·综述·

文章编号：1001-5493(2024)03-0210-17 DOI: 10.16026/j.cnki.iea.2024030210

高倍率$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$正极材料的制备和改性研究进展*

王瑞涵，刘蓓蓓，卢勇，严振华，陈军**

(南开大学化学学院，特种化学电源全国重点实验室，先进能源材料化学教育部重点实验室，新能源转化与存储交叉科学中心，天津 300071)

摘 要：尖晶石$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ (LNMO)具有电压平台高(4.7 V)、可逆比容量高(约140 mAh·g^{-1})、热稳定性好、成本低、环境友好等优点，是未来最有应用前景的高电压正极材料之一。与传统正极材料氧化锂钴($LiCoO_2$)和磷酸铁锂($LiFePO_4$)相比，LNMO可以提供分别比其高20%和30%的能量密度。然而，不同的微纳结构和组成展现出的电化学性能差异巨大，且由于电解液中有机碳酸酯溶剂的氧化和六氟磷酸锂($LiPF_6$)的分解，LNMO基锂离子电池在高温和含水环境下的循环稳定性和热稳定性较差。因此，有必要系统全面地总结LNMO正极的结构特点、制备方法、材料和电解液改性进展。文章首先详细讨论了LNMO正极的结构以及电子传输特性，然后着重介绍了近年来在提高LNMO基电池循环稳定性和倍率性能方面的新进展，特别是高温下的倍率性能和循环稳定性提升策略，包括材料合成、材料改性(元素掺杂、表面包覆和形貌调控等)、电解液设计3个方面，最后对LNMO正极材料未来的研究方向进行了展望。

关键词：锂离子电池，正极材料，$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$，倍率性能，循环稳定性

中图分类号：O646 **文献标志码：**A

1 前 言

20世纪90年代，日本索尼公司将锂离子电池商业化并用于移动设备上。此后，全世界更加关注对锂离子电池的开发应用，以满足人们对电子产品日益增长的需求。随着锂离子电池能量密度、循环寿命、安全性的不断提升，锂离子电池作为动力电池大量应用于电动汽车、便携电子设备等，并在大规模储能领域不断发展，以应对全球能源短缺与环境污染问题[1]。在我国提出“双碳”目标的背景下，锂离子电池技术得到了进一步的关注和发展。锂离子电池主要由正极、负极、隔膜、电解液及集流体等组成[2]。其中，对锂离子电池容量以及倍率性能起主要限定性作用的是正极材料，其成本约占整个电池成本的40%[3]。在锂离子电池发展过程中，多种正极材料被研发出来，如最早商用并应用于移动电子产品上的钴酸锂($LiCoO_2$)[4]，大量应用于电动汽车上的橄榄石型磷酸铁锂($LiFePO_4$)[5]、三元层状氧化物[6]、尖晶石型锰酸锂($LiMn_2O_4$)[7]等。其中，由$LiMn_2O_4$掺杂Ni^{2+}而得的尖晶石$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ (LNMO)因具有4.7 V左右的高工作电压和147 mAh·g^{-1}的高理论比容量，不含贵重金属元素，成本低，热稳定性好，电导率和离子电导率高，能量密度高于传统正极材料等特点[8-10]，有望成为下一代锂电

* 收稿日期：2023-10-25
基金项目：国家自然基金(基金号 22121005, 22020102002, 21835004, 52101226).
作者简介：王瑞涵(2000—)，硕士研究生.
** 通信联系人：陈军，E-mail: chenabc@nankai.edu.cn
引用本文：王瑞涵, 刘蓓蓓, 卢勇, 严振华, 陈军. 高倍率$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$正极材料的制备和改性研究进展[J]. 离子交换与吸附, 2024, 40(3): 210-226.
Citation: WANG Rui-han, LIU Bei-bei, LU Yong, YAN Zhen-hua, CHEN Jun. The Preparation and Modification of $LiNi_{0.5}MN_{1.5}O_4$ Cathode Materials with High Rate Capacity Performance[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2024, 40(3): 210-226.

