料放电电压下降的问题,改善其倍率性能和循环寿命。现阶段,在提升材料电化学性能方面表面包覆^[33-37]、异质结构设计^[38-39] 等方法取得了显著的成效。

4.1 表面包覆

在众多对 $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{MnM})_{1-x}]\text{O}_2$ 材料的包覆改性研究中,包覆物通常采用氟化物(AlF_3)^[34]、磷酸盐(AlPO_4 、 Li-Mn-PO_4 、 CoPO_4 等)^[33, 35]、金属氧化物(Al_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 等)^[33, 37] 等,这些包覆物质按其作用可分为四类:抑制颗粒表面与电解液及其衍生物发生副反应、提高离子电导率、提高电子电导率以及发挥上述协同作用。目前,多采用 Li_3BO_3 、 Li_3PO_4 、 Li_2TiO_3 等具有高锂离子电导率的物质进行改性研究^[40-41]。另一方面,表面包覆状态趋于致密化、均一

化^[42], 包覆的方法也不断改进, 如固相混合包覆^[43]、借助低黏度有机物实施化学包覆^[44]等, 这些新颖的包覆技术为材料改性设计提供了更为广阔的思路。

Wang 和 Wu 等^[33, 35, 45]在 $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{MnM})_{1-x}]\text{O}_2$ 包覆改性研究方面做了大量研究, 其中质量分数为 2% 的 AlPO_4 对 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}]\text{O}_2$ 进行包覆改性后, 首次不可逆比容量由改性前的 $75 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 降低为 $22 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 首次效率高达 91%。同时, 还利用 AlPO_4 和 Al_2O_3 对材料进行了双层包覆, 首次放电比容量由改性前的 $253 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 提高至 $295 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 首次不可逆比容量降低了 $50 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。包覆改性可以抑制固体电解质界面膜 (SEI) 的形成, 并且有利于保留晶格中的部分氧空位, 从而有效降低首次不可逆容量, 提升首次充放电效率。

Bian 等^[40]通过液相沉积法, 在 $\text{Li}(\text{Li}_{0.18}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.52})\text{O}_2$ 表面成功包覆了一层高锂离子电导率的物质 $\text{Li}_2\text{O}-\text{LiBO}_2-\text{LiBO}_3$, 并且改性后颗粒表面出现了异质结构特征, 即在材料表面形成了具有三维 Li^+ 扩散通道的尖晶石相 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 。随循环进行, $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 相逐步增加并参与电化学反应, 有效提高了放电比容量及能量密度的保持率。这些表面结构及状态的改变大大降低了锂离子在活性材料颗粒与电解液界面的扩散阻力, 提高了锂离子扩散系数, 经恒电流间歇滴定法 (GITT) 测得改性后 Li^+ 的扩散系数为 $1 \times 10^{-16} \sim 1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 实现在 $2000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $4000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 条件下放电容量高达 $130.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $100.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

Wu 等^[44]结合仿生学原理, 将 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 分散在聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 溶液中, 然后向混合溶液中添加硝酸锰, 依靠聚乙烯吡咯烷酮溶液的黏度, 将硝酸锰颗粒均匀附着在正极材料表面, 通过蒸发、焙烧, 在 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 表面形成具有尖晶石结构的薄膜层, 此结构具有良好 Li^+ 传导性, 在充放电过程中充当 Li^+ 在颗粒内部及其界面的“运输泵”。电化学测试表明, 经过改性后的样品 $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 放电比容量为 $200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, $2000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 放电比容量高达 $124.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; 而未改性样品 $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 放电比容量仅为 $90 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, $2000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 放电几乎没有容量。

4.2 异质结构设计

Kim 等^[38]制备了含有尖晶石结构的 $\delta(0.3\text{Li}_2-\text{MnO}_3 \cdot 0.7\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2) \cdot (1-\delta)\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{0.65}\text{Ni}_{0.35}\text{O}_2$ ($\delta = 1, 0.94, 0.88, 0.81, 0.75$) 材料, 材料组成亦可简化为 $\text{Li}_x\text{Mn}_{0.65}\text{Ni}_{0.35}\text{O}_y$, ($0.5 < x < 1.3, 2.0 < y < 2.3$)。随着尖晶石结构含量的增多, 首次放电效率逐渐增大, 而首次放电比容量呈现先上升后减小的

