

文章编号: 1000-324X(2003)02-0257-07

锂离子电池正极材料 LiMn_2O_4 的研究进展

郑子山^{1,2}, 唐子龙¹, 张中太¹, 沈万慈¹

(1. 清华大学材料系新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084; 2. 福建省漳州师范学院化学系, 漳州 363000)

摘 要: 具有尖晶石相的 LiMn_2O_4 因价格低、无毒、无环境污染、制备简单、研究较成熟, 因此有着很好的应用前景, 被看作最有可能成为新一代商用锂离子二次电池正极材料。由于 LiMn_2O_4 电化学循环稳定性不好, 表现在可逆容量衰减较大, 尤其在高温下 ($>55^\circ\text{C}$) 使用衰减更严重, 从而限制了它的商业化应用。经过近十几年的研究, 人们对其衰减机理有了比较清晰的了解, 提出了造成容量衰减的几种可能原因如 Jahn - Teller 畸变效应、 Mn^{2+} 在电解质中的溶解、出现稳定性较差的四方相以及电解质的分解等。通过掺杂、表面包覆、制备工艺的改进, 人们已能制得循环稳定性性能较好的尖晶石材料。本文结合我们研究小组的最新研究成果对锂离子二次电池正极材料 LiMn_2O_4 的最新研究进展进行综述和评论。

关 键 词: 锂离子电池; LiMn_2O_4 ; 正极材料; 综述

中图分类号: TM 911 **文献标识码:** A

1 引言

二次世界大战后, 化学电源发展十分迅速。由于空间技术、移动通信、导弹、航空等领域的快速发展, 带动了高储能电池的研究、开发。由于锂是所有金属元素中质量最小、电负性最低的, 所以由锂组成的电池具有开路电压高、质量比和体积比容量大等特点。锂离子二次电池的开路电压高达 3.7V, 而镍镉、镍氢二次电池的开路电压仅为 1.2V, 锂离子二次电池的质量比容量是镍镉二次电池的约 2.5 倍、是镍氢二次电池的约 1.5 倍。1990 年 SONY 公司首先在市场上推出锂离子二次电池产品^[1], 在电池界里掀起了一股研究锂二次电池的热潮。目前锂离子电池已广泛应用于移动电话、笔记本电脑、摄像机等便携式电器中。如今市场上锂离子电池正极材料均采用钴酸锂 LiCoO_2 。由于钴酸锂价格较高而且对环境有害, 因此人们正在试图寻找具有价格低、使用安全且对环境又无污染的替代产品材料。锰的资源十分丰富、价格低、无任何污染、对环境友好, 锰化合物作为锂离子电池的正极材料最理想。具有尖晶石结构化合物 LiMn_2O_4 是最近十几年的一研究热点, 并已研究得较成熟, 具有很好的应用前景。

收稿日期: 2002-02-21, 收到修改稿日期: 2002-03-28

基金项目: 清华大学基础研究基金 (JC1999054); 清华大学材料研究院 985 项目及福建省教委科研项目

作者简介: 郑子山 (1963-), 博士研究生, 副教授。E-mail: tzl@tsinghua.edu.cn

2 LiMn_2O_4 结构描述

图 1 为 LiMn_2O_4 立方尖晶石结构示意图, 其空间群为 $F\bar{3}dm$. 在结构中氧以立方密堆积形式进行堆积, 每个晶胞中 (图中只给出半个晶胞) 有 32 个氧, 占据在 32e 位置上; 晶胞中有 64 个 8a 四面体空隙, 锂占据其中的 8 个位置; 32 个八面体空隙 (16d) 中的一半共 16 个位置由 Mn 占据. 此外, 还有 16c 八面体空隙和 8b、48f 四面体空隙也分别示于图中.

3 制备技术

3.1 合成方法

固相合成法^[2~3]是最早用于锂锰氧的合成, 原材料锂源常选用 LiOH 、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 等. 锰源一般选用 MnO_2 , 也有选用 MnCO_3 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 和草酸锰等, 按一定比例混合原材料, 再经过研磨、焙烧甚至中间还得经过多次再研磨、再焙烧等过程. 其原料成本较低, 但合成时间较长, 产物均匀性不好, 电化学性能较差.