正极材料，如图1所示。但LNMO在充放电过程中，Mn^{3+}的歧化反应会导致Mn^{2+}溶出以及高电压环境下碳酸酯基电解液的氧化和$LiPF_6$的分解，使得LNMO基锂离子电池的倍率性能与循环性能下降。LNMO电池倍率性能改性方法如图2所示，目前研究人员在元素掺杂、表面包覆、材料形貌调控以及电解液改性上已进行了大量研究。

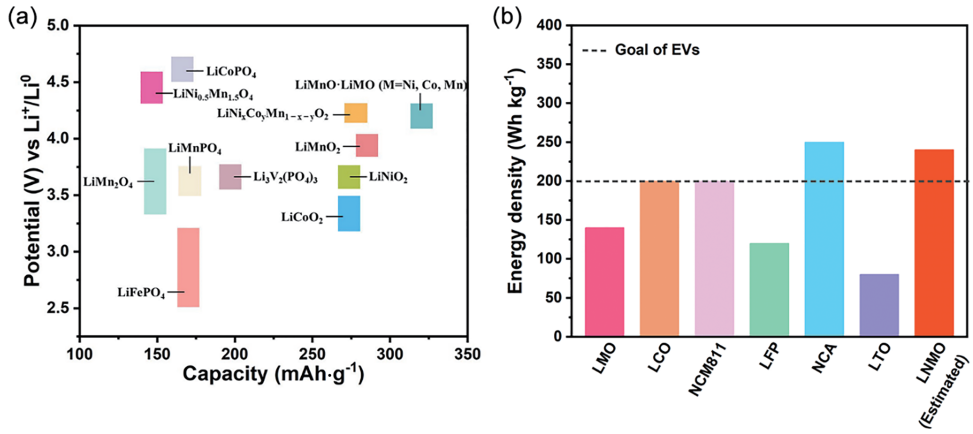


图1 (a) 锂离子电池正极材料的电压容量图; (b) 不同正极材料电池的能量密度 (以石墨为负极).

Figure 1 (a) Voltage capacity diagram of lithium-ion battery cathode material; (b) Energy density of batteries with different positive electrode materials (using graphite as the negative electrode).



图2 LNMO电池倍率性能改性方法.

Figure 2 Method for modifying the rate performance of LNMO batteries.

本文系统综述了尖晶石型镍锰酸锂正极材料$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$的结构与性能，以及近年来关于提升其性能的研究，主要围绕合成镍锰酸锂的常用方法以及掺杂、包覆、形貌调控、电解液改性等常用改性手段论述了尖晶石型镍锰酸锂在倍率性能和循环性能上的改性进展。最后，讨论了现有镍锰酸锂的合成与改性方法在成本、环境以及性能提升方面的不足和未来发展方向，介绍了尖晶石型镍锰酸锂正极材料的应用前景。

2 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$的结构与性能

$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$的晶体结构在许多文献中均有报道[11]。根据过渡金属离子占据位置的不同，尖晶石$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$分为$Fd\bar{3}m$无序相与$P4_332$有序相2种，空间结构如图3(a)、图3(b)所示。$Fd\bar{3}m$无序相为面心立方的尖晶石结构，Ni^{2+}、Mn^{4+}/Mn^{3+}随机占据尖晶石的16d位置，Li^+、O^{2-}分别占据8a和32e位置，如图3(a)所示。与之对照，$P4_332$有序相为简单立方结构，其中Ni^{2+}、Mn^{4+}、Li^+分别占据4b、12d、8c位置，O^{2-}占据8c和24e位置，如图3(b)所示。不同的烧结温度下可以得到$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$的不同相：在700 ℃左右的烧结温度下，可以形成Mn^{4+}和Ni^{2+}高度有序的$P4_332$相；在较高的烧结温度(≥800 ℃)下，晶格氧流失，部分Mn^{4+}被还原为Mn^{3+}，过渡金属离子无序度增加，形成$Fd\bar{3}m$相[12]。根据机理研究，对于无序相$Li_xNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$，当$x<0.5$时，发生$Ni_{0.25}Mn_{0.75}O_2$(岩盐相)↔$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$两相反应(对应Ni^{4+}/Ni^{3+}氧化还原电对)；当$0.5<x<1$时，发生Ni^{2+}/Ni^{3+}氧化还原电对对应的固溶反应。与无序相相比，有序相$Li_xNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$在$0<x<1$的范围内仅经历两相反应，即$Ni_{0.5}Mn_{1.5}O_4/Li_{0.5}Ni_{0.5}Mn_{1.5}O_4$和$Li_{0.5}Ni_{0.5}Mn_{1.5}O_4/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$之间的相演化。发生固溶反应时，

