

锂离子电池正极材料 LiMn_2O_4 的研究动态

韩金铎, 周园, 贾永忠

(中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要: 作为锂离子电池正极材料的锂锰氧化物体系因其价格便宜, 无污染, 安全, 被认为是锂离子电池中最有发展前景的正极材料, 但由于其在高温下的循环性能不好, 容量衰减较快, 大大影响了其商业化的进程。介绍了造成其容量衰减的主要原因, 总结并比较了近来用于提高其电化学性能的几种方式——优化合成条件及合成方法, 掺杂和表面修饰, 以及以上几种方式相结合的方法。而将以上几种方式结合起来的方法是今后解决锂锰氧化物正极材料容量衰减的最好途径。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; LiMn_2O_4

中图分类号: TM911 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008—858X(2003)02—0060—06

当今社会随着环境问题的日益加重, 环保已被全世界各个国家确定为发展的前提。人们需要一种新的绿色能源来解决这个问题。而体积小, 重量轻, 容量大, 自放电小, 循环寿命长的绿色电源^[1]——锂离子电池的出现恰好满足了这方面的需求。它不仅可以用于便携式电器如手机、手提电脑等, 还可用于电动汽车、人造卫星、航空航天等领域^[2]。锂离子电池作为二十一世纪的理想能源正引起全世界的重视, 日本、美国等发达国家纷纷投巨资开展这方面的工作。日本在完成了他们的新阳光计划^[3]后, 于2002年又投巨资开展新的计划。

表 1 日本的新计划

Table 1 The new project of Japan

锂离子电池类型	高能量	高功率
Battery type	High energy	High power
比能量(W)	150Wh/kg	>70Wh/kg
比功率(P)	>400W/kg	>1800W/kg
循环寿命(cycles/years)	1000cycles	15years
成本(日元/kWh)	30000	<50000

锂离子电池的发展十分迅速, 尤其是在负极材料^[4-6]及电解质^[7-13]方面。负极材料已经由过去的金属氧化物, 金属硫化物体系发展到今天具有高性能的碳材料体系(如石墨、石油焦、碳纤维、热解炭、中间相沥青基炭微球、玻璃炭等), 甚至是性能更好的 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ ^[6] 体系。电解质的研究也由传统的液态电解质发展到性能更加优良的聚合物电解质体系。相对来讲, 锂离子电池正极材料的研究稍显滞后, 成为制约锂离子电池大规模生产与应用的瓶颈。

锂离子电池正极材料必须有能接纳锂离子的位置和扩散的途径。目前具有高插入电位层结构的过渡金属氧化物 LiNiO_2 、 LiCoO_2 及具有尖晶石结构的 LiMn_2O_4 是应用性能较好的三种正极材料。其中, LiCoO_2 的性能最好, 但由于Co是稀有金属, 全球不过3000万吨, 价格较贵, 对环境有一定污染而且在过充电情况下, 负极会有金属锂生成, 使其安全性能降低, 这都严重阻碍了其发展及应用(见表2)。 LiNiO_2 其性能与 LiCoO_2 接近, 但由于制备困难难于合成, 且热稳定性较差, 易引起安全问题, 这些阻碍了

收稿日期: 2002—12—11

作者简介: 韩金铎(1980—), 男, 硕士研究生, 主要从事锂离子电池正极材料的制备与电化学测试工作。

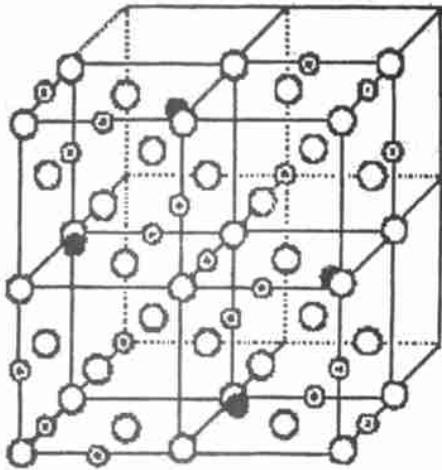
(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

