锂离子电池正极材料尖晶石锂锰氧化物研究进展

马旭村 尉继英 孙长敏 高海春
(中国科学院青海盐湖研究所,西宁 810008)

由于"非核能能源"开发的需要,多年来,世界各国政府对高能二次锂电池的研究与开发极为重视,并为其投入巨大资金和人力。特别是自1992年,日本索尼能源公司首次推出了以碳作负极以过渡金属氧化物作正级的所谓新一代二次锂电池——锂离子电池(摇椅电池),并迅速上市以来,由于这种锂电池是分别用两种不同的锂插层化合物作正负极,而不用金属锂,使得一直困扰锂电池的问题得以解决,高能锂电池的发展进入新的时期。目前,锂离子电池已成为国际电池界商品化开发的热点和重点。

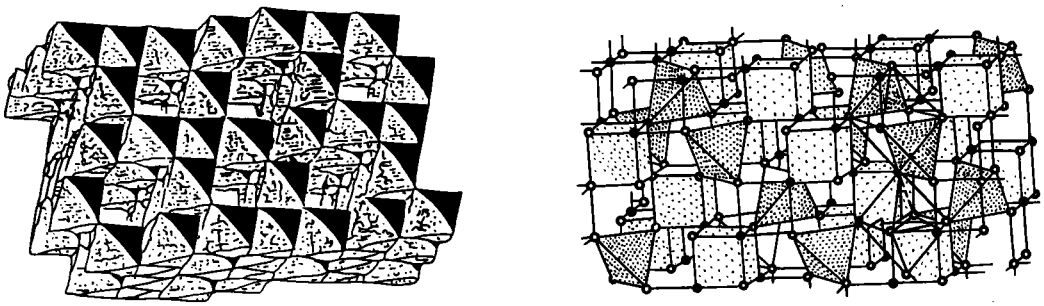
锂离子电池在主要性能指标上远优于其他电池;能量密度>300Wh/L,比能量达110~120Wh/kg,分别是Ni/Cd和Ni/MeH电池的2.5倍和1.5倍,且寿命长(>1200次深放),安全性能好;自放电小,可快速充放电,并可做成大容量电池组。与Ni/Cd和Ni/MeH电池不同,锂离子电池是无记忆效应电池。现在,仅日本就有11家公司竞相生产各种型号的锂离子电池,估计1996年已超过1.2亿只,发展异常迅猛。行家估计,随着锂离子电池的发展,到本世纪末,它将与Ni/Cd和Ni/MeH电池形成三足鼎立的局面。目前,锂离子电池主要用于移动电话,摄录象一体机,笔记本式电脑,液晶电视机等体积小、重量轻的可移动电器中,而且随着这些电器的高能化、轻量化,对高能密度电池的需求也越来越迫切。除了适应近期电器市场向微型化发展以外,锂离子电池也在向大型电动设备发展,被看作是未来电动汽车动力电源的重要侯选者之一,美、德、日等国已针对电动汽车动力电源开发,瞄准锂离子电池,并以某种松散的联合共同加速研究与开发。

锂离子电池技术作为高新技术,目前还处于研究开发阶段,旨在改进这种电池性能的研究工作仍在积极地大规模地进行着。毫不夸张地说,电池的每一部分——电极材料、电解质、添加剂及电池结构与工艺,都处在快速改进阶段,一场技术争夺和商品化大战正在激烈地进行中,当然,其最大着眼点则始终是高能、安全和低成本、低污染。

电池材料特别是电极材料的研究和发展是制约和引导电池工业发展的最重要因素。当前商品锂离子电池几乎全采用Li_xCoO_2正极,其额定可逆容量~140mAh/g(x=0.5),容量衰减小,工业生产容易。但钴价格昂贵,资源短缺(据报1995年日本生产锂离子电池消耗它整个工业用量的1/10),因此,寻找其替代正极材料已是别无选择,否则,锂离子电池将无任何市场竞争力和发展前途。从高能锂电池商品化角度讲,目前最受重视,性能最好的正极材料是Li_xNiO_2和尖晶石Li^+插入锰氧化。Li_xNiO_2性能与Li_xCoO_2相近,价格稍低,是个较有前途的正极材料。但Li_xNiO_2制备较难,其晶体结构尤其是粉末微晶结构对制备条件非常敏感,不易得到性能稳