LNMO 的晶格由于锂的脱嵌而变化；而发生两相反应时会形成新相，其引起的成核和生长以及晶界运动会限制锂化和脱锂的动力学。因此，无序 LNMO 表现出比有序 LNMO 更好的倍率性能和结构可逆性[13]。无序 LNMO 由高温烧结，晶格氧易流失，使得 Mn^{4+} 被还原为 Mn^{3+}，存在 4.7 V (Ni^{2+}/Ni^{3+}，Ni^{3+}/Ni^{4+}) 和 4.0 V (Mn^{3+}/Mn^{4+}) 的 2 个稳定电压平台。有序 LNMO 烧结温度低，无晶格氧流失，Mn^{4+} 未被还原为 Mn^{3+}，因此仅有 1 个 4.7 V (Ni^{2+}/Ni^{3+}，Ni^{3+}/Ni^{4+}) 的稳定电压平台[14]，释放出更高的容量，它们的充放电曲线及电压平台如图 3(d) 所示。

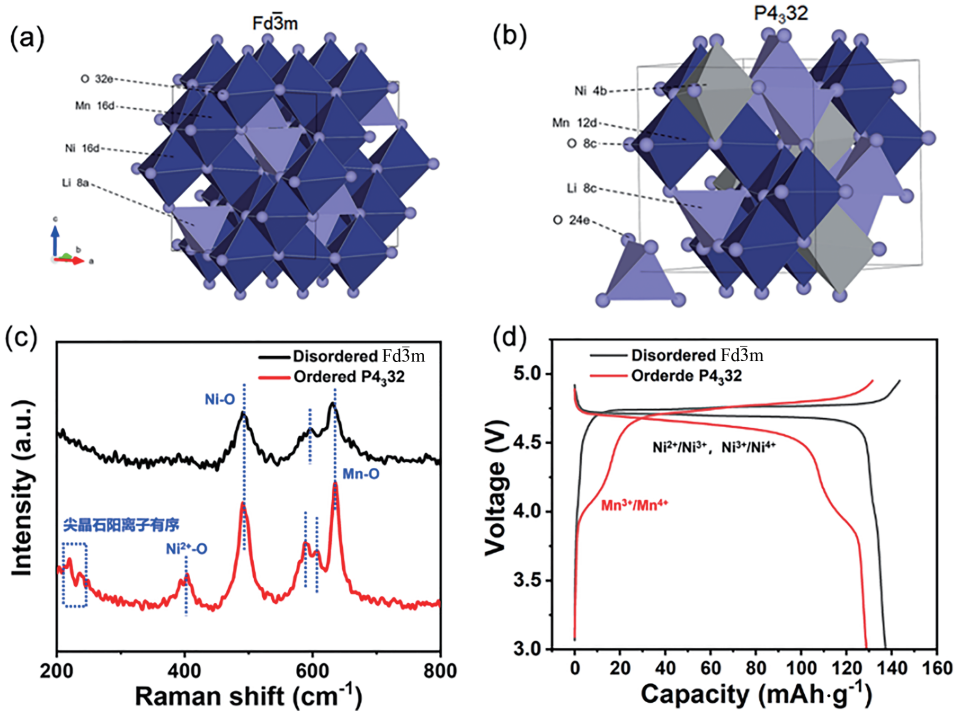


图 3　(a) Fd3̄m 无序相空间结构示意图; (b) $P4_332$ 有序相空间结构示意图;(c) 有序相和无序相 LNMO 材料的拉曼光谱图; (d) 有序相和无序相 LNMO 材料的充放电曲线.