趋势。综合考虑材料的首次放电比容量和放电效率, 组成中 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_{0.65}\text{Ni}_{0.35}\text{O}_2$ 的摩尔分数在 6% ~ 12% 为宜。Lian 等^[34]同样采用控制锂量的方法制备了含有尖晶石结构的 $\text{Li}_{1.375}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{2+y}$ 材料, 并利用 AlF_3 对材料进行了表面改性, 进一步促使材料表面形成尖晶石结构相, $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时首次放电比容量高达 $276.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 首次库伦效率为 93.6%。这种引入尖晶石结构的材料体系具有以下特点: (1) 尖晶石结构可以在放电过程中接纳部分锂的嵌入, 从而增大首次放电效率; (2) 尖晶石结构的三维 Li^+ 扩散通道有助于提升材料的倍率性能; (3) 尖晶石结构的引入可以减少层状材料表面 Mn^{3+} 的溶解。

Luo 等^[39]采用溶剂热法及控制焙烧温度制备了 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$ 材料。结合 X 射线衍射技术、高分辨透射电镜等分析, 700°C 下焙烧的材料中含有尖晶石结构。在 $1200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 下放电比容量高达 $185 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 如此优异的倍率性能归因于尖晶石结构的引入减少了固体电解质界面膜的生成, 降低了电荷转移阻抗, 提高了 Li^+ 扩散系数。

5 结论与展望

发挥 $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{MnM})_{1-x}]\text{O}_2$ 层状锰基正极材料高能量密度的优势, 加速其推广应用, 需要对以下几个方面进行深入的研究:

(1) 该体系材料的结构依赖于制备方法、成分设计, 并且材料局部结构变化会导致电化学性能的明显差异。因此, 加强对其结构的基础研究, 尤其借助原位技术加深对其结构及演变认识, 对材料的设计和优化非常重要。

(2) 深入研究材料放电电压下降迅速的机理, 提出有针对性的改善方法, 将电压下降控制在可接受的范围内, 充分发挥材料高能量密度的优势。

(3) 通过界面分析技术研究材料表面状态及负极表层衍生物的生成, 确定不同电压阶段材料的化学反应, 加强对材料充放电过程的深度认知。

(4) 利用表面包覆和异质结构的设计等方法对材料进行改善取得了良好的效果, 但仍有待于充足的实验证据支持改性机理的建立。

结合先进的测试手段研究上述问题的同时, 开展针对 $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{MnM})_{1-x}]\text{O}_2$ 材料的全电池研究也尤为重要, 进而从应用角度推动其发展。

参 考 文 献

- [1] Lu Z H, 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(11): A191
- [2] Shen C H, Huang L, Lin Z, et al. Kinetics and structural chan-

