2015年3月 March 2015

文章编号:1004-0609(2015)-03-0705-09

# 锂离子电池正极材料 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>的 显微组织与电化学性能



邵 威<sup>1</sup>,刘昌位<sup>1</sup>,郭玉忠<sup>1</sup>,吴 佳<sup>1</sup>,王剑华<sup>2</sup>
(1. 昆明理工大学 材料科学与工程学院,昆明 650093;
2. 昆明理工大学 分析测试中心,昆明 650093)

摘 要:以 $MnO_2$ 和 $LiOH·H_2O$ 为原料,采用固相法分别在750和900 温度下焙烧得到 $Li_2MnO_3$ 正极材料,并 研究 $Li_2MnO_3$ 正极材料晶体缺陷结构和相变对电化学容量的影响。通过 X 射线衍射(XRD)和电子衍射(SAED)进行 晶体结构分析,采用扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)观察了材料形貌,并对材料进行充放电测试和微分容量分 析。结果表明:在750 下合成的 $Li_2MnO_3$ 具有类球形结构,晶体中出现大量的层错;电化学活化后获得的139.3 mA·h/g 放电容量和纳米片状特征与晶体结构中存在较高的层错密度有关;在900 下合成的 $Li_2MnO_3$ 晶体结构完 整,但电化学过程中难于活化,即使100次循环后, $Li_2MnO_3$ 的超晶格结构依然保持完整;在电化学循环过程中, $Li_2MnO_3$ 会由层状结构逐渐向尖晶石结构转变;随着循环次数增加,电池容量主要来自尖晶石的电化学容量,其 余部分来自 $Li_2MnO_3$ 的逐渐活化。

关键词:Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>; 堆垛层错; 超晶格; 电化学性能 中图分类号:TM 912.9, TG 146.14 文献标志码:A

# Microstructure and electrochemical properties of Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> as cathode material for lithium-ion battery

SHAO Wei<sup>1</sup>, LIU Chang-wei<sup>1</sup>, GUO Yu-zhong<sup>1</sup>, WU Jia<sup>1</sup>, WANG Jian-hua<sup>2</sup>

College of Material Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
 Research Center for Analysis and Measure, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** Influence of stacking fault and spinel transformation on the discharge capacity of  $Li_2MnO_3$  cathode materials were studied.  $Li_2MnO_3$  cathode materials were synthesized using  $MnO_2$  and  $LiOH \cdot H_2O$  as raw material by solid state reaction at the temperature of 750 and 900 . Crystal structures of prepared  $Li_2MnO_3$  were studied by X-ray diffraction (XRD) and electron beam diffraction (SAED). The microstructures of materials were observed by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), and electrochemical properties were studied by charge-discharge test and differential capacity analysis. The results show that the  $Li_2MnO_3$  sintered at 750 has sphere structure, which contains lots of stacking fault. The first discharge capacity of materials (139.3 mA·h/g) may be related to nano-plates and high stacking fault density. The sample sintered at 900 has good crystallinity, however, it is difficult to be activated. The superlattice structure of  $Li_2MnO_3$  remains intact even after 100 cycles. Analysis results also suggest that  $Li_2MnO_3$  gradually transforms to spinel during the electrochemical cycling. With increasing number of cycles, most of the increasing capacity is caused by the electrochemical activity of the spinel, and part of which comes from the progressively activation of  $Li_2MnO_3$ .

