

Ni 掺杂层状 LiMnO_2 的改性研究进展

段玉珍 刘晓芳 冯 涛 段开娇 白红丽 苏长伟 郭俊明*

(云南民族大学民族地区矿产资源综合利用重点实验室,云南省跨境民族地区生物质资源清洁
利用国际联合研究中心,云南省高校民族地区资源清洁转化重点实验室,昆明 650500)

摘 要 层状锰酸锂(LiMnO_2)具有比容量高、循环性能稳定等优点,已成为锂离子电池新的发展方向。综述了近年来镍(Ni)及其多元掺杂 LiMnO_2 正极材料的研究进展,并对 LiMnO_2 的合成与制备方法进行了概述,重点概括了单元 Ni 掺杂及 Ni 多元复合掺杂等对 LiMnO_2 电性能的影响。

关键词 锂离子电池, LiMnO_2 , Ni 掺杂, 改性研究

Research progress on Ni-doped layered LiMnO_2

Duan Yuzhen Liu Xiaofang Feng Tao Duan Kaijiao Bai Hongli Su Changwei Guo Junming

(Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Mineral Resources in Ethnic Regions,
Joint Research Centre for International Cross-border Ethnic Regions Biomass Clean Utilization
in Yunnan, Key Laboratory of Resource Clean Conversion in Ethnic Regions, Education
Department of Yunnan, Yunnan Minzu University, Kunming 650500)

Abstract The layered lithium manganate (LiMnO_2) has become a new development direction of lithium-ion battery for the advantages of high specific capacity and stable cycle performance. The research progress of nickel (Ni) and its multiple doped LiMnO_2 cathode materials at nearly years was reviewed. The synthesis and preparation methods of LiMnO_2 were sketched. The effects of unit Ni-doped and Ni multiple complex doping on electrical properties of LiMnO_2 were emphatically summarized.

Key words lithium-ion battery, LiMnO_2 , Ni-doping, modification research

锂离子电池因其具有工作电压高、比能量高、容量大、自放电小、循环性好和使用寿命长等突出特点,成为电子设备的理想电源^[1]。锰酸锂具有资源丰富、无污染、价格低和热稳定性好等优点,被认为是具有发展前途的锂离子电池正极材料之一^[2]。其中,层状锰酸锂(LiMnO_2)理论容量高达 285mAh/g,并且无毒、安全和理论容量高,因此成为最具潜能的新型锂离子动力电池正极材料之一^[3-4]。

LiMnO_2 分为单斜层状锰酸锂($m\text{-LiMnO}_2$)和斜方层状锰酸锂($o\text{-LiMnO}_2$) 2 种晶系结构。其中, $m\text{-LiMnO}_2$ 为 α 型铁酸钠($\alpha\text{-NaFeO}_2$)层状结构,单斜晶系,在空气中稳定。 $o\text{-LiMnO}_2$ 具有层状岩盐结构,属于正交晶系。不同的合成方法得到的晶系结构不同,在热力学平衡条件下, $m\text{-LiMnO}_2$ 的结构稳定性较差,而斜方 $o\text{-LiMnO}_2$ 较为稳定,实际用于

正极材料的以 $o\text{-LiMnO}_2$ 为主。

LiMnO_2 用作锂离子电池正极材料虽然容量很高,但在高温条件下不稳定,由此阻碍了其广泛的商业应用。这是因为 LiMnO_2 存在以下问题^[5-6]: (1)属热力学亚稳定,易转变为类尖晶石结构;(2)Jahn-Teller 效应影响结构的稳定性;(3)充放电过程中引起体积变化,导致容量衰减快。因此,为了提高 LiMnO_2 的循环性能,科研人员对其进行了广泛的研究,常采用的改性方法主要有:掺杂^[7-9]、表面包覆^[10-11]和形貌控制^[12]。

如何提高层状锂锰氧化物的循环性能,成为当今锂离子电池研究与开发的热点。研究发现,掺杂金属阳离子可以提高锰(Mn)的平均化合价,抑制结构相变,提高晶体晶格能,稳定其层状结构从而改善 LiMnO_2 的性能。因此,掺杂金属阳离子是稳定

基金项目:国家自然科学基金(51462036, U1602273)