它的发展。而具有尖晶石结构的 LiMn_2O_4 不但对环境无污染, 安全性好, 而且资源丰富, 价格便宜, 大大降低了电池成本, 成为最被看好的锂离子电池正极材料。

表 2 以 LiCoO_2 和 LiMn_2O_4 为正极材料的锂离子电池
充放电及过充状态的比较

Table2 Comparison of lithium ion batteries 'charge/ discharge/over charge state when used LiCoO_2 / LiMn_2O_4 as the cathode material				
名称/type	放电 discharge	充电 charge	过充 over charge	
LiCoO_2 cathode	正极 2LiCoO_2	$2\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$	CoO_2	
	负极 C_6	LiC_6	$\text{Li} + \text{LiC}_6$	
LiMn_2O_4 cathode	正极 LiMn_2O_4	Mn_2O_4	Mn_2O_4	
	负极 C_6	LiC_6	LiC_6	

抑制容量损失, 人们通过优化 LiMn_2O_4 正极材料的合成条件、合成方法及掺杂和表面修饰等方法提高它的电化学性能。



O: O atom (32e); $\odot$: Mn ion (16d); $\bullet$: Li ion (8a)

图 1 尖晶石 LiMn_2O_4 的结构图

Fig. 1 Diagram of spinel LiMn_2O_4 crystal structure

1 LiMn_2O_4 的结构

LiMn_2O_4 为尖晶石结构, 属 $\text{Fd}3\text{m}$ 空间群, 其中氧离子按 ABC 叠层立方密堆积排列, Mn 位于八面体的六配位点, Li^+ 占据四面体空隙。锂可以从 LiMn_2O_4 骨架提供的三维隧道进行潜入-脱嵌^[14](图 1^[25])。在充电时, 由于锰离子存在于氧层间, 屏蔽着氧层间静电斥力, 所以其立方晶体的基本晶格维持不变。

2 LiMn_2O_4 性能的改进

虽然 LiMn_2O_4 正极材料有很多优点, 但由于其在充放电过程中会发生 John-Teller 畸变效应, 随着锂离子的反复潜入与脱嵌, 材料结构会发生变形。且 LiMn_2O_4 中 Mn^{3+} 亦会发生歧化反应, 生成 Mn^{2+} 溶解于电解液中, 造成活性物质损失, 使得容量衰减很快。电解液与电极之间在充放电过程中会消耗锂离子, 导致两极间容量平衡发生改变, 使整个电池比容量降低^[15-20]。为了改善 LiMn_2O_4 正极材料的性能,

2.1 合成方法的优化

LiMn_2O_4 易于合成, 用于合成它的方法比较多, 如高温固相合成法, 共沉淀法, sol-gel 法, pechini 法, 简化的 pechini 法, 固相配位反应法等。

2.1.1 高温固相合成法

高温固相合成法操作简便, 易于工业化, 是合成 LiMn_2O_4 的常用方法, 它是将锂盐和锰化合物按一定比例机械混合在一起, 然后在高温下焙烧而制得。常用的含锰原料有化学 MnO_2 (CMD) 和电解 MnO_2 (EMD), 含锂材料为 Li_2CO_3 , LiOH 和 LiNO_3 ^[21]。Siapakas D I 等^[22] 以 Li_2CO_3 和 MnO_2 为原料制备了缺锂和富锂尖晶石相。结果表明: 在 730°C 下合成的微米级 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 粉末具有高的起始容量。叶世海等^[23] 利用球磨促进高温固相反应合成 LiMn_2O_4 。徐俊峰, 江志裕^[24] 以 Li_2CO_3 、 LiOH 、 LiNO_3 和 EMD 为原材料, 用固相合成法制得尖晶石 LiMn_2O_4 , 结果发现在以 Li_2CO_3 或 LiOH 为原料时, 800°C 为最佳合成温度。在用 LiNO_3 做