Figure 3　(a) Schematic diagram of the disordered phase space structure of Fd3̄m; (b) Schematic diagram of ordered phase space structure of $P4_332$; (c) Raman spectra of ordered and disordered LNMO materials; (d) Charge discharge curves of ordered and disordered phase LNMO materials.

3　$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 的制备方法

由上述结构基础可知，$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 的电化学性能受其合成方法和合成条件的影响。LNMO 的合成方法主要包括固相合成和液相合成，不同合成方法制备的材料的结构、形态和尺寸也不同。本节介绍了 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 的主要合成方法，并在表 1 中总结了每种合成方法的合成过程和优缺点。

3.1　高温固相法

高温固相法成本最低、方法简单，是合成无机正极材料最常用的方法之一。2016 年，Wang 等[15]采用改良的高温固相法，以 NiO、Mn_3O_4 和 Li_2CO_3 为原料合成了 LNMO 正极材料。该法制备的 LMNO 正极材料在 10C 倍率下的放电比容量为 122.9 $mAh·g^{-1}$，在 1C 倍率下循环 100 次后的容量保持率为 97.4%，远高于传统固相法制备的正极材料 (分别为 103.3 $mAh·g^{-1}$ 和 89.0%)。2016 年，Gao 等[16]采用两步烧结的高温固相法，以 $LiOH·H_2O$、$Ni(CH_3COO)_2·4H_2O$ 和 $Mn(CH_3COO)_2·4H_2O$ 为原料，分别在 N_2 和空气中烧结，改变了 Ni 与 Mn 的反应过程，得到结晶度高、杂质少、电化学性能优异的高纯立方尖晶石 LMNO 材料 (Fd3̄m)，其合成过程及电化学性能如图 4 所示。该研究通过优化的固相法，成功调节了样品中 Mn^{3+} 和 C 的含量，优化了样品的电化学性能。优化后的样品在 0.1C 倍率下，首圈放电比容量为 138 $mAh·g^{-1}$，100 次循环后的放电比容量为 133.9 $mAh·g^{-1}$；在 5C 倍率

表1 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$正极材料的合成方法.

Table 1 Synthesis methods of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathode materials.

合成方法	合成过程	优点	缺点	参考文献
高温固相法	金属盐研磨混合 高温烧结	方法简便,成本最低	产物易结块,能耗高	[15]
溶胶-凝胶法	可溶性盐溶胶化; 高温烧结	分子水平均匀混合	操作复杂,原料成本高, 有机溶剂环境不友好	[17]
共沉淀法	可溶性盐共沉淀 添加Li盐球磨 高温烧结	尺寸易调控,合成产物均匀	沉淀剂量过多会导致产物团聚	[19]
熔融盐法	低熔点溶剂合成	无须研磨处理, 产物纯度较高	使用大量低熔点溶剂, 反应后需多次洗涤	[22]
静电纺丝法	金属盐高分子纤维 高温烧结	可合成复杂1D纳米材料, 可控制材料形貌	方法复杂,多用于制备纳米纤维	[24]
辅助燃烧法	以燃料辅助加热	反应时间短,能量效率高	需调控燃料/锂的比例,重复性欠佳	[25]