作者简介:段玉珍(1993-),女,硕士,主要研究方向为锂离子电池正极材料。

联系人:郭俊明(1962-),男,教授,博士生导师,主要从事锂离子电池正极材料研究。

LiMnO₂ 结构、提高其循环性能最有效的途径之一。由于镍离子[Ni²⁺ ($r=0.69\text{\AA}$)]的离子半径大于锰离子[Mn³⁺ ($r=0.645\text{\AA}$)]的离子半径,晶胞体积增大,促进了锂离子的扩散。除此之外, LiMnO₂ 引入镍(Ni)后, Ni 的氧化态一般呈 +2 价, Ni²⁺ 占据 Mn³⁺ 的位置, 提高了 Mn 的平均化合价, 抑制了 Jahn-Teller 效应, 稳定了结构^[13]。

1 层状 LiMnO₂ 的合成与制备

LiMnO₂ 正极材料的电化学性能与其制备工艺密切相关, 不同的合成方法得到的材料粒度、形貌和结晶性等有显著差异, 这些因素对锂离子的脱嵌反应有决定性的影响。因此, 优化制备工艺条件倍受许多研究者的关注。根据材料制备过程的不同, 常用于制备 LiMnO₂ 正极材料的方法有: 固相法^[14-18]、溶胶-凝胶法^[19]、共沉淀法^[20] 和水热合成法^[21-22] 等。

2 层状 LiMnO₂ 的离子掺杂改性研究

2.1 单元 Ni 及其富锂 Ni 掺杂

2.1.1 单元 Ni 掺杂

Ni 在锂镍锰氧化物(LiNi_xMn_{1-x}O₂)中以+2价态存在, 掺杂 Ni 可以提高 Mn 的平均价态, 起到稳定结构的作用。何平等^[23]采用沉淀法合成了 LiNi_xMn_{1-x}O₂, 对其结构分析发现, 随着 Ni 含量增加, 材料的电化学性能更优异, 结构更稳定。Gu 等^[24]采用共沉淀法合成了 LiNi_{1-x}Mn_xO₂ ($0 \leq x \leq 1/2$), 分析测试结果表明, 在 1 倍率(C), $x=1/2$ 、 $1/3$ 、 $1/4$ 、 $1/9$ 和 $1/12$ 条件下, 随着 Ni 掺杂量的增加, 材料的初始放电比容量逐渐升高, 分别为 105、115、120、180 和 193mAh/g。其中, 锂镍锰氧化物(LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂)被认为是一种优异材料。它的工作电压、容量、循环性能、安全性和经济成本比 LiMnO₂ 优异, 并弥补了 LiMnO₂ 的不足, 有很好的发展前景。

Karan 等^[25]通过液相合成法制备了 LiMn_{0.5}Ni_{0.5}O₂, 在 20mA/g 电流密度下, 初始放电比容量为 130mAh/g, 30 次循环后, 容量保持率为 94%。Makimura 等^[26]制备的 LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ 材料在 2.5~4.5V 的电压, 0.17mA/cm² 电流密度条件下, 初始放电比容量为 200mAh/g。此外, X 射线衍射(XRD)谱图表明, 掺杂后的材料结构没有发生变化。

2.1.2 富锂 Ni 掺杂

富锂 Ni 掺杂材料具有 α -NaFeO₂ 结构, 1 个 Li 占据 3a 位置, 其余的 Li、Ni²⁺ 和 Mn⁴⁺ 占据 3b 位置, Ni 的氧化态为二价, Mn 的氧化态则为四价。在电化学循环过程中, 它们的氧化还原价态保持不变。

Kim 等^[27]采用溶胶-凝胶法合成了富锂镍锰材料(Li[Li_xNi_(1-3x)Mn_{(1+x)/2}]O₂), 在 2.5~4.4V, 0.4mA/cm² 电流密度条件下, $x=0.05$ 、 0.10 、 0.15 、 0.20 , 材料的初始放电比容量分别为 184mAh/g、193mAh/g、206mAh/g、209mAh/g。循环 50 次后, 容量没有明显损失。较低的 Ni 掺杂含量能提高初始容量, 并且 Li 的加入使材料的初始比容量提高, 影响材料的电化学性能。