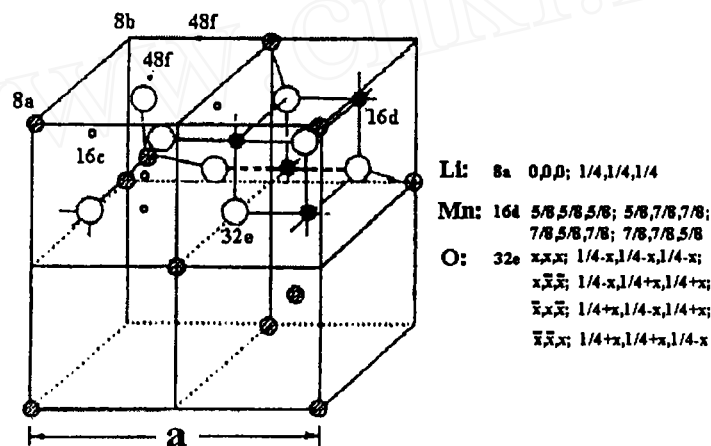


图 1 LiMn_2O_4 尖晶石结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the LiMn_2O_4 spinel structure

熔融浸渍法^[4,5]是利用熔点较低的 LiNO_3 (260°C) 作为锂源, 在 300°C 左右进行预处理, 使熔融的 LiNO_3 浸渍到 MnO_2 的多孔表面, 增加反应物分子间的接触, 提高反应效率, 降低反应温度, 所合成的材料具有较好的电化学性能. 熔融液虽可增加反应物分子间的接触但仍然无法保证反应物在分子水平上的充分接触, 反应过程也会产生副产物^[4].

溶胶-凝胶法或称 Pechini 法^[6], 是把各反应物溶解于水中形成均匀的溶液, 再加入有机络合剂把各金属离子固定住, 通过调节 pH 值使其形成固态凝胶, 再经过风干、研磨、预烧、再研磨、焙烧等过程. 溶胶-凝胶法具有反应温度较低、反应时间较短, 最终材料颗粒较均匀, 材料电化学性能好等特点. 我们采用一简单的溶液合成技术^[7], 把醋酸锂和醋酸锰溶解于水溶液中形成均一溶液, 然后经过加热蒸发、预烧、研磨、焙烧等过程, 即可制得具有较好电化学性能的纯尖晶石相材料 LiMn_2O_4 .

共沉淀法是通过调整溶液的 pH 值把溶液中的锰离子和锂离子一起沉淀下来, 从而达到锂、锰能在原子水平上充分混合. Barbox^[8] 等人用乙酸锰与 LiOH 反应, 氨水调节 pH=7~8,

从溶液中共析出 LiOH 和 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀物, 旋转蒸发除去水份得到干凝胶状前驱体. 在这个过程中 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 容易受空气的氧化而成为氧化锰而且锂往往沉淀不完全. 利用 KOH 在乙醇溶液中沉淀 LiCl 和 MnCl_2 , 可使 LiOH 和 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀较完全, 但会产生副产物 KCl , 需经水洗把 KCl 去除^[9].

乳胶干燥法^[10] 即将 LiNO_3 和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶于水中形成均一溶液, 然后再加入乳化剂如聚氧化乙烯山梨糖三油酸酯 (Polyoxyethylene Sorbitan Trioleate) 和煤油, 高速搅拌使其充分乳化, 最后再滴加到热煤油 ($170\sim 180^\circ\text{C}$) 中, 把水和煤油蒸发掉, 可得到棕黑色反应物前驱体, 再经过焙烧合成最终材料. 利用这种合成方法可制成电化学性能优良的材料.

微波合成法^[11] 可以在很短的时间内 (10min) 制得具有单一尖晶石相的 LiMn_2O_4 材料, 具有节省能源、缩短反应时间以及降低成本等特点, 其初始容量可达 133mAh/g .