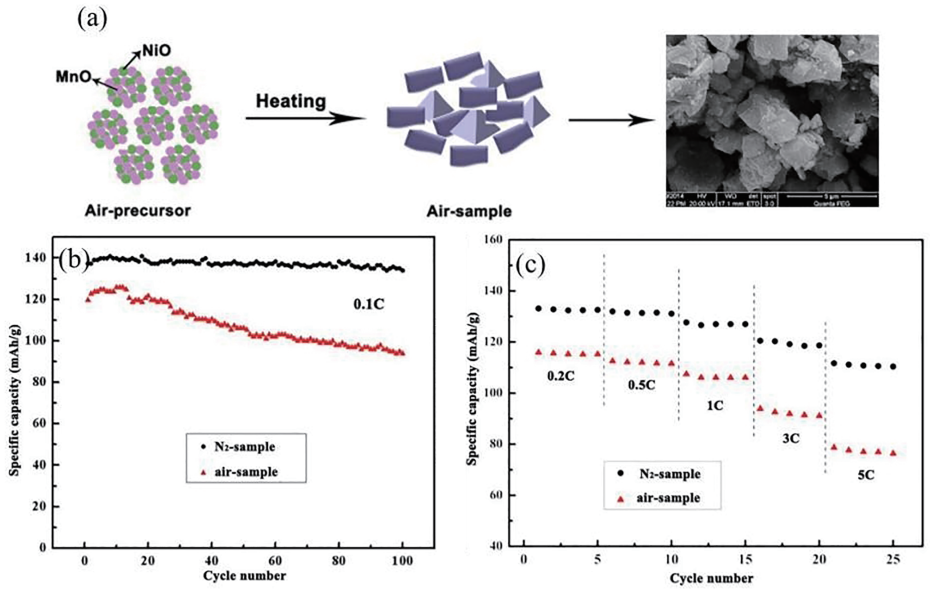


图4 (a) 固相法合成路线图; (b) LNMO半电池的循环性能; (c) LNMO半电池的倍率性能[16].

Figure 4 (a) Solid phase synthesis roadmap; (b) The cycling performance of LNMO half cells; (c) The rate performance of LNMO half cells[16].

下，放电比容量可达111.3 mAh·g^{-1}。此外，该正极材料在55 ℃下的放电比容量可达124 mAh·g^{-1}，100次循环后容量保持率为96.1%。通过机理研究，N_2中烧结的样品16d位上的锰离子和碳含量较多，抑制了锰的溶解，使其具有更高的比容量、更好的循环性能和倍率性能。

3.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法将可溶性的镍盐、锰盐、锂盐制备成溶胶后，经过凝胶固定、高温分解烧结合成目标材料。该方法对于合成在空气中具有高温稳定性的$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$材料非常适用，其中可溶性的原料可实现分子水平上的混合，达到原料混合的最理想状态。但是，溶胶-凝胶法制备$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$的过程中，存在操作复杂、原料试剂价格昂贵、使用过多有机溶剂而对环境不友好的问题。2016年，Fang等[17]采用溶胶-凝胶法合成了无序相的紧密堆积亚微米级多面体$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$材料。经过电化学性能测试，该$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$材料在25 ℃时经过1000次循环后的容量保持率为86%，在55 ℃时的容量保持率为75% (1C倍率)；在10C的高倍率下，放电比容量仍能达到95 mAh·g^{-1}。2014年，Wen

等[18]以间苯二酚甲醛树脂为螯合剂，通过一步溶胶-凝胶法和高温烧结制得了 $Fd\bar{3}m$ 无序相的 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 材料，合成过程及电化学性能如图 5 所示。电化学性能测试表明，在空气中、850 ℃下烧结的样品的电化学性能最好，在 0.1C 倍率和 10C 倍率下的放电比容量分别为 141 mAh·g^{-1} 和 110 mAh·g^{-1}，在 1C 倍率下经过 200 次循环后容量保持率为 89%。与之相比，在 O_2 气氛中、850 ℃条件下烧结的 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 样品 ($P4_332$ 相) 显示出有限的倍率性能 (10C 倍率下放电比容量为 45 mAh·g^{-1}) 和较差的导电性。