原材料时,于 280℃ 的预处理期间,熔融的 LiNO_3 可渗入 MnO_2 的微孔,使得在随后的 750℃ 焙烧,反应更加完善,在较低的温度下制得性能更好的 LiMn_2O_4 ,由于固相反应法获得的正极材料粒度较大,均匀性较差,所以人们纷纷致力于改进该方法或是探求新的途径以期获得具有良好性能的正极材料。

康慨^[25]等人采用的固相配位反应法即是对高温固相合成法进行改进的一种方法。张国昀^[26]等人所运用的控制结晶法亦是对传统的高温固相法改进的。

2.1.2 固相配位反应法

固相配位反应法就是首先在室温或低温下制备可以在较低温度下分解的固相金属配合物,然后将固相配合物在一定温度下进行热分解,得到氧化物超细粉体。该法保持了传统的高温固相反应操作简便的优点,同时又具有合成温度低,反应时间短,产物粒度较小的优点。康慨等人^[25]以 LiNO_3 , $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和柠檬酸为原料用该法合成了 LiMn_2O_4 的超细粉体。

2.1.3 控制结晶法

控制结晶法即使通过控制结晶工艺制备出前驱体 Mn_3O_4 ,再将 Mn_3O_4 与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 进行固相反应合成尖晶石相 LiMn_2O_4 。张国昀等人^[26]用该法得到的尖晶石相 LiMn_2O_4 具有良好的电化学性能;首次充放电比容量为 128mAh/g。

2.1.4 Pechini 法及简化的 Pechini 法

Pechini 法是人们近来广泛应用于陶瓷材料制备的方法之一。该法基于某些弱酸与不同金属阳离子形成螯合物,而螯合物可与多羟基醇聚合形成固体聚合物树脂,从而使金属离子均匀分散在聚合物树脂中,在低温下烧结即可得到细微氧化物粉体。该法较传统固相法有烧结温度低,合成粉末均匀的优点。用该法合成的产品有较好的循环性能。Wang G X 等^[27]进行了这方面的工作。

简化的 Pechini 法较 Pechini 法有工艺简单易于操作的特点,它不用经过真空减压步骤而制造出前体材料。刘光明等^[28]尝试用该法制备了电池正极材料 LiMn_2O_4 尖晶石相,并研究

了其电学性能,结果发现采用简化的 Pechini 法和 Pechini 法,在相同温度和煅烧时间下,合成样品具有相同的化学成分、电化学性能。同时他们还研究了合成温度和煅烧时间对材料结构和电化学性能的影响。实验发现合成温度和煅烧时间对化合物的性能有很大影响。在电化学性能方面,在 800℃ 煅烧 12h 合成的样品比 650℃,850℃ 下合成的样品充放电性能优越。

2.1.5 Sol-gel 法(溶胶——凝胶法)

Sol-gel 法是一种陶瓷粉体的制备方法,是利用醇盐或无机盐的水解制得溶胶后,干燥得凝胶,然后煅烧或继续干燥得到超微粉体的方法。但由于该法的耗时较长,且成本偏高,人们对该传统方法进行了改进,发展了柠檬酸络合法^[29],多羧基酸络合法^[30]。

2.1.6 共沉淀法

该法是将过量的沉淀剂加入到混合液中,使各组分溶质尽量按比例同时沉淀出来。卫敏等^[31]尝试着将共沉淀法与纳米技术相结合,以 LiNO_3 , $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 及 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 为原料,在旋转液膜成核反应器中制得前驱物,经焙烧得尖晶石 LiMn_2O_4 纳米颗粒。初步研究了它的电化学性能,但发现其容量值较低。该技术还有待改进。