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

定的材料，那怕是很小量的 Ni，Li 离子位置取代造成的结构紊乱或缺陷都会影响它的电化学性能。从成本（价格竞争）、资源和环境等长远观点考虑，应该说 Li－Mn－O 体系插层化合物是最有前途的正极材料。锰资源丰富，价格低廉（锰价是钴的 1/20），毒性小。尖晶石相 $Li_xMn_2O_4$ 实际上有与 $LiCoO_2$ 和 $LiNiO_2$ 大体相当的容量（x＝0～1）。虽说目前尚无用 Li^+ 插层锰氧化物作正极的商品锂离子电池推出（日本近日报导已有生产），但它无疑是最重要的发展方向，$Li_xMn_2O_4$ 将成为下一代锂离子电池最有前途的电极材料之一。



（左）三维网络状结构。　　（右）尖晶石两个晶胞结构。○O　●Mn

图 1　尖晶石结构示意图

Li－Mn－O 体系尖晶石锂插层锰氧化物，其网络骨架〔Mn_2〕O_4 具有共面四面体和八面体构成的三维网络（参见图 1），Mn 占据八面体位置，Li 占四面体位置，剩余的八面体空位在尖晶石骨架中形成三维〔1×1〕通道，利于 Li^+ 迁移，网络结构在一个很宽的组成范围 Li_x〔Mn_2〕O_4（$0 \leqslant x \leqslant 2$）保持不变；立方尖晶石相 $Li_xMn_2O_4$，典型的 Fd3m 空间群，室温 Li^+ 扩散系数 $>10^{-9}$ cm^2/s 量极，电导率 $>10^{-8}$S/cm，可与碳电极耦合组成高能量密度锂离子电池。它有目前最高的电池输出电压（3.75V）和最高析氧温度（400℃），远比 Li_xCoO_2 和 Li_xNiO_2 稳定。最早报道 Li^+ 在锂锰氧化物尖晶石中的可逆插入/脱出行为是在 80 年代[1-3]，J. Hunter 用 Li_2CO_3 和 Mn_2O_3 在 850℃加热合成出立方尖晶石产物，通过稀酸洗提后，得到了仍保持立方尖晶石结构的 λ－MnO_2。M. M. Thackeray 等人第一次报道了 $Li_xMn_2O_4$ 在 4V 电压（锂参考电极）处的循环性能，他们用 Li_2CO_3 和 Mn_3O_4 在 900℃高温下反应后，将材料装成 $Li_{1-x}Mn_2O_4$/1M $LiBF_4$/$Li_{1+x}Mn_2O_4$ 电池，这可以说是最早的锂离子电池；Y，Nishi 等人用电池 Li/$Li_xMn_2O_4$ 在电压 4.5～2V 间进行充放电循环，曲线在 1.2V，分别对应于 $Li_xMn_2O_4$ 的 $0 \leqslant x \leqslant 1$ 和 $1 < x \leqslant 2$ 两个组成变化范围，在 Li^+ 插入过程中发生相变：$x > 1$ 时立方相变为四方相。V. Manev 等[4]还通过对反应物的选择（不同的锂盐、锰盐、锰氧化物），得到了利用 CMD（化学二氧化锰）和 $LiNO_3$ 合成 $LiMn_2O_4$ 尖晶石的最佳条件，考察了材料的比表面、烧结温度对充放电速率及循环能力的影响，电极比容量可达 110mAh/g，并计划进行批量生产。

图 2 是 Li－Mn－O 赝三元体系相图 25℃等温截面[5]，由 Mn_3O_4—$Li_4Mn_5O_2$－λ－MnO_2 限定的三角区为化学计量尖晶石相和缺陷尖晶石相区，化学计量尖晶石可用通式 $Li_xMn_{3-x}O_4$（$0 \leqslant x \leqslant 1.33$）表示，它存在于 Mn_3O_4（x＝0）－$Li_4Mn_5O_{12}$ 的连线上，锂锰氧化物缺陷尖晶石 $Li_2O \cdot yMnO_2$（$y > 2.5$）存在于 $Li_4Mn_5O_{12}$－λ－MnO_2 的连线上；Li 从尖晶石结构四面体位插入（脱出）发生在 4V，从八面体位插入（脱出）发生在 3V，也就是说，4V 相区位于 λ－MnO_2－