Yong 等^[28]采用燃烧法制备了富锂镍锰材料(Li[Ni_xLi_(1/3-2x/3)Mn_(2/3-x/3)]O₂) ($x=0.17$ 、 0.25 、 0.33 、 0.5)。其中, 富锂镍锰材料(Li[Ni_{0.17}Li_{0.22}Mn_{0.61}]O₂) 在 4.8~2.0V 电压范围内, 0.1C 条件下, 显示 245mAh/g 的初始放电容量, 在 50 次循环后, 容量保持率为 93%, 呈现稳定的循环性能。

Hwang 等^[29]使用溶胶-凝胶法合成了(Li[Ni_xLi_{(1-2x)/3}Mn_{(2-x)/3}]O₂), 在 2.5~4.7V 电压范围之内, 0.1C 条件下, 具有 275mAh/g 的初始放电比容量, 20 次循环后放电比容量为 260mAh/g, 其容量保持率为 93%。

单元 Ni 掺杂后的合成材料相较于 LiMnO₂ 在一定程度上改善了结构稳定性, 随着 Ni 掺杂含量的增加, 初始放电比容量呈升高趋势。而富锂材料, 呈现了较高的初始放电比容量以及较为稳定的循环性能。

2.2 Ni-A 及其富锂掺杂改性

2.2.1 NMC 及其富锂掺杂改性

Ni、铬(Cr)共掺杂或 Ni、钴(Co)共掺杂的层状 LiMnO₂ 材料被称为 NMC^[30]。

(1)Ni-Cr 掺杂。Cr 的掺入使 Mn—O 键缩短, 有利于稳定材料结构, 抑制过多的 Mn³⁺ 引起 Jahn-Teller 效应。Karan 等^[31]以醋酸锂、醋酸锰、硝酸铬和醋酸镍为原料, 使用溶胶-凝胶法合成镍铬锰酸锂材料(LiMn_{0.5-x}Cr_{2x}Ni_{0.5-x}O₂), 在 5mA/g 电流密度, $x=0.025$ 、 0.050 、 0.100 条件下, 该材料的初始放电比容量分别为 143mAh/g、135mAh/g、123mAh/g。随着 Cr 含量的增加, Li/Ni 混合程度下降, 结构分层增加。

(2)Ni-Co 掺杂。在镍钴锰材料中, 锂离子占据

(111)面的 3a 位置,镍、钴和锰离子随机占据 3b 位置,氧离子占据 6c 位置,形成了由锂层和过渡金属层分层排列的层状结构,锂离子可以可逆脱嵌,因此可以得到较大的充放电容量^[32]。Guo 等^[33]采用金属乙酸盐分解法合成同样的材料,在 2.3~4.6V 的电压范围内,20mA/g 电流密度条件下,初始放电比容量为 179.5mAh/g,100 次循环后放电比容量为 158.7mAh/g,容量保持率为 89%。Oh 等^[34]通过超声喷雾热解法合成了镍钴锰酸锂($\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$)球形材料,其中 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ 在 2.8~4.4V 之间的初始放电比容量为 175mAh/g,并具有良好的容量保持率。Dou 等^[35]通过固相反应制备了镍钴三元锰酸锂($\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{O}_2$),测试结果表明,在 2.5~4.4V 的电压范围内,100mA/g 电流密度的条件下,2x = 0.02、0.10、0.33 材料在 50 次循环后的容量保持率分别为 82.36%、82.95%、95.39%。Hwang 等^[36]通过溶胶-凝胶法制备得 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ (x = 0.25, y = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4),在 850℃ 烧结的 $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的初始放电比容量为 198mAh/g。这是由于活性部位 Ni 的化学计量的增加,其比容量增大。Gong 等^[37]报道了钠(Na)部分掺杂取代 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 中 Li 的研究。研究通过共沉淀法合成了镍钴钠锰酸锂材料($\text{Li}_{0.95}\text{Na}_{0.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)。电化学测试结果表明,Na 取代的材料于 27mA/g 电流密度下,其初始放电比容量为 250.5mAh/g,110 次循环后的容量保持率为 99%,基本上没有衰减,相比于 LiMnO_2 循环性能更为优异。