总之,人们通过优化反应条件及改进合成方法等途径来改善尖晶石 LiMn_2O_4 正极材料的性能取得一定成效,但并不能从根本上解决 LiMn_2O_4 高温下的容损问题,要提高其电化学性能,单独开展该方面的工作有一定局限性。

2.2 掺杂

现在大多数的研究者都趋向于在尖晶石中填加其他杂质离子的方法来改善其容量损失现象。D·Song^[32-34],G·Li^[35]等研究表明通过部分掺杂 Co, Cr, Ni, Al, Cr-Al, Al-Co 等可以防止容量衰减并会产生好的循环稳定性。G·Li^[35]等人还发现在被研究的各种不同化合物中,组成为 $\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}$) 的化合物具有较好的循环性能。据文献报道,在八面体 16d 位置上的 Mn 如果有 10% 的被其他金属取代对结构会起到同样的稳定作用。G·Li, D·

Song^[32,35]等人还发现由于 Co 在膨胀过程中小的膨胀因素使其在尖晶石相中的掺杂起到提高循环性能的作用。郑子山等人^[36]将铝和锂混合掺入到主尖晶石相锰酸钾中,研究了不同掺杂铝量对材料的初始容量和循环稳定性的影响。实验表明同时掺有铝锂的材料比单独掺杂铝或锂的循环性能好。其初始容量达 119mAh/g , 循环 200 次后容量仍然保持在 106mAh/g 。A. Veluchamy 等人^[37]认为在正极材料 LiMn_2O_4 中掺杂 B 元素后,由于 B 的体积比较小,使得 $\text{LiB}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 的结构收缩从而使其变得稳定,大大提高和改善了电池的容量及电池循环性能。实验发现 $\text{LiMn}_{1/9}\text{Mn}_{17/9}\text{O}_4$ 的循环性能较其它 B 的掺杂物最优。还有一些研究者采用在 LiMn_2O_4 中掺杂 Fe, Mg, Cu 等低价元素的方法来改善电极材料的性能,但效果都不甚理想。

虽然有些元素掺杂的方法能有效改善电池的循环性能,但却会引起初始容量的降低,也影响电池的使用效率。迄今还没有发现一种比较理想的掺杂元素。但毕竟该方法还是显示出其改善电极循环性能的可行性。关于元素掺杂来改善、提高电极电化学性能的研究还需要进一步的工作。

2.3 表面修饰

表面修饰的方法不仅减小了材料的比表面,抑制了电解液与正极材料之间反应的发生,而且又可以在保持 LiMn_2O_4 原有颗粒度基础上,在对 LiMn_2O_4 颗粒表面修饰的同时,能达到高浓度体相掺杂的效果。

Wang·enoch·l^[38]在所申请专利中提到先将 LiMn_2O_4 用碱金属的氢氧化物进行表面修饰,然后在 CO_2 气氛中加热处理,使氢氧化物变成碳酸盐。结果发现修饰后的 LiMn_2O_4 性能得到很好提高。也可以先将 LiMn_2O_4 在可溶的羧酸金属盐溶液中处理,然后在 CO_2 或是惰性气氛中处理。其专利中对该方法进行了详细的描述。

表面修饰的方法,不仅可以增强电池的充放电稳定性,而且改善了电池的安全性,是一种比较好的改进电池性能的方法。但仅通过这种

方法对 LiMn_2O_4 的改性收效不大,而将以上优化合成方法、掺杂及表面修饰的三种或是其中两种方法结合起来对 LiMn_2O_4 进行改性研究则收到比较好的效果。