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

$LiMn_2O_4-Li_4Mn_5O_{12}$区内。$\lambda-MnO_2$具有$[Mn_2]O_4$尖晶石网络结构，尽管它能提供很高的电极容量，但在$0\leqslant x\leqslant 1$（$Li_x[Mn_2]O_4$的）组成范围内具有高氧化性，限制了它的应用。从电极材料制备来讲，$LiMn_2O_4-Li_2Mn_4O_9-Li_4Mn_5O_{12}$限定的锂锰氧化物尖晶石相区是人们最感兴趣的。它们的结构性质和理论电极容量列于表1，原则上讲，这些尖晶石相都可作为锂电池插入电极材料。$Li_2Mn_4O_9$和$Li_4Mn_5O_{12}$与$LiMn_2O_4$有同样的立方结构，XRD图上很难分辨，只是晶胞参数有所不同，它们在3V电压区表现出有很好的容量保留，因此作为3V电压区插入正极材料来研究。

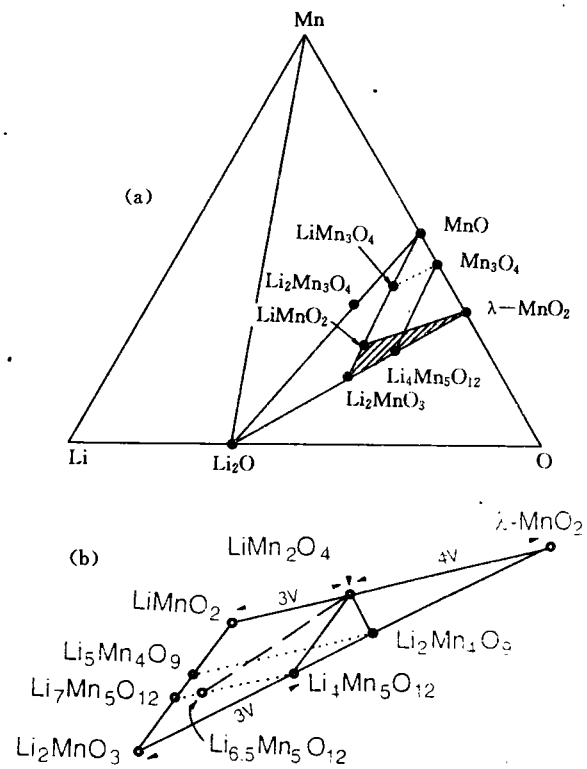


图2　Li－Mn－O体系相图25℃等温截面及相关部分的放大

对于高能锂离子电池电极，尖晶石$LiMn_2O_4$是最吸引人的，10多年来，尖晶石$Li_xMn_2O_4$作为锂电池正极被充分的研究了，当$0\leqslant x\leqslant 1$，$Li/Li_xMn_2O_4$电池在4V放电，当$1<x\leqslant 2$，在3V放电，4V电极比3V电极更稳定。Li插入到3V的$Li_xMn_2O_4$中时，即当平均Mn离子价低于3.5时，由于引起Jahn－Teller扭曲（MnO_6^{9-}—八面体扭曲），尖晶石结构对称性由立方变为四方，晶胞各向异性变化，c/a比增加16%（c/a=1.16）。在整个$0\leqslant x\leqslant 1$

表1　Li－Mn－O体系中尖晶石相的结构性质和电极容量

尖晶石相	尖晶石中的占位表示	Mn平均价态	晶体对称性	理论电极容量，mAh/g
Mn_3O_4	$Mn[Mn_2]O_4$	2.67	四方($I4_1/amd$) a=0.5762nm c=0.9470nm	117
$\lambda-MnO_2$	$(\square_{1.0})[Mn_2]O_4$	4.00	立方(Fd3m) a=0.8029nm	308
$LiMn_2O_4$	$Li[Mn_2]O_4$	3.50	立方(Fd3m)	148
$Li_2Mn_4O_9$	$(Li_{0.89}\square_{0.11})[Mn_{1.78}\square_{0.22}]O_4$	4.00	立方(Fd3m) a=0.8162nm	213
$Li_4Mn_5O_{12}$	$Li[Li_{0.33}Mn_{1.67}]O_4$	4.00	立方(Fd3m) a=0.8137nm	163