(3)富锂 Ni-Co(Cr)掺杂。引入过量锂,使材料呈富锂化, Li^+ 可取代 LiMnO_2 中的部分 Mn,提高 Mn 的平均价态,并占据锂层中四面体的位置,有利于 Li^+ 脱嵌并抑制 Jahn-Teller 效应,从而保持晶体结构的稳定性。Jiao 等^[38]使用固态热解法合成富锂镍铬锰酸锂材料($\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2-x/2}\text{Mn}_{0.6-x/2}\text{Cr}_x]\text{O}_2$),充放电测试结果表明,在电流密度为 20mA/g 条件下, x = 0.04 该材料的初始放电比容量为 246mAh/g,50 次循环后的放电比容量为 235mAh/g,容量保持率为 96%。Su 等^[39]使用溶胶-凝胶法合成 $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.35-x/2}\text{Mn}_{0.55-x/2}\text{Co}_x]\text{O}_2$,Co 掺杂量为 x = 0.1 的材料与未掺 Co 的富锂镍锰酸锂($\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.55}]\text{O}_2$)相比,容量保持率得到提高。Li 等^[40]通过水热法制备了 $\text{Li}_{1.080}\text{Mn}_{0.503}\text{Ni}_{0.387}\text{Co}_{0.030}\text{O}_2$,

这种层状氧化物在 100 次循环后仍具有 92% 的放电容量保持率。Park 等^[41]采用共沉淀法制备的球形 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-x}\text{O}_2$,该材料也具有优异的循环性能。

双掺 Ni、Cr 以及 Ni、Co 在一定程度上改善了 LiMnO_2 材料的循环性能,大部分 NMC 材料的初始容量也得到了提高。尤其是富锂 Ni-Co(Cr)掺杂层状材料提高了初始放电比容量,循环性能也较为优异。

2.2.2 Ni、Al 及富锂掺杂改性

以适量的 Ni、Al 共掺杂提高了层状 LiMnO_2 材料(NAM)的结构稳定性,并且其富锂材料的初始比容量在一定程度上得以提高。

(1)Ni-Al 掺杂。Kobayashi 等^[42]通过共沉淀法制备得镍铝锰酸锂($\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$),在电流密度为 0.2mA/cm²,2.5~4.5V 的电压条件下,其初始放电比容量为 125mAh/g。其结构分析表明,在 Li^+ 的脱嵌和嵌入过程中,大部分 Li^+ 和少部分 Ni^{2+} 从八面体 3a 位点迁移到四面体 6c 位点,提高了材料的结构稳定性。Zhang 等^[43]通过共沉淀和固相反应的联用技术合成 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ 层状材料。其中 x = 0.05 的材料结构较为稳定,并呈现最佳的倍率性能,在 0.05C、0.50C、1.00C、2.00C 倍率条件下,初始放电比容量分别为 219mAh/g、169mAh/g、155mAh/g 和 129mAh/g。

(2)富锂 Ni-Al 掺杂。Tang 等^[44]采用溶胶-凝胶法,以柠檬酸作为螯合剂,将凝胶前驱体在 950℃ 条件下,烧结合成了富锂镍铝锰酸锂材料($\text{Li}_{1+y}\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_x\text{Mn}_{0.5-x}\text{O}_2$),并具有较高的初始放电比容量为 192mAh/g,在 30 次充放电循环后容量保持率为 96%。Tang 等^[45]通过共沉淀法制备了富锂镍铝锰酸锂($\text{Li}[\text{Li}_{0.09}\text{Mn}_{0.65*(0.91-x)}\text{Ni}_{0.35*(0.91-x)}\text{Al}_x]\text{O}_2$),在 1C 倍率条件下,初始放电比容量为 198.7mAh/g。

2.2.3 Ni、钛(Ti)共掺杂

NTM 即为 Ni、钛(Ti)共掺杂的 LiMnO_2 层状材料。

Kang 等^[46]以锰-镍氢氧化物作为前驱体,掺杂二氧化钛(TiO_2)制得的镍钛锰酸锂($[\text{Li}(\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ti}_{2x})\text{O}_2]$ (x = 0.025)层状 LiMnO_2 正极材料,掺杂 5% (wt, 质量分数) Ti 的材料比 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 初始放电比容量增加了 10%。Li 等^[47]采用喷雾干燥法制备出镍钛锰酸锂($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$),在 x = 0.15 条件下,该材料的初始放电比