Key words: Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>; stacking fault; superlattice; electrochemical property

基金项目:国家自然科学基金联合资助项目(U1202272);国家自然科学基金资助项目(51464025)

收稿日期:2014-07-13;修订日期:2014-11-14

通信作者:王剑华,研究员;电话:0871-65115227; E-mail: wjianna@163.com

富锂锰正极材料由于高放电比容量而备受关 注<sup>[1-3]</sup>。Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>作为 x Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>·(1-x)LiMO<sub>2</sub> 重要组成 部分也吸引着研究者的兴趣<sup>[3]</sup>。由于 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 中处于 八面体氧环境的锰原子是 Mn<sup>4+</sup>,在电化学过程中很难 氧化成更高价态,因此,Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>表现为非电化学活 性。通过酸处理<sup>[4]</sup>或提高截止电压<sup>[5-7]</sup>充电后,Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 具有一定的电化学活性,但容量较低。

研究发现一些特殊制备方法获得的纳米 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 可具有很高电化学活性。LIM 等<sup>[8]</sup>通过化学氧化法制 备得到 10 nm 的高活性 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 纳米颗粒,首次充电 容量高达 302 mA·h/g,放电容量为 236 mA·h/g。采用 自燃烧反应得到 20~100 nm 的 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 纳米颗粒,在 30、45、60 下电池放电容量分别为 207、291、323 mA·h/g<sup>[9]</sup>。不同制备温度可以改变 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 的形貌和 颗粒尺寸,从而影响材料电化学性能<sup>[7,10]</sup>,由于低温 制备可以得到纳米颗粒而经常被采用。YU 等<sup>[7]</sup>用固相 法在 400 合成的 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 纳米颗粒的充放电容量也 分别高达 350/250 mA·h/g。普遍被接受的观点是:纳 米颗粒可以缩短 Li<sup>+</sup>脱嵌距离,并且增大材料表面积, 增加与电解液的反应位置,从而使材料具有更高的电 化学活性,表现出较高的充放电容量。

纳米颗粒表现出的高电化学活性不只来源于比表 面积增大和扩散距离缩短,材料中的层错或其他缺陷。 会破坏晶体的周期完整性并引起能量的升高 降低 Li<sup>+</sup> 的扩散能。材料晶体结构缺陷有可能影响其电化学性 能。富锂体系中在 c 轴方向存在堆垛层错早有报道<sup>[11]</sup>。 第一性原理计算表明 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>中 c 轴方向排列顺序不 同形成 C2/m、C2/C 和 P132 结构的能量差异很小,即 可能存在大量堆垛层错<sup>[12]</sup>。有研究观察到低温制备的  $Li_{2}MnO_{3}$  中确实存在大量微观结构缺陷<sup>[9,13]</sup>。 BOULINEAU等<sup>[13]</sup>对Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>中的堆垛层错进行了详 细的实验研究和模拟分析,认为层错密度与 I(110/I(020) 峰值比相关,并且  $2\theta$  在  $20^{\circ} \sim 34^{\circ}$ 的衍射峰会随着层错 的增加而持续宽化。但层错等微观结构缺陷对电化学 性能的影响仍需要大量实验数据的支持。本文作者用 固相法焙烧得到 Li<sub>2</sub>MnO3 材料,分析讨论了电化学性 能与显微组织的关系。

### 1 实验

#### 1.1 材料制备

按照 Li 和 Mn 的摩尔比为 2.1:1,分别称量化学 纯的 MnO<sub>2</sub>和 LiOH·H<sub>2</sub>O,以无水乙醇为分散剂,将原 料在行星球磨机混合 16 h。然后,将混合均匀的物料

分别在 750 和 900 下焙烧 20 h,研磨后过 300 目标 准筛得到 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 正极材料。将在 750 和 900 下焙 烧的样品分别标记为 SS750 和 SS900。

#### 1.2 材料性能表征

采用 X 射线衍射仪(D/max 2200X,日本)对材料 晶体结构进行分析,辐射源为 Cu K<sub>a</sub> 射线(波长为 0.15418 nm),电压 40 kV,电流 20 mA,扫描速度 5 (°)/min,步长 0.02°,扫描范围 10°~80°。使用扫描电 子显微镜(QUANTA200,美国)分析材料的形貌。使用 透射电子显微镜分析(Tecnai G2 TF30,美国)材料的微 观结构和形貌,得到明场像以及电子衍射花样 (SAED)。采用比表面积测试仪(F-Sorb2400,中国)分 析材料的比表面积。采用激光粒度仪(BT-9300S,中 国)分析材料的粒度分布。