注：()表示四面体位，[]表示八面体位，□表示空位。

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

的 4V 组成范围内，当 Li 插入/脱出反应时，电极各向同性膨涨和收缩，尖晶石立方网络〔Mn_2〕O_4 稳定不变。由于在实用电压下 $Li_xMn_2O_4$ 中的 Li 很难完全被电化学脱出来，其 4V 限制容量大约为 120mAh/g（$\triangle x \leqslant 0.8$），图 3 给出一个 $Li/Li_xMn_2O_4$ 池典型循环行为。尖晶石 $LiMn_2O_4$ 可以可逆地插入 0.8Li/〔Mn_2O_4〕，第一次充电时仅有 0.9 个 Li 被脱出。T. Ohzuku 等[6]通过电化学放电、开路电压测定和精细 X－射线衍射测定详细研究了晶体结构对电化学活性的影响，讨论了 Li^+ 插入尖晶石 $Li_xMn_2O_4$ 的反应机制。$Li/Li_xMn_2O_4$ 池低速率放电曲线与池开路电压（OCV）曲线有相同的形式（图 4），Li 插入 $Li_xMn_2O_4$ 时还原反应分三步进行：在 I 段，$0.1<x<0.60$，为立方/立方两相（即，$a_0=8.045$Å和 $a_0=8.142$Å反应，OCV 为恒值 4.110V；在 II 段，$0.60<x<1.00$，为立方单相反应，OCV 曲线呈 S 形（中点：3.94V），随 Li 插入，晶格从 8.142Å 连续膨涨到 8.239Å；在 III 段，平均组成 $1.00<x<2.00$，为立方相 $Li_xMn_2O_4$（$z_0=8.239$Å）和四方相 $Li\backslash-2Mn_2O_4$（$a_T=5.649$Å，$C_r=9.253$Å）共存的两相反应，OCV 成 L 形为 2.957V。接着，S. Bach 等[7]做了 Li^- 在 $Li_xMn_2O_4$（$0<x\leqslant 2$）中电化学插入的热力学工作，发现 $Li_xMn_2O_4$ 的 emf～x 图的变化与 Li^+ 插入 Gibbs 自由能 $\triangle\tilde{G}_{Li}$～X 图，Li^+ 插入熵 $\triangle\tilde{S}$ 图及 Li^+ 插入焓 $\triangle\tilde{H}_{Li}$～x 图存在非常一致的对应关系，$\triangle\tilde{S}_{Li}$ 在 $x=0.55$ 和 $x=1,0$ 出现最小值，计算不同 X 值时 $Li_xMn_2O_4$ 的晶胞参数，进行了 $\triangle\tilde{S}_{Li}$ 变化与结构关联。而 Y. Xia 等[8]研究了 Li^+ 在计量尖晶石和非计量尖晶石化合物中的插入机制，砂同氧化深度下产物的结构变化，结果表明，对计量尖晶石，在 $0.1<x<0.45$ 阶段为两相反应，在 $0.45<x<1.0$ 段则是单相反应，而且随着循环进行，将引起 Mn 离子在四面体位的再分配而在八面体位出现空位，并进而转变为非计量尖晶石；而对非计量尖晶石，则在整个 $0.25<x<1.04$ 插入区间都是单相反应（立方 $a=8.105$Å到 $x=8.225$Å）。J. Barker 等[9]用电化学电位谱（EVS），恒流循环和电化学脉冲技术研究了 Li 在晶态 $Li_xMn_2O_4$ 中插入反应的热力学和动力学性质，并用交流阻抗谱法研究了体系的界面性质，指出 Li 的插入是一个相当快的反应动力学过程，给出了化学扩散系数随 x 值的变化，体系平均