薄膜合成法^[12,13] 通常是采用激光沉积法或化学沉积法或溶胶-凝胶涂布法在铂金属表面上形成厚约 $10\sim 100\text{nm}$ 的活性物质 LiMn_2O_4 薄膜. 由于没有加入粘结剂和导电材料, 能更加准确地探讨材料的结构和电化学性能, 还可以用于超薄电池的制备. 研究表明用这种方法制备出来的活性材料薄膜具有很好的电化学循环稳定性能.

3.2 加热制度

反应温度、冷却速率及反应气氛对材料的电化学性能影响很大. Tarascon^[14] 和 Gao^[15] 在这方面作了系统的研究. 在合成 LiMn_2O_4 过程中往往容易产生电化学惰性的杂质相如 Li_2MnO_3 、 Mn_2O_3 ^[15,16]. 过高的反应温度 ($>900^\circ\text{C}$), 容易生成缺氧尖晶石材料^[14,15], 材料的结构稳定性能较差, 而过低反应温度反应不完全, 杂质相也多. 此外, 低温合成制得的材料颗粒尺寸较小、结晶性能较差, 高温合成所得材料的颗粒尺寸较大、结晶性能较好. Li 和 Mn 混合占据 $8a$ 和 $16d$ 位置的程度较低^[17,18]. 颗粒尺寸小有利于锂离子的插入、有利于容量的提高, 但不利于循环稳定性能的改善. 一般反应温度控制在 $600\sim 850^\circ\text{C}$ 之间. 采用骤冷的办法在反应结束时即把材料直接投入到液态氮中, 结果发现材料的电化学性能很差. 正常的尖晶石结构中锂是占据在 $8a$ 四面体位置上而锰是占据在 $16d$ 八面体位置上, 另一八面体位置 $16c$ 是空的. Gao^[15] 利用 XRD (X-ray diffraction) 实验和 Rietveld 精修确认有部分 Mn 占据在 $8a$ 位置上, 但只占不足 1.5% . 在充放电过程中锂离子是通过通道 $-8a-16c-8a-$ 进行插入与脱出的^[19], 经骤冷后材料中锂和锰离子会混乱占据在 $8a$ 和 $16d$ 位置上, 会把锂离子迁移通道堵塞住, 影响锂离子的正常迁移从而影响材料的初始容量和循环稳定性能. Tarascon^[14] 发现在循环伏安法中有一个 4.5V 氧化还原峰, 并把它归属于 Li 和 Mn 共同占据 $8a$ 位置的结果, 并发现材料经淬冷后这个峰更强, 说明 Li 和 Mn 共同占据 $8a$ 位置的现象更严重, 材料的循环稳定性能也更差, 循环几次后容量即迅速下降. 采用缓慢降温 ($1^\circ\text{C}/\text{min}$) 可获得较好电化学性能的材料.

研究^[15] 表明, 在较低的氧分压气氛下焙烧, 会生成电化学性能较差的缺氧尖晶石材料, 而在氧气气氛下焙烧可获得电化学性能更优良的材料.

4 容量的衰减机理

尖晶石相 LiMn_2O_4 的容量衰减机理至今尚不是十分清楚, 但是人们已提出了几种可能的机理. 在充放电过程中, 因 Jahn-Teller 效应而引起结构的收缩与膨胀是造成容量衰减的重要原因^[20,21]. 锰在电解液中的溶解是造成容量衰减的另一重要原因^[20,22]. 充电

时 $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$, 由于 Mn^{4+} 的氧化性较强, 与电解质接触时会发生氧化还原反应, 并把 Mn^{4+} 还原为 Mn^{2+} , 这样会造成电解液和活性物质的损失. 此外 Mn^{3+} 会发生歧化反应, 即 $2\text{Mn}^{3+} = \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+}$, 而 Mn^{2+} 则可溶解于电解液中, 从而造成活性物质的减少. Thackeray^[14] 等人利用 RBS(Rutherford Backscattering Spectroscopy) 光谱检测到负极表面上沉积着 Mn, 即 Mn^{2+} 由正极向负极扩散并在负极表面上获得电子而沉积下来. 高温下 (55°C 以上) 容量衰减更严重^[22], 因为在高温下, Mn^{4+} 歧化速度更快. 有研究表明^[23], 把活性物质 LiMn_2O_4 浸渍到 1M 的酸性物质中, 在不同温度下检测 Mn^{2+} 的浓度, 当温度 $>55^\circ\text{C}$ 时, 检测到的 Mn^{2+} 浓度明显较常温下高.