#### 1.3 电池组装和测试

将不同温度下焙烧的 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 正极材料、乙炔黑 和聚偏二氟乙烯(PVDF)按照质量比 85:9:6 混合,以 N-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂,搅拌混合成浆,均匀 涂覆于铝箔上,在100 干燥 12 h 得到正极片,裁成 d13 mm 的正极与锂箔负极、Celgard2300 型聚丙烯膜 隔膜、电解液(1 mol/L LiPF<sub>6</sub>; V(EC):V(EDC):V(DMC)= 1:1:1)在氩气保护的手套箱中组装成 CR2025 型扣式电 池。组装好的电池静置超过 10 h 达到电池材料与电解 液的充分浸润,然后在 30 下进行测试。采用蓝电测 试仪(CT2001A,武汉金诺电子)测试电池的电化学性 能,电压窗口为 2.0~4.7 V。

# 2 结果与讨论

#### 2.1 晶体结构分析

图 1 所示给出样品 SS750 和 SS900 的 XRD 谱以 及 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 的标准谱图。从图 1 中可以看出,SS750 与 SS900 的 XRD 谱中的峰与 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>标准谱图基本 上一致,都可以用 C2/m 空间群标定。从图 1(b)可以 看出两者差别 SS900 的衍射谱上很容易辨别出(020)、 (110)、( $\overline{1}$ 11)、(021)峰,多数研究者认为这些峰是由 于过渡金属层中 Li<sup>+</sup>和 Mn<sup>4+</sup>有序排列形成的超晶格 峰,也被看作是 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 的特征峰<sup>[13-15]</sup>。在图 1 中可 以看到在 SS750 谱线上这些峰演变成一个大峰,即在 750 煅烧所得样品没有得到 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 完整晶体。 BOULINEAU 等<sup>[13]</sup>认为这组衍射峰宽化是由材料中 的层错缺陷造成的。对比文献[13]中模拟结果可知,

707

样品 SS750 的层错密度超过 50%, 而 SS900 的晶体结构完整, 层错密度低于 10%。

堆垛层错影响原子排列的有序性,尤其是过渡金 属层中 Li<sup>+</sup>和 Mn<sup>4+</sup>离子排布的有序性。具有层错的晶 体存在特殊的衍射效应,这不仅表现为 X 射线衍射谱 中部分衍射线显著变宽或产生位移,在单晶衍射花样 中也有表现。图 2 所示为在透射电镜下采集的[110]晶 向的电子衍射花样。图 2(a)~(c)所示为从 SS750 不同 颗粒上得到的选区电子衍射(SAED)斑点,原本规整的 斑点延长扩散成了线状,以至于很难分辨出斑点。而 研究表明 SS900 的衍射斑点总是非常规整,如图 2(d) 所示,没有发现斑点延长扩散成为线状的现象。



#### 图1 样品 SS750 和 SS900 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of samples SS750 and SS900 (a) and enlarged view (b)



图 2 样品 SS750 与 SS900 的选区电子衍射 Fig. 2 SAED patterns of SS750 (a)-(c) and SS900 (d)

BOULINEAU 等<sup>[13]</sup>的研究表明随着层错数量增加,衍 射斑点由清晰的圆点逐渐扩散连成线,这种现象在 [110]方向的电子衍射尤为明显。X 射线衍射和电子衍 射结果表明在 750 焙烧的 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 中存在大量堆垛 层错,原子排列无序,材料的超晶格结构不完整。

#### 2.2 材料形貌观察

图3所示为样品SS750与SS900在扫描电镜(SEM) 下看到的颗粒形貌。从图 3(a)中可以看出,样品 SS750 为团聚规则、大小均一的类球形颗粒。由图 3(b)可知, 这种类球形结构其实是由许多一次颗粒组合而成的二 次颗粒。从图 3(c)和(d)中观察到的 SS900 样品结晶完 整,颗粒菱角分明。采用透射电镜能更好地观察两者 微观结构之间的差别。在透射电镜下看到的 SS750 样 品为纳米片状结构(见图 4),片层的厚度方向是(001) 晶面,这是经过超声波分散后的一次晶特征,结果表 明,得到的类球形结构是由这些纳米片堆积组装的。 由于透射电镜不能穿透 SS900 的大晶粒,在透射电镜