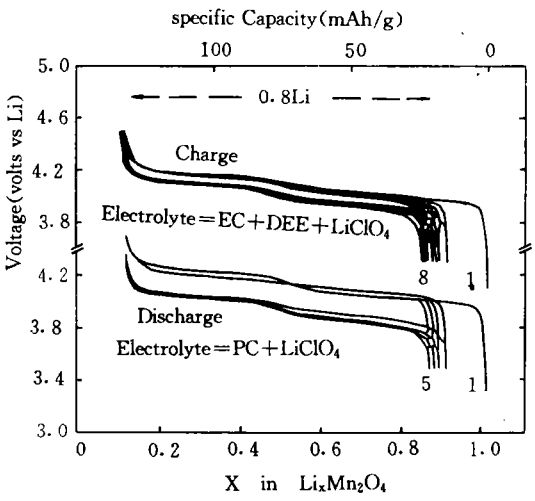


图 3 $Li/LiMn_2O_4$ 电池的典型循环行为（25℃）

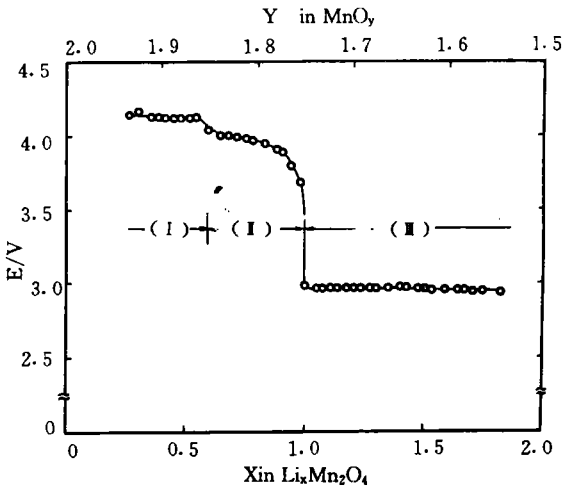


图 4 $Li/Li_xMn_2O_4$ 电池的开路电压（OCV）随 X 的变化

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

扩散系数在 $10^{-9}\sim10^{-8}cm^2/s$ 之间，Li^+离子扩散相当快。电池循环数据和 EVS 结果表明，在开始阶段，每〔Mn_2O_4〕有 $x>1$ 的 Li 可以循环，相当于材料利用高于 150mAh/g。

尽管 4V 的 $Li_xMn_2O_4$ 电极比较稳定，但随着电池充放电循还的进行，其容量慢慢衰减现象（在 4.1V 高电压区）还是很明显的，这除了电极结构界面较差和非均匀性外，可能与下列因素有关：