充电时, 尤其是过充时, 有可能引起活性物质中氧的脱出, 从而破坏材料结构. Gao^[15] 把观测到的 3.3V 放电平台归属于氧缺陷尖晶石结构.

电解液中导电盐 LiPF_6 会发生分解 $\text{LiPF}_6 \rightarrow \text{PF}_5 + \text{LiF}$, 并与电解液中残余微量水发生水解反应 $\text{PF}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HF} + \text{POF}_3$ 产生 HF ^[24~26]. 同时充电时也有可能出现 $2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$, pH=0 时, $\Delta E = 1.23\text{V}$, 而 pH=1 时, $\Delta E = 1.18\text{V}$ ^[27]. 尖晶石相脱锂的电化学位在 4.0~4.2V(相对于 Li/Li^+), 所以电解液中的水会被电解而产生 H^+ . 这样, 由这两种产生的 H^+ 会进入到活性物质当中并取代其中的 Li^+ 从而降低其容量, 此外在酸性介质作用下会加速 Mn^{3+} 歧化过程^[26,28].

在循环过程中立方尖晶石相 LiMn_2O_4 会向结构稳定性较差的四方相 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 转化^[14], 或在活性物质表面上形成 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 四方相^[29]. 在充放电过程中晶粒内电阻增大, 并使得锂离子的插入变得更加困难, 从而使得可逆容量下降, 材料的循环稳定性能降低. Inaba^[13] 利用薄膜电极研究充放电前后材料颗粒变化情况, 发现经过 75 次循环后颗粒尺寸大小由 120~250nm 变为 70nm, 说明在充放电过程中会出现颗粒的细化而使得材料的结晶性能变差, 稳定性降低.

影响容量衰减的机理有各种各样的解释, 而且还在不断地探讨之中. 但影响最大的因素应当是在充放电过程中发生的 Jahn-Teller 畸变效应并由此引起结构的收缩与膨胀. 如果结构中出现缺陷, 在反复收缩膨胀过程中会出现崩溃. 此外活性物质受电解液的侵蚀而造成锰溶解在电解液中, 也是一个较为重要的原因.

5 衰减的抑制办法

5.1 掺杂

掺杂是改性材料的一种常用方法. 通过掺杂, 引入 Cr、Ni、Co、Al、Li、Cu、Fe、Mg^[3,6,19,30~32] 等低价金属元素部分替代 Mn, 减少 Mn^{3+} 的含量, 从而减少 LiMn_2O_4 结构的 Jahn-Teller 畸变效应. 掺入低价金属元素后, 锰的平均氧化态将提高, 即锰的 Mn^{4+} 含量将增加而 Mn^{3+} 将减少, 由于 $\text{Mn}^{4+}(r=0.67\text{\AA})$ 半径较 $\text{Mn}^{3+}(r=0.72\text{\AA})$ ^[18] 小, 结果掺杂后晶胞将发生收缩, Mn-O 键将变短而键强将增大. 此外, 一般掺杂金属的 M-O 键较 Mn-O 键强, 所以掺杂后 Mn-O 的平均键强将提高, 即材料的整体结构稳定性将提高, 从而提高材料的电化学循环稳定性能. 我们通过红外光谱实验^[7,33] 表明掺杂能明显地提高 Mn-O 的平均键强, 两个 Mn-O 吸收峰明显增强. Mn-O 键增强不仅有利于主体骨架的稳定而且还会弱化 Li-O 键, 从而有利于锂离子在尖晶石相中的迁移. 阻抗谱研究^[34] 表明掺杂可降低锂离子在材料中迁移的内电阻 R_{ct} 以及增大锂离子扩散系数^[19], 这有利于锂离子的插入