- ges of Li-rich layered oxide $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{0.292}\text{Co}_{0.375} - \text{Mn}_{0.333}\text{O}_2$ material investigated by a novel technique combining in situ XRD and a multipotential step. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(15): 13271
- [3] Lin C K, Piao Y, Kan Y C, et al. Probing thermally induced decomposition of delithiated $\text{Li}_{1.2-x}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.55}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ by in-situ high energy X-ray diffraction. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(15): 12692
- [4] Yu X Q, Lyu Y C, Gu L, et al. Understanding the rate capability of high-energy-density Li-rich layered $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55} - \text{O}_2$ cathode materials. *Adv Energy Mater*, 2014, 4(5): 1
- [5] Shen C H, Wang Q, Fu F, et al. Facile synthesis of the Li-rich layered oxide $\text{Li}_{1.23}\text{Ni}_{0.09}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_2$ with superior lithium storage performance and new insights into structural transformation of the layered oxide material during charge-discharge cycle: in situ XRD characterization. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(8): 5516
- [6] Hy S, Felix F, Rick J, et al. Direct in situ observation of Li_2O evolution on Li-rich high-capacity cathode material, $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1-2x)/3}\text{Mn}_{(2-x)/3}]\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$). *J Am Chem Soc*, 2014, 136(3): 999
- [7] Yang F F, Liu Y J, Martha S K, et al. Nanoscale morphological and chemical changes of high voltage lithium-manganese rich NMC composite cathodes with cycling. *Nano Lett*, 2014, 14(8): 4334
- [8] Yu H J, Zhou H S. High-energy cathode materials ($\text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{LiMO}_2$) for lithium-ion batteries. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4(8): 1268
- [9] Jarvis K A, Deng Z Q, Allard L F, et al. Atomic structure of a lithium-rich layered oxide material for lithium-ion batteries: evidence of a solid solution. *Chem Mater*, 2011, 23(16): 3614
- [10] Gao M, Lian F, Qiu W H, et al. Rate capability of $\text{Li}[\text{Li}_{0.17}\text{Mn}_{0.58}\text{Ni}_{0.25}]\text{O}_2$ as high-capacity cathode materials. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2013, 35(1): 78
(高敏, 连芳, 仇卫华, 等. 高容量正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.17}\text{Mn}_{0.58}\text{Ni}_{0.25}]\text{O}_2$ 的倍率性能. 北京科技大学学报, 2013, 35(1): 78)
- [11] Zheng J M, Gu M, Gene A, et al. Mitigating voltage fade in cathode materials by improving the atomic level uniformity of elemental distribution. *Nano Lett*, 2014, 14(5): 2628
- [12] Koga H, Croguennec L, Mannesiez P, et al. $\text{Li}_{1.20}\text{Mn}_{0.54} - \text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{O}_2$ with different particle sizes as attractive positive electrode materials for lithium-ion batteries: insights into their structure. *J Phys Chem C*, 2012, 116(25): 13497
- [13] Long B R, Croy J R, Dogan F, et al. Effect of cooling rates on phase separation in $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiCoO}_2$ electrode materials for Li-ion batteries. *Chem Mater*, 2014, 26(11): 3565
- [14] Yu H J, Ishikawa R, So Y G, et al. Direct atomic-resolution observation of two phases in the $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.567}\text{Ni}_{0.166}\text{Co}_{0.067}\text{O}_2$ cathode material for lithium-ion batteries. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52(23): 5969
- [15] Yoon W S, Kim N, Yang X Q, et al. ^6Li MAS NMR and in situ X-ray studies of lithium nickel manganese oxides. *J Power Sources*, 2003, 119-121: 649
- [16] Bareño J, Lei C H, Wen J G, et al. Local structure of layered oxide electrode materials for lithium-ion batteries. *Adv Mater*, 2010, 22(10): 1122
- [17] Ohzuku T, Nagayama M, Tsuji K, et al. High-capacity lithium insertion materials of lithium nickel manganese oxides for advanced lithium-ion batteries: toward rechargeable capacity more than 300 mA h g^{-1} . *J Mater Chem*, 2011, 21: 10179
- [18] Johnson C S, Kim J S, Lefief C, et al. The significance of the Li_2MnO_3 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 Commun*, 2004, 6(10): 1085
- [19] Lu Z H, Dahn J R. Understanding the anomalous capacity of $\text{Li/Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$ cells using in situ X-ray diffraction and electrochemical studies. *J Electrochem Soc*, 2002, 149(7): A815
- [20] Cao T T, Shi C S, Zhao N Q, et al. Understanding the electrochemical properties of Li-rich cathode materials from first-principles calculations. *J Phys Chem C*, 2015, 119(52): 28749
- [21] Armstrong A R, Holzapfel M, Novaák 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(26): 8694
- [22] Yabuuchi N, Yoshii K, Myung S T, et al. Detailed studies of a high-capacity electrode material for rechargeable batteries, $\text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(12): 4404
- [23] Song B H, Day S J, Sui T, et al. Mitigated phase transition during first cycle of a Li-rich layered cathode studied by in operando synchrotron X-ray powder diffraction. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18(6): 4745
- [24] Mohanty D, Li J L, Abraham D P, et al. Unraveling the voltage-fade mechanism in high-energy-density lithium-ion batteries: origin of the tetrahedral cations for spinel conversion. *Chem Mater*, 2014, 26(21): 6272
- [25] Croy J R, Gallagher K G, Balasubramanian M, et al. Quantifying hysteresis and voltage fade in $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ electrodes as a function of Li_2MnO_3 content. *J Electrochem Soc*, 2013, 161(3): A318
- [26] Bettge M, Li Y, Gallagher K, et al. Voltage fade of layered oxides: its measurement and impact on energy density. *J Electrochem Soc*, 2013, 160(11): A2046
- [27] Gallagher K G, Croy J R, Balasubramanian M, et al. Correlating hysteresis and voltage fade in lithium-and manganese-rich layered transition-metal oxide electrodes. *Electrochem Commun*, 2013, 33: 96
- [28] Zheng J M, Xu P H, Gu M, et al. Structural and chemical evolution of Li- and Mn-rich layered cathode material. *Chem Mater*, 2015, 27(4): 1381
- [29] Yan P F, Nie A M, Zheng J M, et al. Evolution of lattice structure and chemical composition of the surface reconstruction layer in $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ cathode material for lithium ion batteries. *Nano Lett*, 2015, 15(1): 514
- [30] Hong J, Lim H D, Lee M, et al. Critical role of oxygen evolved from layered Li-excess metal oxides in lithium rechargeable bat-