容量为 $150\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Seungtaek 等^[48]同样探讨了 Ti 掺杂对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 电化学性能的影响,并采用乳化干燥的方法制备了正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ 。测试结果表明,掺杂少量的 Ti 可以提高材料的循环性能,循环 50 次后容量几乎不变。Zhang 等^[49]采用固相法合成了镍钛锰酸锂 $[\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2]$,掺杂 0.2% (wt, 质量分数,下同) Ti 后的材料在 2.8~4.6V, 1C 倍率条件下,其初始放电比容量达到 185.0mAh/g ,相比 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 初始容量得到了提高。并且在 200 次充放电循环之后,容量保持率为 93.4%。

2.3 复合掺杂

复合掺杂是在单组分掺杂的基础上,再掺杂其他金属或非金属离子,以提高电化学性能及材料结构稳定性。胡国荣等^[50]通过高温固相反应合成镍钴镁锰酸锂 ($\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.025}\text{Mg}_{0.025}\text{O}_2$) 球形材料。在电压范围为 2.8~4.3V, 充放电倍率 0.2C 的条件下,该材料的初始放电比容量为 207mAh/g ,循环 40 次以后,容量保持率为 92.5%。Son 等^[51]使用溶胶-凝胶法制备了镍钴铁锰酸锂 ($\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$) 正极材料。在 2.8~4.5V 的电压范围内,初始放电比容量为 140mAh/g 。Ren 等^[52]通过溶剂蒸发法合成了层状镍钴铝锰酸锂 ($[\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Al}_{1/3-x}\text{Co}_x)\text{O}_2]$) 正极材料。在 20 次循环后, $[\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Al}_{1/3-x}\text{Co}_x)\text{O}_2]$ ($x=1/8, 1/4$) 的放电比容量为 153mAh/g ,容量保持率为 95.6%。随着 Co 含量的增加,循环性能有所提高。Lin 等^[53]通过喷雾干燥法合成层状结构的锆 (Zr) 掺杂镍钴锰酸锂 ($[\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1-x/3}\text{Zr}_{x/3})\text{O}_2]$) 正极材料。Zr 的掺杂增加了材料的循环寿命并且在循环过程中起稳定结构的作用。在 $x=0.01$, 3C 倍率条件下,该材料的初始放电比容量为 160.2mAh/g 。Li 等^[54]通过共沉淀法合成具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构的 $[\text{Li}(\text{Ni}_{1/3-x}\text{Fe}_x\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2]$ 正极材料。在 Ni、铁 (Fe)、Co 复合掺杂后,在 0.5C 条件下,该材料的初始放电比容量为 146.2mAh/g 。Park 等^[55]通过超声喷雾热解法合成了镍钴钼锰酸锂 ($[\text{Li}(\text{Ni}_{1/3+x}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-2x}\text{Mo}_x)\text{O}_2]$) 层状材料,其放电比容量随着一定钼掺杂量的增加而升高,在 $x=0.01$ 条件下表现出 175mAh/g 的较高初始放电比容量,并具有良好的容量保持率。Ding 等^[56]合成研究了 Ti-(氟)F 共掺杂镍钴钛氟锰酸锂 ($[\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.96}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_{1.96}\text{F}_{0.04}]$) 材料,结果表明,在 0.2C、2.8~4.2V 条

件下,循环 50 次后容量保持率为 96.1%。Kim 等^[57]采用共沉淀法合成了镍钴镁氟锰酸锂 ($[\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-x}\text{Mg}_x)\text{O}_{2-y}\text{F}_y]$) 球形材料。结果表明,在未掺杂 Mg^{2+} 和 F^- 、掺杂 Mg^{2+} 及同时掺杂 Mg^{2+} 和 F^- 的 3 种情况下,在充放电循环过程中,容量衰减程度依次降低。其中,同时掺杂 Mg^{2+} 和 F^- 的材料,循环 50 次后,放电比容量仅从 186mAh/g 衰减到 175mAh/g ,保持率为 94%。研究发现, F^- 的掺入能提高稳定性,并有效抑制阳离子混排。但由于 Li-F 之间的强共价键,影响 Li^+ 的脱嵌,所以容量略有下降。

3 结论

LiMnO_2 是公认最具开发潜力的高能量密度锂离子电池的关键正极材料之一。从近年来发表的文献看, Ni 单元或复合掺杂可以提高 LiMnO_2 结构的稳定性、比容量及循环稳定性。其中, NMC 材料有较好的循环性能和初始容量,适量的 Ni、Al 共掺杂后提高了结构稳定性, NTM 材料的容量保持率得到了提高。富锂 Ni 复合掺杂 LiMnO_2 正极材料呈现更高的初始容量和更为优异的循环性能。但 LiMnO_2 充放电稳定性差, 循环容量衰减严重等是其实现商品化亟待解决的问题。今后需要积极开展对制备 LiMnO_2 材料以及富 Ni 复合多元素掺杂 LiMnO_2 正极材料的研究, 以改善其电化学性能。