与脱出, 从而提高材料的质量比容量及改善材料的电化学循环稳定性能. 在富锂尖晶石材料 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 中, 随着充放电过程中锂不断减少, 而多引入的锂可及时补充, 从而可减缓容量的衰减^[35]. 由于 LiCoO_2 充电时结构发生膨胀而放电时发生收缩, 正好与 LiMn_2O_4 相反, 这样掺杂 Co, 可减少材料在充放电过程中的收缩与膨胀程度. 引入 Cu^[32], 可防止过充而造成容量衰减. 当充电电位大于 4.5V 时, 这时是 Cu^{2+} 被氧化为 Cu^{3+} , 而不会发生脱氧而造成结构破坏. 掺杂离子半径与 Mn^{3+} 不应相差太大, 否则容易出现结构的变形或产生相的转变, 材料的电化学性能会更差. 如 B^{3+} 半径只有 0.27Å 较 Mn^{3+} 小得多, 掺 B 材料的电化学性能就很差^[36]. 掺杂虽然能有效提高材料的循环稳定性能, 但由于掺杂会降低 Mn^{3+} 的含量, 从而降低材料的质量比容量. 因此掺杂不易过多. 除了掺入金属离子外, 还可通过掺杂电负性更大的 F 元素以部分替代 O 合成 $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-y}\text{F}_y$ ^[37] 和 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-y}\text{F}_y$ ^[38]. 由于 F 的电负性较 O 大, 因此掺杂 F 可提高主体骨架的稳定性能, 从而改善材料的循环稳定性.

5.2 表面包覆及表面修饰

Amatucci^[39] 对活性材料 LiMn_2O_4 进行表面处理, 即在表面上包覆一层锂硼氧化物 (LBO) 玻璃或乙酰丙酮 (Acetyl-acetone), 以起到隔离活性物质与电解液间的接触但又不影响锂离子的插入. 我们利用溶胶-凝胶法在活性物质表面上包覆上一层厚度为 30nm 的 SiO_2 , 实验表明它能有效地减少锰在电解液中的溶解^[40]. 电化学循环测试表明包覆能提高材料的循环稳定性.

5.3 颗粒尺寸与结晶性能

控制反应温度和反应时间可控制活性物质结晶性能和颗粒大小. 一般反应温度越高, 反应时间越长, 其结晶性能越好, 颗粒尺寸也越大. 研究^[18] 表明材料结晶性能越好, 其电化学性能也越好. 颗粒尺寸越大, 材料比表面积越小, 与电解液的接触面积也将较小, 从而可减少电解液的侵蚀. 但颗粒过大不利于锂离子的深层插入, 会影响材料的质量比容量. Lu^[41] 研究 LiMn_2O_4 颗粒大小对材料电化学性能的影响, 发现颗粒越小材料容量越大, 颗粒尺寸大小约为 20μm 的材料具有最好的电化学性能. 图 2 所示是我们所合成的具有球形颗粒