- teries. *Chem Mater*, 2012, 24(14): 2692
- [31] Castel E, Berg E J, El Kazzi M E, et al. Differential electrochemical mass spectrometry study of the interface of $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{and Mn}$) material as a positive electrode in Li-ion batteries. *Chem Mater*, 2014, 26(17): 5051
- [32] Lee D J, Im D M, Ryu Y G, et al. Phosphorus derivatives as electrolyte additives for lithium-ion battery: The removal of O_2 generated from lithium-rich layered oxide cathode. *J Power Sources*, 2013, 243: 831
- [33] Wang Q Y, Liu J, Murugan A V, et al. High capacity double-layer surface modified $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ cathode with improved rate capability. *J Mater Chem*, 2009, 19(28): 4965
- [34] Lian F, Gao M, Ma L L, et al. The effect of surface modification on high capacity $\text{Li}_{1.375}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_{2+\gamma}$ cathode material for lithium-ion batteries. *J Alloys Compd*, 2014, 608: 158
- [35] Wu Y, Manthiram A. Effect of surface modifications on the layered solid solution cathodes $(1-z)\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 - z\text{Li}[\text{Mn}_{0.5-y}\text{Ni}_{0.5-y}\text{Co}_y]\text{O}_2$. *Solid State Ionics*, 2009, 180(1): 50
- [36] Jin Y C, Duh J G. Fluorination induced the surface segregation of high voltage spinel on lithium-rich layered cathodes for enhanced rate capability in lithium ion batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(6): 3883
- [37] Kobayashi G, Irii Y, Matsumoto F, et al. Improving cycling performance of Li-rich layered cathode materials through combination of Al_2O_3 -based surface modification and stepwise precycling. *J Power Sources*, 2016, 303: 250
- [38] Kim D H, Sandi G, Croy J R, et al. Composite 'layered-layered-spinel' cathode structures for lithium-ion batteries. *J Electrochem Soc*, 2013, 160(1): A31
- [39] Luo D, Li G S, Fu C C, et al. A new spinel-layered Li-rich microsphere as a high-rate cathode material for Li-ion batteries. *Adv Energy Mater*, 2014, 4(11): 1400062
- [40] Bian X F, Fu Q, Qiu H L, et al. High-performance $\text{Li}(\text{Li}_{0.18}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.52})\text{O}_2 @ \text{Li}_4\text{M}_5\text{O}_{12}$ heterostructured cathode material coated with a lithium borate oxide glass layer. *Chem Mater*, 2015, 27(16): 5745
- [41] Zhao E Y, Liu X F, Hu Z B, et al. Facile synthesis and enhanced electrochemical performances of Li_2TiO_3 -coated lithium-rich layered $\text{Li}_{1.13}\text{Ni}_{0.30}\text{Mn}_{0.57}\text{O}_2$ cathode materials for lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2015, 294: 141
- [42] Jung Y S, Cavanagh A S, Yan Y F, et al. Effects of atomic layer deposition of Al_2O_3 on the $\text{Li}[\text{Li}_{0.20}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ cathode for lithium-ion batteries. *J Electrochem Soc*, 2011, 158(12): A1298
- [43] Liu H, Du C Y, Yin G P, et al. An Li-rich oxide cathode material with mosaic spinel grain and a surface coating for high performance Li-ion batteries. *J Mater Chem A*, 2014, 2(37): 15640
- [44] Wu F, Li N, Su Y F, et al. Ultrathin spinel membrane-encapsulated layered lithium-rich cathode material for advanced Li-ion batteries. *Nano Lett*, 2014, 14(6): 3550
- [45] 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(9): A635