表1 样品 SS750 和 SS900 的物理参数

下只观察了小颗粒,其形态也是结晶完整的晶粒。

样品 SS750 和 SS900 的物理参数如表 1 所列,激 光粒度分析 SS750 样品颗粒尺寸分布在 23~125 μm 范 围内,其 $D_{50}$ 为43.58  $\mu$ m。该样品的类球形结构加之 合理的粒度分布使其振实密度高达 1.78 g/ cm<sup>3</sup> SS900 虽然具有良好的结晶,平均粒径 D<sub>50</sub>为 33.01 μm,其 振实密度仅为 0.99 g/cm3。从表 1 还可以看出, SS750 样品的比表面积较高,达到0.859 m<sup>2</sup>/g,而SS900 样 品的比表面积仅为 0.387 m<sup>2</sup>/g。

#### 2.3 电化学循环测试

图 5 所示为样品 SS750 与 SS900 的首次充放电曲 线和循环图。从图 5(a)和(c)可以看出, SS750 和 SS900 都出现了典型的 4.5V 电压平台, 这是 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 的电 化学活化过程对应的是 Li<sub>2</sub>O 的脱出。从图 5 中还可以 看出, SS750的活化容量比 SS900的大很多, SS750 和 SS900 的首次充放电容量分别为 203.9/139.3 mA·h/g 和 42.7/10.9 mA·h/g。

Table 1 Physical parameters of samples SS/30 and SS900							
Sample	$D_{10}/\mu m$	$D_{50}/\mu\mathrm{m}$	$D_{90}/\mu\mathrm{m}$	Specific surface area/ $(m^2 \cdot g^{-1})$	Tap density/(g·cm <sup><math>-3</math></sup> )		
SS750	15.90	43.58	71.49	0.859	1.78		
SS900	2.63	33.01	73.88	0.387	0.99		



图 3 样品 SS750 和 SS900 的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of SS750 ((a),(b)) and SS900 ((c), (d))



#### 图 4 样品 SS750 和 SS900 的 TEM 像

Fig. 4 TEM images of samples SS750 (a) and SS900 (b)





Fig. 5 First charge-discharge ((a), (c)) and cycle ((b), (d)) curves of samples SS750 ((a), (b)) and SS900 ((c), (d))

由 XRD 分析和电镜观察可知,SS900 结晶完整而 且一次颗粒粒径较大,颗粒内部锂离子的运输距离长, 不易进行脱嵌。因此,电化学反应只能在材料颗粒表 面进行,使得材料容量很低。将 SS900 在(2.0~4.7 V, 0.2*C*)条件下循环 100 次之后的电池在手套箱中拆开, 刮下的正极材料用丙酮溶液多次清洗后在透射电镜下 可以看到(见图 6(a)和(b)),循环 100 次之后,颗粒结 晶形态没有明显的变化。图 6(c)和(d)所示为电池循环 100 次后 SS900 的选区电子衍射图, Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 中由过 渡金属层 Li<sup>+</sup>/Mn<sup>4+</sup>有序排列而特有的超晶格衍射斑点 依然清晰,表明电池正极颗粒状的 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 并没有被 活化,因此电池表现出来的容量很低。这再次证明 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 活化并不容易。SS750 的活化容量比 SS900 的大很多,这应该与其结构特点有关。由于材料是在 较低温度下焙烧所得,从微观结构分析的结果可知, 材料中具有较多的面缺陷,材料中的层错等缺陷会破 坏晶体的完整性,促进 Li<sup>+</sup>的扩散。同时,SS750 形貌 上表现为纳米片形成的类球形结构,纳米片状结构缩 短了 Li<sup>+</sup>离子扩散距离,使得 Li<sup>+</sup>离子的脱嵌更加容易。 因此,具有缺陷结构的 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 更加容易被活化。