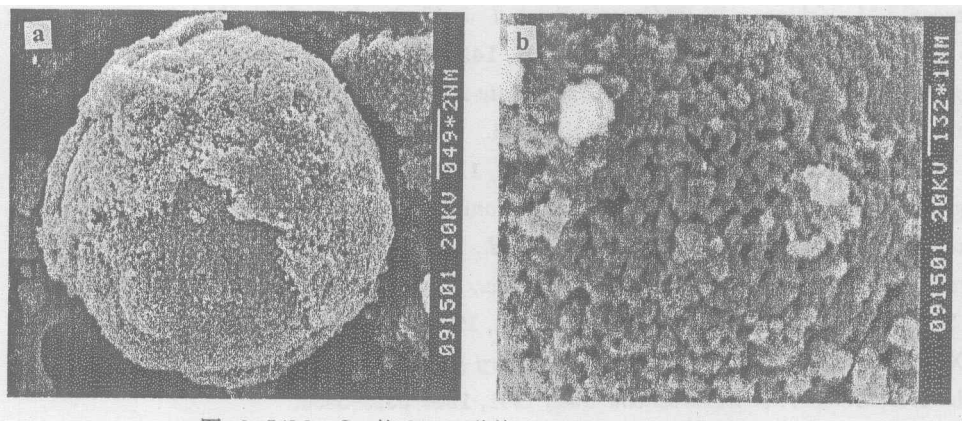


图 2 LiMn_2O_4 的 SEM 形貌, b 是 a 的局部放大图

Fig. 2 SEM micrographs of LiMn_2O_4 ; b is the part magnification of a

的尖晶石相材料 LiMn_2O_4 的 SEM(scanning electron microscopy) 照片^[7]. 从照片中可看出球形颗粒实际上是由许许多多的细小颗粒构成的, 球形颗粒有许多微孔, 这些微孔将有利于锂离子的深层插入, 而细小颗粒构成球形体后, 总的比表面积将减少, 可减少与电解液间

的接触面积. 此外由于颗粒是球形的, 颗粒能比较紧密地堆积在一起, 有利于提高材料的密度从而提高材料的体积比容量.

6 结束语

具有尖晶石结构的 LiMn_2O_4 的最大问题是结构稳定性能差, 容量衰减严重. 有关其衰减机理, 人们提出了种种可能假设, 尽管不是十分成熟, 但已具有很好的理论指导作用. 人们采取各种手段如掺杂、表面包覆、改善制备工艺来提高材料的循环稳定性, 并已取得了可喜的效果. 目前的厂家已在进行尖晶石相材料 LiMn_2O_4 的商业化应用的研究, 这是一个很有前景的工作.

参考文献

- [1] Nagaura T, Ozawa K T. *Prog. Batt. Scol. Cells*, 1990, **9**: 209-217.
- [2] Hunter James C. *J. Solid State Chem.*, 1981, **39**: 142-147.
- [3] Tarascon J M, Wang E, Shokoohi F K, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1991, **138**: 2859-2864.
- [4] Yoshio M, Inoue S, Hykutake M, et al. *J. Power Sources*, 1991, **34**: 147-152.
- [5] Xia Y, Yoshio M. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**: 825-833.
- [6] Hernan L, Morales J, Sanchez L, et al. *Solid State Ionics*, 1999, **118**: 179-185.
- [7] Zheng Z S, et al. 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2001, **16** (6): 1181-1188.
- [8] Barboux P, Manthirm J M, Schokoohi F K. *J. Solid State Chem.*, 1991, **94**: 185-196.
- [9] Qiu X P, Sun X G, Shen W C, et al. *Solid State Ionics*, 1997, **93**: 335-339.
- [10] Myung S T, Chung H T. *J. Power Sources*, 1999, **84**: 32-38.
- [11] Yan H W, Huang X J, Chen L Q. *J. Power Sources*, 1999, **81-82**: 647-650.
- [12] Bates J B, Lubben D, Dudney N J. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142** (9): L149-L151.
- [13] Inaba M, Doi T, Iriyama Y, et al. *J. Power Sources*, 1999, **81-82**: 554-557.
- [14] Tarascon J M, McKinnon W R, Coowar F, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, **141**: 1421-1431.
- [15] Gao Y, Dahn J R. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143** (1): 100-114.
- [16] Yang W S, Liu Q G, Qiu W H, et al. *Solid State Ionics*, 1999, **121**: 79-84.
- [17] Tsumura T, Inagaki M. *ibid.*, 1997, **104**: 35-43.
- [18] Sun Y K, Lee K H, Moon S I, et al. *ibid.*, 1998, **112**: 237-243.
- [19] Song D, Ikuta H, Uchida T, et al. *Solid State Ionics*, 1999, **117**: 151-156.
- [20] Gummow R J, Kock A D, Thackeray M M. *ibid.*, 1994, **69**: 59-67.
- [21] Guymard D, Tarascon J M. *J. Electrochem. Soc.*, 1992, **139**: 937-948.
- [22] Xia Y, Zhou Y, Yoshio M. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**: 2593-2600.
- [23] Hu XH, Yang HX, Ai XP, et al. *Electrochemistry (Chinese)*, 1999, **5** (2): 224-230.
- [24] Aurbach D, Gofer Y. *J. Electrochem. Soc.*, 1991, **138**: 3529-3536.
- [25] Aurbach D, Zaban A, Schlecter A, et al. *ibid.*, 1995, **142**: 2873-2882.
- [26] Blyr A, Sigala C, Amatucci G, et al. *ibid.*, 1998, **145** (1): 194-209.
- [27] Schilling O, Dahn J R. *ibid.*, 1998, **145** (2): 569-582.
- [28] Du Pasquier A, Blyr A, Courjal P. *ibid.*, 1999, **146**: 428-436.
- [29] Thackeray M M, Shao-Horn Y, Kahaian A J. *Electrochem. Solid State Lett.*, 1998, **1**: 7-8.
- [30] Li Guohua, Ikuta H, Vchida T, et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**: 178-182.