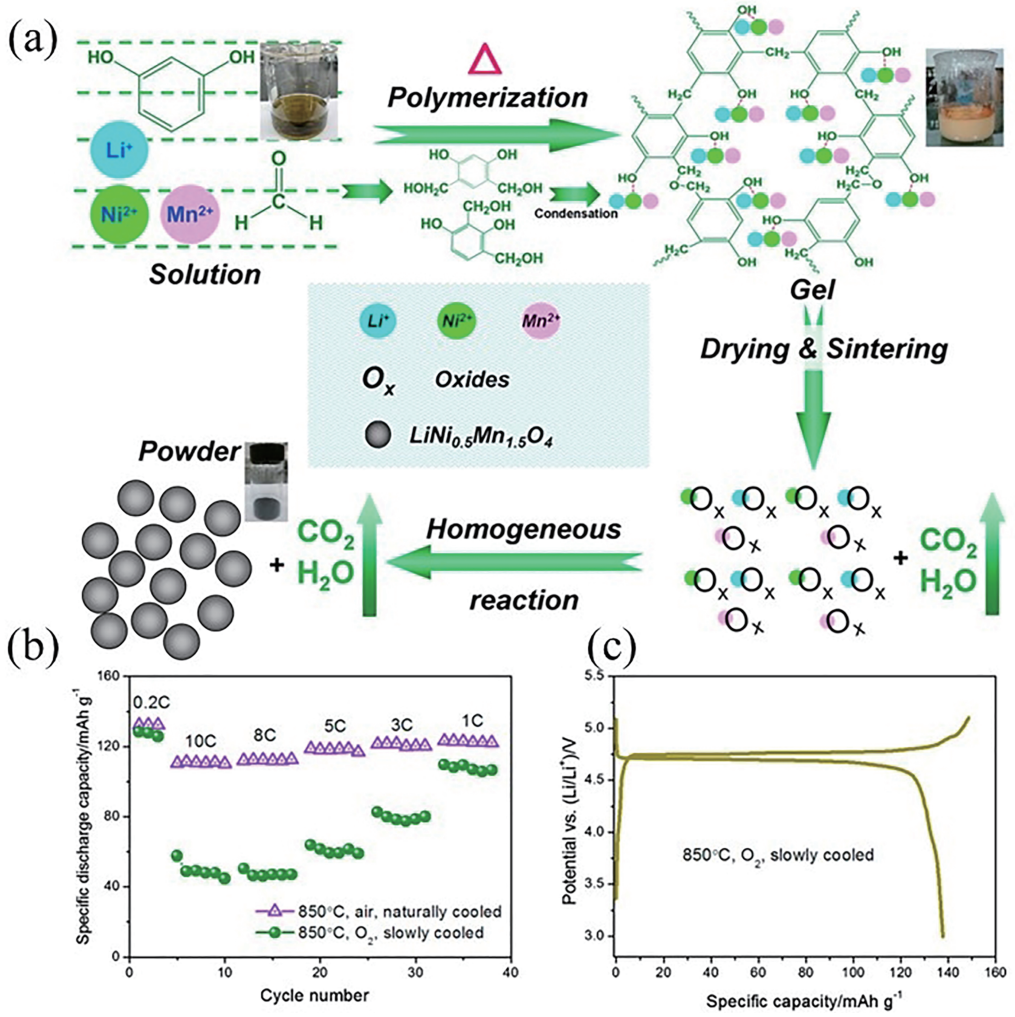


图 5　(a)溶胶-凝胶法合成 LMNO 材料的路线图; (b) 倍率性能图; (c) 充放电曲线图[18].

Figure 5　(a) Route map for synthesis of LMNO materials by sol-gel method; (b) Multiplication performance chart; (c) Charge discharge curve diagram[18].

3.3　共沉淀法

共沉淀法是指首先通过沉淀剂将 Ni、Mn 的可溶性盐转化成共沉淀复合物 (如 $Ni_{0.5}Mn_{1.5}(CO_3)_2$、$Ni_{0.5}Mn_{1.5}(OH)_4$ 等)，然后添加锂盐进行固相球磨，最后高温烧结得到 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 材料的合成方法。2019 年，Lu 等[19]采用乳液/原位共沉淀和烧结两步法合成了微米级单晶 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 材料，合成路线如图 6(a) 所示。材料表征结果表明，所制得 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 样品的晶体尺寸和形态取决于乳液液滴的尺寸和浓度；较大的晶体有助于提升循环性能，而较小的晶体对提升容量有效，但对提升循环性能不利，因此调控单晶样品的晶体尺寸对于倍率和循环性能非常重要。2018 年，Lu 等[20]采用 NH_4HCO_3 共沉淀法制备了 LNMO 前驱体，利用正交试验法分析了初始溶液中 Mn^{2+} 和 Ni^{2+} 的浓度、反应温度、NH_4HCO_3 浓度、NH_4HCO_3 加入速度等合成条件对沉淀物中 Mn/Ni 摩尔比的影响，并对共沉淀