从图 5(b)和(d)中可以看出,在多次循环过程中(70 次循环),SS750和 SS900的放电容量随着循环次数增 加而缓慢增加。容量的上升可能与材料的内部结构变 化有关,随着循环次数的增加晶体结构发生变化,更 有利于 Li<sup>+</sup>离子的嵌入和脱出。KIM 等<sup>[16]</sup>认为容量的 上升是因为材料结构中的堆垛层错逐渐移出。YU 等<sup>[17]</sup> 认为容量的上升是因为 Mn 发生的持续氧化还原反 应,而当提高充电截止电压时,容量上升的现象会减 弱甚至消失。 为了探究 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 容量上升与结构转变或者相变 的关系,对循环过程中的充放电曲线进行了微分容量 曲线分析,分析氧化还原电位的变化。图 7 所示为 SS750 不同循环周次下的微分容量曲线。4.5 V 时,对 应的反应是 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 的电化学活化,伴随着锂的脱出 和氧流失,一般认为这个反应在首次充电过程发生, 从图 7(b)可以看到,第二次充电仍然在 4.5 V 附近有 明显的氧化峰,表明不仅在首次充放电过程中,而且 在第二次充电过程中仍然有 Li<sub>2</sub>O 的脱出。但在第三次 充电过程中,SS750 的活化已经结束,说明逐步活化 过程不是该样品容量逐渐增加的原因。

出现在 3.9 V/4.2 V 的氧化还原对来自  $Li_2MnO_3$  活 化后的脱锂/嵌锂过程<sup>[18]</sup>,在整个循环过程一直是容量 贡献的主体。对比不同循环的 dQ/dV 曲线可以看到, 随着循环次数的增加,充电时在 3.2 V 附近,放电时 在 2.8 V 附近出现的氧化还原对越来越强。根据文献 [17–18],研究认为这对氧化还原峰来自尖晶石  $LiMn_2O_4$ 的脱锂/嵌锂过程,表明在循环过程中岩盐结 构  $Li_2MnO_3$ 会转变为尖晶石结构的  $LiMn_2O_4$ ,而且相 变是随着循环次数的增加而逐渐发生的。而这些相变 而来的  $LiMn_2O_4$ 在充放电过程中也同样有容量产生。



图 6 样品 SS900 循环 100 次后的 TEM 像和电子衍射花样 Fig. 6 TEM images ((a), (b)) and SAED patterns ((c), (d)) of SS900 after 100 cycles

从图 7 来看, 取 3.5~4.8 V 电位区间的容量作为 3.9 V/4.2 V 氧化还原对所带来的容量, 3.5~4.8 V 电位 区间则对应尖晶石相。表 2 所列为 SS750 的放电容量 随循环的变化和尖晶石 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 对容量贡献所占比 例。从表 2 数据可以看出,从第 5 次到第 45 次循环过 程中,活化的 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>容量从 59.3 mA·h/g 增加到 67.5 mA·h/g,增加了 13.8%,又在 70 次循环过程中降到 59.8 mA·h/g。从整体上来看,虽然显示出逐步活化, 相对于总容量由 118.6 mA·h/g 增加到 169.2 mA·h/g, 3.9 V/4.2 V氧化还原对所带来的容量增加很平稳。然 而,随着循环次数的增加,Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 持续发生相变转 化为 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,从表 2 中可以看出,其带来的容量从

表2 样品 SS750 中 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>和 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>的容量