1. 电池充电到高电压时有机电解质分解；

2. 由于歧化反应，电极在电解质中慢慢溶解（以 Mn^{2+}）：

$$2Mn^{3+}\longrightarrow Mn^{4+}+Mn^{2+};$$

3. 深放电时（即达 $x=1$ 邻界组成时），发生 Jahn－Teller 效应。

在立方尖晶石 $Li_xMn_2O_4$ 的制备和充放电过程中，人们一直关心的是锂插入量的大小和锰的价态变化而引起 Jahn－Teller 效应，它最终影响电池的可逆性能，而锰平均价态高则给出较低的初始容量，因为 Li^-从尖晶石网络脱出的同时就有 $Mn^{3+}\longrightarrow Mn^{4+}$的氧化，$Li^+$脱出总量应由化合物中 Mn^{3+}的量来决定，因此控制缺陷和相变的发生成为关键。Li－Mn－氧化物尖晶石材料通常用固相反应法合成：或低温 400～500℃，或高温 700～900℃加热长时间反应。这除了常有的不均匀反应外，还由于锰的价态变化和锂锰氧化物结构变化都较复杂，因而不易掌握制备条件和充放电条件，导致放电容量较低或容量随循环次数增加而逐渐衰减。D. Guyomard 等[10]用 XRD 和 TGA 方法通过检测 $LiMn_2O_4$ 高温时的相变化和氧含量变化，研究了 $Li_xMn_2O_4$ 的名义组成（x）及其制备条件（退火温度和冷却速度）对结构和电化学行为的影响。当 $0.9>x>1.15$，粉末才是单相的，$x>0.9$，有 Mn_2O_3 杂相，$x>1.15$，有 $Li_2Mn_2O_4$ 相共存；立方晶格参数 a 随名义组成 x 增加而略减小，淬冷样品比慢冷样品有较大的 a 值；高温相图研究指出，立方 $LiMn_2O_4$ 在 840～890℃逐渐变为多相，随后在 895～910℃变为单一的四方相，再升高温度又成了以正交 $LiMnO_2$ 为主的混合相，立方⟺四方相转化是可逆的；淬冷温度和冷却速度提高，尖晶石结构的氧缺显著增加，将导致 Mn 在立方尖晶石四面体占位或八面体占位的改变，即更利于 Mn^{2+}和 Mn^{3+}占四面体位。一般的，$LiMn_2O_4$ 的循环伏安曲线有两对氧化还原峰 3.95V 和 4.15V，即 Li 在尖晶石相的脱出－插入分两步进行（脱出 0.9 个 Li）；J. M. Tarascon et al[11]用一个抗氧化（到 5V）的新电解质研究了全部 Li 从 $LiMn_2O_4$ 中脱出的过程，发现除了这两对峰以外，在 4.55V 和 4.95V 还有两对氧化还原峰，而且峰的幅值强烈依赖于 $Li_xMn_2O_4$ 的名义组成和它的制备条件（退火温度和冷却速度）。详细研究表明，4.55V 峰与锰离子在尖晶石结构四面体位的出现相关，慢冷样品不出现 4.55V 峰，即 Mn 不在四面体位出现，它有最好的电化学性能。当前尖晶石锂锰氧化物电极研究工作重点仍在寻找好的制备途径和提高电极充放电容量及循环性能方面。为了克服容量衰减和进一步提高它的比容量，各国科学家都在努力。在充分研究 Li^+在氧化锰中插入脱出机制，深入了解影响其电化学行为的各种参量的基础上，研究和寻找好的合成方法和条件，控制材料的结构和形态，稳定 Mn－O 骨架结构，以期改善他们的电池性能。研究表明，通过修饰尖晶石电极组成，以使在 4V 平台放电末端也保持 Mn 的平均价态略高于 3.5，能抑制 Jahn－Teller 扭曲发生。研究人员[12,13]用离子半径和价态相近的其他离子，如 Co，Ni，Cr，Fe，Mg，Zn 等取代尖晶石结构中的 Mn（取代量小于总 Mn 量的 10%），制得 $LiMn_{2-x}M_xO_4$ 尖晶石，使其中的 Mn 平均氧化价态提高到稍大于 3.5，抑制深放电时 Jahn－Teller 效应，稳定尖晶石八面体骨架结构，改善了可逆性；而且，这种掺杂尖晶石电极充电时，Li 不能完全从结构中脱出，这些剩余 Li 的存在也将大大增强电极的可逆稳定性。而“富锂”或“富氧”的非计量尖晶石相或缺陷尖晶石相 $Li_{1+x}Mn_2O_{4+y}$（$x\geqslant0$，$y>0$），或

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

写作 $Li_{1+\delta}Mn_{2-\delta}O_4$ 或 $Li_{1-\delta}Mn_{2-2\delta}O_4$($\delta \leqslant 0.05$)，也能很好地抑制容量衰减现象，这可以通过调整反应物 Li/Mn 或反应气氛，或者改变退火温度、冷却速度等热力学结晶条件来实现。低温(≤750℃)合成的样品一般比高温合成的有较好的循环性能。一般的讲，这种修饰尖晶石(即尖晶石中少量 Mn 被 Li，Mg，Zn 等取代)电极初始容量比标准 $LiMn_2O_4$ 稍小，但却有很稳定的 4V 循环行为。日本佐贺大学芳尾真幸等人[14]用熔盐浸注法在低于 700℃和 N_2 气氛下制备的 $LiMn_2O_4$，初始容量可达 140mAh/g(理论容量 148mAh/g)。而制得的非计量尖晶石 $Li_{1+x}Mn_2O_{2+y}$电极材料，虽初始容量在 110～120mAh/g，但可逆性很好，用它做正极的电池经 100 次循环后仍保持有初始容量的 98%。美国 Bellcore 电信研究所通过离子取代和提高氧计量合成，把电极容量衰减降到了<5%/前 50 次循环，样机电池在 2.5mA/cm² 下 1000 次深放电仍保有初始容量的 90%。电池性能已可与 Sony 的 $LiCoO_2$ 系统相比。