参考文献

- [1] 高飞, 李建玲, 赵淑红, 等. 锂离子电池寿命预测研究进展[J]. 电子元件与材料, 2009, 28(6): 79-83.
- [2] 刘晓芳, 苏长伟, 徐旺琼, 等. 醋酸盐体系无焰燃烧合成 LiMn_2O_4 及性能研究[J]. 云南民族大学学报(自然科学版), 2016, 25(1): 10-13.
- [3] 卢雷, 吕东生, 周豪杰, 等. 层状 LiMnO_2 的结构与改性研究进展[J]. 电池, 2006, 36(1): 69-70.
- [4] 钟辉, 周燕芳, 许惠. 层状 LiMnO_2 正极材料的研究进展[J]. 化学通报, 2003, 66(7): 449-453.
- [5] 赵世玺, 刘韩星, 李强, 等. 锂离子电池正极材料 LiMnO_2 的结构稳定性及电化学过程中的相变[J]. 材料导报, 2002, 16(9): 40-43.
- [6] Su Z, Lu Z W, Gao X P, et al. Preparation and electrochemical properties of indium and sulfur-doped LiMnO_2 with orthorhombic structure as cathode materials[J]. Journal of Power Sources, 2009, 189(1): 411-415.
- [7] Wang L, Li J, He X, et al. Recent advances in layered $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ cathode materials for lithium ion batteries [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2009, 13(8):