Table 2	Partial capacity of LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> and Li <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub> in sample SS750							
Cycle	Capacity from LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /	Capacity of activated $Li_2MnO_3/$	Total discharge Capacity/	Ratio of capacity from				
	$(\mathbf{m}\mathbf{A}\cdot\mathbf{h}\cdot\mathbf{g}^{-1})$	$(\mathbf{m}\mathbf{A}\cdot\mathbf{h}\cdot\mathbf{g}^{-1})$	$(mA \cdot h \cdot g^{-1})$	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /%				
5	59.3	59.3	118.6	50				
15	66.6	65.8	132.4	51.3				
25	80.1	67.6	147.7	54.2				
35	88.4	67.2	155.6	54.3				
45	98.7	67.5	166.2	59.4				
55	103.9	64.5	168.4	62.6				
65	105.7	60.3	166	63.8				
70	109.4	59.8	169.2	64.7				



图 7 电压为 2~4.7 V 时样品 SS750 不同循环下的容量微分曲线图

**Fig. 7** Differential capacity curves of sample SS750 cycled in voltage range from 2.0 to 4.7 V: (a) First cycle; (b) Second cycle; (c) Fifth cycle; (d) Seventh cycle

第 5 次循环的 59.3 mA·h/g 到第 70 次循环的 109.4 mA·h/g, 增大约 2 倍, 它的贡献占总容量的比例一直 上升。由此看来, 尖晶石带来的电化学活性是 SS750 电池容量随着循环次数增加而增大的主要原因。

## 3 结论

 1) 采用固相法制备 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 材料,在高温(900)
 焙烧得到的材料结晶性好、晶格完整,而在 750 下, 合成的样品中存在大量层错。

2) 采用固相法在 750 焙烧得到的 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 具 有较高的振实密度(1.78 g/cm<sup>3</sup>),有利于提高电池的能 量密度。高振实密度来自于类球形结构以及合理的粒 径分布。

3) 在 750 下焙烧所得的 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 经电化学活 化 后 获 得 较 高 容 量 , 首 次 充 放 电 容 量 分 别 为 203.9/139.3 mA·h/g,在 70 次循环后容量保持为 169.2 mA·h/g。在该制备条件下获得最佳的电化学性能来源 于材料的纳米片状特征,也和 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 结构中存在较 多的层错有关,这种结构有助于锂离子的快速嵌入脱 出。

4) 层状 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 在电化学循环过程中会逐渐转 变为尖晶石结构,随着循环次数增加,电池容量主要 来自尖晶石的电化学脱嵌锂。

#### REFERENCES

 赵煜娟, 冯海兰, 赵春松, 孙召琴. 锂离子电池富锂正极材料 xLi<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>·(1-x)LiMO<sub>2</sub>(M=Co, Fe, Ni<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>...)的研究进展[J]. 无机材料学报, 2011, 26(7): 673-679.
 ZHAO Yu-juan, FENG Hai-lan, ZHAO Chun-song, SUN

Zhao-qin. Progress of research on the Li-rich cathode materials  $xLi_2MnO_3$ ·(1-x)LiMO<sub>2</sub> (M=Co, Fe, Ni<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>...) for Li-ion batteries[J]. Journal of Inorganic Materials, 2011, 26(7): 673–679.

- [2] 杜 柯,胡国荣. 锂离子电池正极材料富锂锰基固溶体的研究进展[J]. 科学通报, 2012, 57(10): 794-804.
   DU Ke, HU Guo-rong. Review of manganese-based solid solution xLi[Li<sub>1/3</sub>Mn<sub>2/3</sub>]O<sub>2</sub>·(1-x)LiMO<sub>2</sub>[J]. Chinese Science Bulletin, 2012, 57(10): 794-804.
- [3] THACKERAY M M, KANG S H, JOHNSON C S, VANGHEY J T, BENEDEK R, HACKNEY S A. Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-stabilized LiMO<sub>2</sub>(M=Mn, Ni, Co) electrodes for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry, 2007, 17(30): 3112–3125.
- [4] ROSSOUW M H, LILES D C, THACKERAY M M. Alpha

manganese dioxide for lithium batteries: A structural and electrochemical study[J]. Materials Research Bulletin, 1992, 27(2): 221–230.