近年来出现了一些有关低温湿法合成的报道：低温湿法不仅能耗低，利于商业开发，而且反应均匀，获得高度均质性材料，并可改善材料的微观结构、电导率、活性表面积、缺陷数目及粒度、密度大小等表观性质，获得高性能正极材料。电极表现形态对性能的影响已被证实。湿法合成中常采用易分解的醋酸锰和锂的氢氧化物或碳酸盐，Chen 等[15]报道用 $Mn(Ac)_2$ 和 LiOH 溶液制备的样品，其 Li^+离子扩散系数比固相法样品高 10 倍，循环伏安实验和阻抗分析表明这种材料有更好的可逆性、高的容量和更低的 Warburg 阻抗。S. R. Sahaya 等人[16]报道用 $Mn(Ac)_2$ 和 LiAc 低温共沉淀法合成 $LiMn_2O_4$，在 250℃就可以获得单纯的尖晶石相，且粒度均一细小；600℃的样品材料 0.2mA/cm² 电流密度下放电，容量在 100～120mAh/g 之间，但可逆性未见明显改善。

关于 $LiMn_2O_4$ 电极材料，深入研究正在进行中，尽管较低的 Li^+离子迁移率可能限制它的循环能力，但正如前述，低价格和无污染使它具有明显竞争力，而实际的锂离子电池正极材料的最终选择还要看具体要求和生产条件，实际上，应该说 $LiCoO_2$、$LiNiO_2$ 和 $LiMn_2O_4$ 三种材料现都在开发中。

参考文献

〔1〕 J. C. Hunter, J. Solid State Chem. 1981, 39: 142;

〔2〕 M. M. Thackeray, P. J. Johnson et al, Mater. Res. Bull. 1984, 19: 179;

〔3〕 Y. Nishi, H. Azuma, A. Omaru, U. S. Pat. 1990, No. 4, 959, 281;

〔4〕 V. Manev, A. Momchilov, A. Nassalevska, J. Power Sources, 1993, 43/44: 551;

〔5〕 M. M. Thackeray, A. de Kock et al, J. Eiectrochem. Soc. 1992, 139(2): 363;

〔6〕 T. Ohzuku, M. Kitagawa, T. Hirai, J. Electrochcm. Soc. 1990, 137(3): 769;

〔7〕 S. Bach, J. P. Pereira—ramos et al, Eleectrochimica Acta, 1992, 37: 1301;

〔8〕 Y. Y. Xia, M. Yoshio, J. Electrochem, Soc, 1996, 143(3): 825;

〔9〕 J. Barker, K. West et al, J. Power Sources, 1995, 54: 475;

〔10〕 D. Guyomard, J. M. Tarascon, J. Electrochem. Soc., 1992, 139(4): 937;

〔11〕 J. M. Tarascon, W. R. McKinnon et al, ibd, 1994, 141(6): 1421;

〔12〕 J. M. Tarascon, S. Colson et al, J. Electrochem. Soc. 1991, 138(10): 2859;

〔13〕 R. J. Gummow, A. de Kock, M. M. Thackeray, Solid State Ionics, 1994, 69(1): 59;

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

〔14〕 M. Yoshio, H. Noguchi et al, J. Power Sources, 1995, 54: 483;
〔15〕 L. Q. Chen, J. Schoonman et al, Solid State Ionics, 1995, 76: 91;
〔16〕 S. R. S. Prabaharan, M. S. Michal et al, J. Mater. Chem. 1995, 5: 1035;

Progres in Investigation of Spinel Li—Mn—Oxides as Positive Electrode for Li—Ion Battery

Ma Xucun, Wei Jiying, Sun Changmin and Gao Haichun
(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining* 810008)

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