- 1157-1164.
- [8] Cho J, Yoojin Kim A, Min G K. Synthesis and characterization of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.41}\text{Li}_{0.08}\text{Mn}_{0.51}]\text{O}_2$ nanoplates for Li battery cathode material[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 111(7): 3192-3196.
- [9] Santhanam R, Ghatty S L, Rambabu B. Effect of ball milling on the electrochemical performance of $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ cathode synthesized by citric acid-assisted sol-gel process [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2010, 5(2): 189-199.
- [10] Cho J, Kim Y J, Kim T J, et al. Zero-strain intercalation cathode for rechargeable Li-ion cell[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 40(18): 3367-3369.
- [11] Cho J. Stabilization of spinel-like phase transformation of α - LiMnO_2 during 55°C cycling by sol-gel coating of CoO [J]. *Journal of Biological Chemistry*, 2014, 13(12): 4537-4541.
- [12] Liu Q, Li Y, Hu Z, et al. One-step hydrothermal routine for pure-phased orthorhombic LiMnO_2 for Li ion battery application[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(24): 7298-7302.
- [13] Ya B N, Oh Z T. Novel lithium insertion material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for advanced lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 119(6): 171-174.
- [14] Park K S, Cho M H, Sang H P, et al. The effects of Ni and Li doping on the performance of lithium manganese oxide material for lithium secondary batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 47(18): 2937-2942.
- [15] Bok J S, Lee J H, Lee B K, et al. Effects of synthetic conditions on electrochemical activity of LiCoO_2 prepared from recycled cobalt compounds[J]. *Solid State Ionics*, 2004, 169(1): 139-144.
- [16] Lee Y S, Sun Y K, Adachi K, et al. Synthesis and electrochemical characterization of orthorhombic LiMnO_2 material[J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 48(8): 1031-1039.
- [17] Min W, Lu Y, Evans D G, et al. Layered Li-Mn oxides with the O_2 structure: preparation of $\text{Li}_{2/3}[\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x]\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Cr}, \text{Mg}, \text{Al}$) by ion exchange[J]. *Solid State Ionics*, 2003, 161(1): 133-144.
- [18] 李义兵, 陈白珍, 胡拥军, 等. 层状 LiMnO_2 的固相合成及电化学性能[J]. *无机化学学报*, 2006, 22(6): 983-987.
- [19] Tu X Y, Lu G L, Zeng Y, et al. Synthesis and structure transformation of orthorhombic LiMnO_2 cathode materials by sol-gel methodsynthesis and structure transformation of orthorhombic LiMnO_2 cathode materials by sol-gel method[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2005, 21(4): 552-554.
- [20] Fan G, Zeng Y, Chen R, et al. Microstructure and electrochemical characterization of spherical-like orthorhombic LiMnO_2 via co-precipitation[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2008, 461(1): 267-272.
- [21] Zhou F, Zhao X M, Liu Y Q, et al. Size-controlled hydrothermal synthesis and electrochemical behavior of orthorhombic LiMnO_2 nanorods[J]. *Journal of Physics & Chemistry of Solids*, 2008, 69(8): 2061-2065.
- [22] Wu M, Chen A, Xu R, et al. Low temperature hydrothermally synthesized nanocrystalline orthorhombic LiMnO_2 cathode material for lithium-ion cells[J]. *Microelectronic Engineering*, 2003, 66(1): 180-185.
- [23] 何平, 杨立红, 谢燕婷, 等. 正极材料镍锰酸锂 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ 的合成与电化学性质的研究[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2006, 42(SI): 28-33.
- [24] Gu J A, Choi S A, Yong J L, et al. Structures, electrochemical properties and phase evolution behaviors of $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1/2$) as cathode materials for secondary lithium batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, 163(7): A1280-A1285.
- [25] Karan N K, Saavedraarias J, Pradhan D K, et al. Structural and electrochemical characterizations of solution derived $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ as positive electrode for Li-ion rechargeable batteries [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2008, 11(8): A135-A139.
- [26] Makimura Y, Ohzuku T. Lithium insertion material of $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ for advanced lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 119(6): 156-160.
- [27] Kim J H, Sun Y K. Electrochemical performance of Li $[\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-3x)/2}\text{Mn}_{(1+x)/2}]\text{O}_2$ cathode materials synthesized by a sol-gel method[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 119(6): 166-170.
- [28] Yong J P, Hong Y S, Wu X, et al. Structural investigation and electrochemical behaviour of $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$ compounds by a simple combustion method[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 129(2): 288-295.
- [29] Hwang B J, Wang C J, Chen C H, et al. Electrochemical properties of $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1-2x)/3}\text{Mn}_{(2-x)/3}]\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$) cathode materials prepared by a sol-gel process[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 146(1/2): 658-663.
- [30] Dogan F, Vaughey J T, Iddir H, et al. Direct observation of lattice aluminum environments in Li-ion cathodes $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ and Al-doped $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ via Al-27 MAS NMR spectroscopy[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(26): 16708-16717.
- [31] Karan N K, Balasubramanian M, Abraham D P, et al. Structural characteristics and electrochemical performance of layered $\text{Li}[\text{Mn}_{0.5-x}\text{Cr}_{2x}\text{Ni}_{0.5-x}]\text{O}_2$ cathode materials[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 187(2): 586-590.
- [32] 班丽卿, 庄卫东, 卢华权, 等. 层状镍钴锰氧化物正极材料的改性研究进展[J]. *稀有金属*, 2013, 7(5): 820-833.
- [33] Guo J, Jiao L F, Yuan H T, et al. Effect of synthesis condition on the structural and electrochemical properties of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}$