- [31] Song M Y, Ahn D S, Kang S G, *et al.* *Solid State Ionics.*, 1998, **111**: 237–242.
- [32] Ein-Eli Y, Howard W F, Jr., *et al.* *J. Electrochem. Soc.*, 1998, **145** (4): 1238–1244.
- [33] Zheng Z S, Tang Z L, Zhang Z T, *et al.* *J. Chinese Ceram. Soc.*, 2001, **29**: 553–558.
- [34] Zheng Z S, Tang Z L, Zhang Z T, *et al.* *J. Inorg. Mat. (Chinese)*, 2002, **17** (5): 999–1003.
- [35] Tarascon J M, Guyomard D. *J. Electrochem. Soc.*, 1991, **138** (10): 2864–2868.
- [36] Lee Jong H, Hong Jin K, Jang Dong H, *et al.* *J. Power Sources*, 2000, **89**: 7–14.
- [37] Palacin M R, Amatucci G G, Anne M, *et al.* *J. Power Sources*, 1999, **81-82**: 627–631.
- [38] Amatucci G G, Pereira N, Zheng T, *et al.* *J. Electrochem. Soc.*, 2001, **148**: A171–A182.
- [39] Amatucci G G, Blyr A, Sigala C, *et al.* *Solid State Ionics*, 1997, **104**: 13–25.
- [40] Zheng Z S, Tang Z L, Zhang Z T, *et al.* *Solid State Ionics*, 2002, **148** (3-4): 317–321.
- [41] Lu C H, Lin S W. *J. Power Sources*, 2001, **97-98**: 458–460.

Review of Cathode Material LiMn_2O_4 for Lithium Ion Batteries

ZHENG Zi-Shan^{1,2}, TANG Zi-Long¹, ZHANG Zhong-Tai¹, SHEN Wan-Ci¹

(1. Department of Materials Sciences and Engineering, State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Department of Chemistry, Zhangzhou Teachers College, Zhangzhou 363000, China)

Abstract: Spinel LiMn_2O_4 has been considered to be the most promising alternative cathode material for the new generation of lithium ion batteries in terms of its low cost, non-toxicity and easy manufacture. However, the capacity fading rapidly upon charge/ discharge cycling, especially at the high working temperature ($>55^\circ\text{C}$), hinders its commercial application. Over the past decade much work has been devoted to the spinel LiMn_2O_4 and its several fading mechanisms have been proposed such as Jahn-Teller distortion, dissolution of Mn^{2+} into electrolyte, electrolyte decomposition and transformation of cubic to unstable tetragonal phase, etc. Its capacity retention could be improved much by doping, surface coating and improving preparation technique. The recent developments in cathode material LiMn_2O_4 have been reviewed in this paper based on the recent results in our research group.

Key words lithium ion batteries; LiMn_2O_4 ; cathode materials; review