2.4 几种方式相结合的方法

贾永忠等^[39]用湿法将相应的锰原料,掺杂元素原料,锂原料按化学计量比混合,在混合物中掺入一定比例的有机醇和水的混和溶液,调节 pH 值和加入氧化剂,将上述物质混合均匀后于 $200\sim 260^\circ\text{C}$ 下进一步反应并烘干,然后于 $800\sim 900^\circ\text{C}$ 焙烧结晶 $6\sim 10\text{h}$ 制得产品。用该工艺制得的掺杂元素产品具有比容量高,循环性能好,孔隙均匀等优点,充放电循环 30 次时充放电效率仍在 98% 左右。唐致远等人^[40]用熔融浸渍法合成 $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Cr}, \text{Al}, \text{Ti}, \text{B}, \text{V}$), 发现掺杂有强的 M—O 键,较强八面体稳定性,且离子半径与 Mn 离子半径相近的 Co, Cr 能显著改善电池循环性能。另外,适当提高掺杂量也有利于循环性能的改善,但比容量有所降低。综合考虑容量与循环性能,掺杂 $y=0.1$ 的 Co 时效果最优。周正平等人^[41]利用溶胶—凝胶法进行表面修饰,对修饰后的尖晶石晶粒结构和性能进行了研究,结果表明该法可有效降低尖晶石中 Mn 在电解质中的溶解,对抑制 John—Teller 效应有一定作用,提高了电极的高温循环性能。Cho 等人^[42]采用溶胶—凝胶法用 LiCoO_2 对 LiMn_2O_4 进行表面修饰,实验表明该法提高了正极材料的抗溶解性及高温循环的稳定性。 55°C 下,以 0.2C 倍率循环 100 次后,容量仍保持在原有的 91%。而未加修饰的 LiMn_2O_4 正极材料的容量已降为原来的 50%。

通过以上三种或两种方式的有效结合,克服了单独使用一种方法时无法解决的问题。是未来解决和提高 LiMn_2O_4 正极材料电化学性能的最好途径。

3 结语与展望

综上,尖晶石 LiMn_2O_4 正极材料具有资源丰富,价格便宜,无污染,安全性好,易合成等优

点,已成为人们关注的对象。但由于其高温容损问题的存在,阻碍了其大规模生产与应用的步伐。而随着人们对造成其容损问题的探明,随着其电化学性能通过优化合成条件掺杂和表面修饰等方法的结合而得以改进与提高,锂离子电池作为新的绿色能源的代表,必然会为人类解决能源危机,实现人类社会的可持续发展起到积极的推动作用。

参考文献:

- [1] 郭炳昆,李新海,杨松青.化学电源——电池原理及制造技术[M].第一版.长沙:中南工业大学出版社,2000.314-315.
- [2] 郭炳昆,徐徽,王先友,等.锂离子电池[M].第一版.长沙:中南大学出版社,2002.32.
- [3] Toshiatsu T, Kazuhiro O, Noboru A. Year 2000 R^{&D} status of large-scale lithium ion secondary batteries in the national project of Japan[J]. J. Power Sources, 2001, (97-98): 2-6.
- [4] Winter M, Besenhard J O, Besenhard O, et al. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. Adv. Mater., 1998, 10: 742.
- [5] Pozot P, Laruelle S, Grugeon S, et al. Nano-sized transition-metal oxides as negative electrode materials for lithium ion batteries[J]. Nature, 2000, 407: 496-499.
- [6] Bruno Scrosati. Recent advances in lithium ion battery materials[J]. Electrochimica Acta, 2000, 45: 2 461-2 466.
- [7] Nishimoto A, Agehara K, Furuya N, et al. High ionic conductivity of polyetherbased network polymer electrolytes with hyper-branched side chains[J]. Macromolecules, 1999, 32: 1 541-1 548.
- [8] Kim Dong-won, Oh Boo-keun, Choio Young-min. Electrochemical performance of lithium ion polymer cell using gel polymer electrolyte based on acrylonitrilemethyl methacrylatestyrene terpolymer[J]. Solide State Ionics, 1999, 123: 243-249.
- [9] Rajendran S, Uma T. Lithium ion conduction in PVC-LiBF₄ electrolyte gelled with PMMA[J]. J. Power Sources, 2000, 88: 282-285.
- [10] Stephan A M, Kumar T P, Renganathan N G, et al. Ionic conductivity and FTIR studies on plasticized PVC/PMMA blend polymer electrolytes[J]. J. Power Sources, 2000, 89: 80-87.
- [11] Mchreem J, Lee H S, Yand X Q, et al. New approaches to the design of polymer and liquid electrolytes for lithium batteries[J]. J. Power Sources, 2000, 89: 163-167.
- [12] Tarascon J M, Mckinnon W R, Cowar F, et al. Synthesis conditions and oxygen stoichiometry effects on Li insertion into spinel LiMn₂O₄ [J]. J. Electrochem Soc, 1994, 141: 1 421-1 431.
- [13] Mukerjes S, Thurston T R, Jisrawi N M, et al. [J]. J Electrochem Soc, 1998, 145: 466-471.
- [14] Hayashi N, Ikuta H, Wakihara M. [J]. J. Electrochem Soc, 1999, 146(4): 1 351-1 354.
- [15] Antonini A, Bellitto C, Pasqualli M, et al. Factors affecting the stabilization of Mn spinel capacity upon storing and cycling at high temperatures[J]. J. Electrochem Soc., 1998, 145: 2 726-2 732.
- [16] 郑洪河,徐仲榆.影响 LiMn₂O₄ 正极材料容量衰退的主要因素[J]. 电池, 2001, 31(3): 119-122.
- [17] Amatucci G G, Pereira N, Zheng T, et al. Enhancement of electrochemical properties of LiMn₂O₄ through chemical substitution[J]. J. Power Sources, 1999, 81-82: 39.
- [18] 陈彦彬,韩景立,张刚,等.锂离子电池正极材料 LiMn₂O₄ 的研究进展[J]. 电源技术, 2000, (4): 238-242.
- [19] Song D, Ikuta H, Wakihara M. Cyclability and dissolution of manganese in substituted stoichiometric and non-stoichiometric lithium manganese oxides at high temperature [J]. Electrochemistry, 2000, 68(6): 460.
- [20] 陈彦彬,刘庆国.锂离子电池正极材料 LiMn₂O₄ 高温容量衰减解析[J]. 电源技术, 2002, 26(1): 5-8.
- [21] XIA Yong-hao, ZHOU Yun-hong, Yoshia M. Capacity fading on cycling of 4V Li/LiMn₂O₄ cells [J]. J Electrochem Soc., 1997, 144: 2 593-2 600.
- [22] Siapakas D I, Mitsas C, Samaras I, et al. [J]. J Power Sources, 1998, 72(1): 22-26.
- [23] 叶世海,吕江英,高学平,等.球磨促进高温固相反应合成尖晶石相 LiMn₂O₄ [J]. 电源技术, 2002, 26(3): 151-153.
- [24] 徐俊峰,江志裕.合成条件对尖晶石 LiMn₂O₄ 的电化学性能的影响[J]. 电化学, 2001, 7(4): 421-426.
- [25] 康慨,戴受惠,万玉华.锂离子电池阴极材料 LiM_xMn_{2-x}O₄ 的合成方法研究[J]. 无机材料学报, 2001, 16(4): 586-594.
- [26] 张国昀,姜长印,万春荣,等.以 Mn₃O₄ 为前驱体的 LiMn₂O₄ 及其电化学性能[J]. 无机材料学报, 2001, 16(4): 667-671.
- [27] Wang G X, Bradhurst D H, Liu H K, et al. Improvement of Electrochemical Properties of the Spinel LiMn₂O₄ using a Cr Dopant Effect [J]. Solid State Ionics, 1999, 120(4): 95-101.
- [28] 刘光明,李美栓,高虹,等.锂离子电池正极材料 LiMn₂O₄ 的合成[J]. 电源技术, 2002, 26(1): 9-10.
- [29] 刘培松,刘兴泉,陈召勇,等.柠檬酸络合法合成锂离子电池正极材料 Li_{1+x}Mn₂O₄ [J]. 应用化学, 2000, 17(1): 60-62.
- [30] Prabakaran S R, Saporil N B, Michael S S, et al. Synthesis of spinel Li_{1.05} Mn₂O₄ cathode material prepared by a adipic acid-assisted sol-gel method for lithium secondary [J]. solid State Ionics, 1998, 112(1, 2): 25-34.
- [31] 卫敏,张杰,杨文胜,等.纳米尖晶石 LiMn₂O₄ 的制备与