- $\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ prepared by the metal acetates decomposition method[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(18): 3731-3735.
- [34] Oh S W, Sang H P, Park C W, et al. Structural and electrochemical properties of layered $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ positive materials synthesized by ultrasonic spray pyrolysis method[J]. *Solid State Ionics*, 2004, 171(3/4): 167-172.
- [35] Dou S M, Wang W L. Synthesis and electrochemical properties of layered $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{O}_2$ for lithium-ion battery from nickel manganese cobalt oxide precursor[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2011, 15(2): 399-404.
- [36] Hwang B J, Tsai Y W, Chen C H, et al. Influence of Mn content on the morphology and electrochemical performance of $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ cathode materials[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2003, 13(8): 1962-1968.
- [37] Gong C X, Lv W X, Qu L M, et al. Syntheses and electrochemical properties of layered $\text{Li}_{0.95}\text{Na}_{0.05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ and $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 247(3): 151-155.
- [38] Jiao L F, Zhang M, Yuan H T, et al. Effect of Cr doping on the structural electrochemical properties of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2-x/2}\text{Mn}_{0.6-x/2}\text{Cr}_x]\text{O}_2$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) as cathode materials for lithium secondary batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 167(1): 178-184.
- [39] Su Z, Lu Z W, Gao X P, et al. Preparation and electrochemical properties of indium and sulfur-doped LiMnO_2 with orthorhombic structure as cathode materials[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189(1): 411-415.
- [40] Li Q, Li G S, Fu C C, et al. Balancing stability and specific energy in Li-rich cathodes for lithium ion batteries: a case study of a novel Li-Mn-Ni-Co oxide[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(19): 10592-10602.
- [41] Park S H, Kang S H, Belharouk I, et al. Physical and electrochemical properties of spherical $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{1-x}\text{O}_2$ cathode materials[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 177(1): 177-183.
- [42] Kobayashi H, Arachi Y, Emura S, et al. Investigation on lithium de-intercalation mechanism for $\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ [J]. *Solid State Ionics*, 2007, 178(15/18): 1101-1105.
- [43] Zhang B, Chen G, Liang Y L, et al. Structural and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Al}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.08, \text{ and } 0.1$) cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2009, 180(4/5): 398-404.
- [44] Tang A D, Huang K L. Structure and electrochemical properties of $\text{Li}_{1+y}\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_x\text{Mn}_{0.5-x}\text{O}_2$ synthesized by a new sol-gel method[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2005, 93(1): 6-9.
- [45] Tang Z H, Li X H, Wang Z X. Effects of Al doping for $\text{Li}[\text{Li}_{0.09}\text{Mn}_{0.65} * 0.91\text{Ni}_{0.35} * 0.91]\text{O}_2$ cathode material[J]. *Ionics*, 2013, 19(11): 1495-1501.
- [46] Kang S H, Kim J, Stoll M E, et al. Layered $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{M}_{2x})\text{O}_2$ ($M = \text{Co}, \text{Al}, \text{Ti}; x = 0, 0.025$) cathode materials for Li-ion rechargeable batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 112(1): 41-48.
- [47] Li D, Muta T, Noguchi H. Electrochemical characteristics of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ prepared by solid state method[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 135(1): 262-266.
- [48] Seungtaek Myung, Komaba S, Hosoya K, et al. Synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ by an emulsion drying method and effect of Ti on structure and electrochemical properties[J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(9): 2427-2435.
- [49] Zhang Y, Wang Z B, Lei J, et al. Investigation on performance of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ cathode materials for lithium-ion battery[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(7): 9069-9077.
- [50] 胡国荣, 刘强, 杜柯, 等. 高容量锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.025}\text{Mg}_{0.025}\text{O}_2$ 的合成及电化学性能[J]. *无机化学学报*, 2012, 28(6): 1171-1176.
- [51] Son J T, Cairns E. Structure and electrochemical characterization of $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ cathode for lithium secondary battery[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2007, 24(5): 888-891.
- [52] Ren H B, Xiang L, Peng Z H. Electrochemical properties of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Al}_{1/3-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$ as a cathode material for lithium ion battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(20): 7088-7091.
- [53] Lin B, Wen Z Y, Gu Z H, et al. Preparation and electrochemical properties of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1-x/3}\text{Zr}_{x/3}]\text{O}_2$ cathode materials for Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 174(2): 544-547.
- [54] Li H, Chen G, Zhang B, et al. Advanced electrochemical performance of $\text{Li}[\text{Ni}_{(1/3-x)}\text{Fe}_x\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ as cathode materials for lithium-ion battery[J]. *Solid State Communications*, 2008, 146(3/4): 115-120.
- [55] Park S H, Oh S W, Sun Y K. Synthesis and structural characterization of layered $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3+x}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3-2x}\text{Mo}_x]\text{O}_2$ cathode materials by ultrasonic spray pyrolysis[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 146(1/2): 622-625.
- [56] Ding Y H, Zhang P, Gao D S. Synthesis and electrochemical properties of layered $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]_{0.96}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_{1.96}\text{F}_{0.04}$ as cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 456(1/2): 344-347.
- [57] Kim G H, Myung S T, Bang H J, et al. Synthesis and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{(1/3-x)}\text{Mg}_x\text{O}_{2-y}\text{F}_y$ via coprecipitation[J]. *Electrochemical and Solid-state Letters*, 2004, 7(12): A477-A480.

收稿日期: 2017-07-29

修稿日期: 2018-09-22