- [5] ROSSOUW M H, THACHERAY M M. Lithium manganese oxides from Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> for rechargeable lithium battery applications[J]. Materials Research Bulletin, 1991, 26(6): 463–473.
- [6] ROBERTSON A D, BRUCE P G. Mechanism of Electrochemical Activity in Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>[J]. Chemistry of Materials, 2003, 15(10): 1984–1992.
- [7] YU D W G, YANAGIDA K, KATO Y, NAKAMURA H. Electrochemical Activities in Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2009, 156(6): A417–A424.
- [8] LIM J, MOON J, GIM J, KIM S, KIM K, SONG J J, KANG J W, IM W B, KIM J. Fully activated Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> nanoparticles by oxidation reaction[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(23): 11772–11777.
- [9] AMALRAJ S F, SHARON D, TALIANKER M, JULIEN C M, BURLAKA L, LAVI R, ZHECHEVA E, MARKOVSKY B, ZINIGRAD E, KOVACHEVA D, STOYANOVA R, AURBACH D. Study of the nanosized Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>: Electrochemical behavior, structure, magnetic properties, and vibrational modes[J]. Electrochimica Acta, 2013, 97: 259–270.
- [10] PARK S H, SATO Y, KIM J K, LEE Y S. Powder property and electrochemical characterization of Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> material[J]. Materials Chemistry and Physics, 2007, 102: 225–230.
- [11] MENG Y S, CEDER G, GREY C P, YOON W S, JIANG M, BREGER J, HORN Y S. Cation ordering in layered O3 Li[Ni<sub>x</sub>Li<sub>1/3-2x-3</sub>Mn<sub>2/3-x/3</sub>]O<sub>2</sub> (0 x 1/2) compounds[J]. Chemistry of Materials, 2005, 17: 2386–2394.
- [12] KOYAMA Y, TANAKA I, NAGAO M, KANNO R. Firstprinciples study on lithium removal from Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>[J]. Journal of Power Sources, 2009, 189: 798–801.
- [13] BOULINEAU A, CROGUENNEC L, DELMAS C, WEILL F. Structure of Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> with different degrees of defects[J]. Solid State Ionics, 2010, 180: 1652–1659.
- [14] 朱伟雄,李新海,王志兴,郭华军. 锂离子电池富锂材料 Li[Li<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.6</sub>]O<sub>2</sub>的制备及掺杂改性[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(4): 1047-1052.
  ZHU Wei-xiong, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun. Synthesis and modification of Li-rich cathode Li[Li<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.6</sub>]O<sub>2</sub> for Li-ion batteries[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(4): 1047-1052.
- [15] 杜 柯,黄 霞,胡国荣,彭忠东.高容量正极材料
   Li[Li<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.6</sub>]O<sub>2</sub>的合成及电化学性能[J].中国有色金属学
   报, 2012, 22(4): 1201-1208.
   DU Ke, HUANG Xia, HU Guo-rong, PENG Zhong-dong.

Synthesis and electrochemical properties of  $Li[Li_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}]O_2$  as high capacity cathode material[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(4): 1201–1208.

- [17] YU L Y, QIU W H, LIAN F, HUANG J Y, KANG X L. Understanding the phenomenon of increasing capacity of layered

 $0.65 Li [Li_{1/3} Mn_{2/3}] O_2 \cdot 0.35 Li (Ni_{1/3} Co_{1/3} Mn_{1/3}) O_2 [J]. \quad Journal \quad of $$ Alloys and Compounds, 2009, 471: 317–321. $$$ 

[18] JOHNSON C S, CHRISTINA N L, LEFIEF C, VAUGHEY J T, THACHERAY M M. Synthesis, characterization and electrochemistry of lithium battery electrodes: xLi<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>·(1x)LiMn<sub>0.333</sub>Ni<sub>0.333</sub>Co<sub>0.333</sub>O<sub>2</sub>(0 x 0.7)[J]. Chemistry of Materials, 2008, 20: 6095–6106.

(编辑 王 超)