电化学性能表征[J]. 无机化学学报, 2002, 18(7): 713-717.

[32] D·Song, H·Ikuta M·Wakihara·Cyclability and Dissolution of Manganese in Substituted Stoichiometric and Non-stoichiometric Lithium Manganese Oxides at High Temperature [J]. Electrochemistry, 2000, 68: 460-464.

[33] D·Song, H·Ikuta, T·Uchida, et al· The Spinel Phases $\text{LiAl}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($y = 0, 1/12, 1/9, 1/6, 1/3$) and $\text{Li}(\text{Al}, \text{M})_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Co}$) as the Cathode for Rechargeable Lithium Batteries [J]. Solid State Ionics, 1999, 117: 151-156.

[34] D·Song, G·Li, H·Ikuta, et al·Chemical Diffusion Coefficient of Lithium in $\text{LiAl}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($y = 0, 1/9, 1/6, 1/3$) and $\text{Al}_{1/12}\text{M}_{1/12}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Co}$) [J]. Electrochemistry, 1998, 66: 1 194-1 197.

[35] G·Li, H·Ikuta, T·Uchida, et al· The Spinel Phases $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ni}$) as the Cathode for Rechargeable Lithium Batteries [J]. J·Electrochem·Soc·, 1996, 143: 178-182.

[36] 郑子山, 唐子龙, 张中太, 等· 铝锂混合掺杂尖晶石相 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 材料结构性能的研究 [J]. 电化学, 2001, 7(4): 433-437.

[37] A·Veluchamy, H·Ikuta, M·Wakihara·Boron-substituted manganese spinel oxide cathode for lithium ion battery [J]. Solid State Ionics, 2001, 143: 161-171.

[38] Wang·Enoch·I·Method of treating lithium manganese oxide spinel [P]. USP: WO98/02930, 1998.

[39] 贾永忠, 周园, 景燕· 锂离子电池正极材料及其制备方法 [P]. 中国专利: CN 1372340A, 2002, 10-2.

[40] 唐致远, 周征, 李建刚, 等· 掺杂元素对锰酸锂电极材料性能的影响 [J]. 电源技术, 2002, 26(增刊): 203-205.

[41] 周振平, 赵世玺, 夏君磊, 等· LiMn_2O_4 正极循环性能的改善 [J]. 电池, 2001, 31(6): 268-270.

[42] Cho J·Kim G B·Lim H S, et al·Improvement of structural stability of LiMn_2O_4 cathode material on 55 cycling by Sol-Gel coating of LiCoO_2 [J]. Electrochem Solid-state Lett, 1999, 2(12): 607-609.

Recent Advances of the Cathode Material of LiMn_2O_4
for Lithium ion Battery

HAN Jin-duo, ZHOU Yuan, JIA Yong-zhong

(Qinghai institute of salt lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining Qinghai 810008, China)

Abstract: The cathode material of LiMn_2O_4 is considered as the best material to the lithium ion secondary battery due to its low price, no pollution and its safety potential. Yet because of the capacity fading at high temperatures, the procedure of it's business is slow. Four main ways to solve the problem were reviewed that including the optimization of synthesis, element doping, surface modification and the way that we had the preceding three ways banded together. Yet Only in the way that we have the three ways banded together can we solve the problem more easily.

Key words: Lithium ion battery; Cathode material; LiMn_2O_4