工艺进行优化，最终制备了具有球状形貌的无序LNMO尖晶石。经电化学性能测试，该LNMO表现出优异的电化学性能，即110 mAh·g^{-1}左右的高可逆比容量和在1C倍率下900次循环后68.2%的优异容量保持率。即使在10C的高倍率下，LNMO材料仍显示出84 mAh·g^{-1}的可逆比容量，其电化学性能如图6(b)、图6(c)所示。

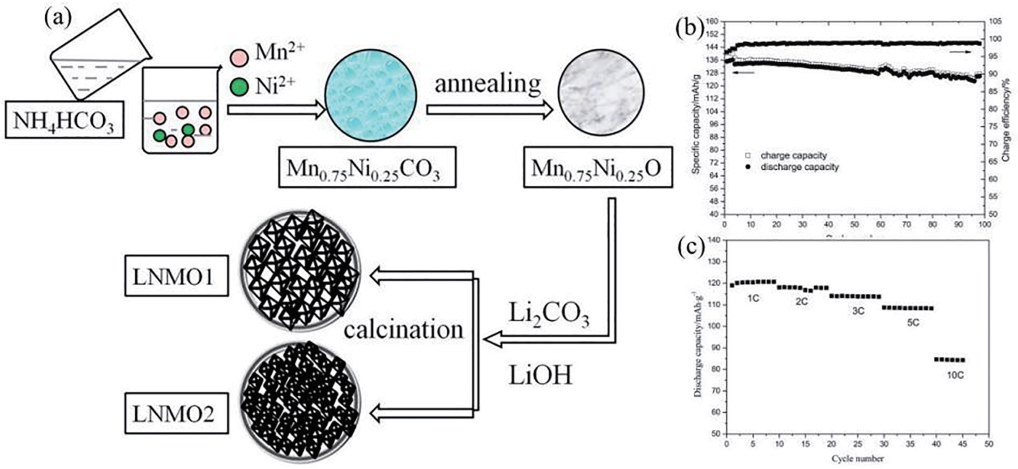


图6 (a)共沉淀法合成LMNO材料的路线图[21];(b) 循环性能图;(c)倍率性能图[20].

Figure 6 (a) Roadmap for the synthesis of LMNO materials by co precipitation method[21]; (b) Loop performance chart; (c) Multiplication performance chart[20].

3.4 其他方法

熔盐法是一种在低熔点助熔剂中合成具有所需组成的氧化物的技术。2006年，Wen等[22]通过熔盐法合成了单分散MnO_2粉末，并以该MnO_2粉末和LiOH、$Ni(OH)_2$为原料合成了球形$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$正极材料。电化学性能测试结果表明，最佳条件所合成的LNMO材料第1次循环的放电比容量为129 mAh·g^{-1}，循环50次后的放电比容量为127 mAh·g^{-1}。2004年，Kim等[23]使用LiCl和LiOH盐的混合物，通过熔盐法合成了高度结晶的$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$，其首圈放电比容量为139 mAh·g^{-1}，50次循环后容量保持率超过99%；同时对合成气氛、LiCl盐量、合成温度、合成时间等变量进行了深入探究。

纳米尺寸的颗粒比大尺寸的颗粒更能适应电极材料在充放电过程中的体积变化，其较大的比表面积和较短的离子扩散路径能够显著提高材料Li^+的扩散速率。2015年，Xu等[24]通过静电纺丝法并结合热处理制备了直径为50~100 nm的一维纳米结构的LNMO材料。在27 mA·g^{-1}的电流密度下，电池的初始放电比容量为130 mAh·g^{-1} (电压范围为3.5~4.8 V) 和300 mAh·g^{-1} (电压范围为2.0~4.8 V)。

碳辅助燃烧法 (CCS) 是传统自蔓延高温合成 (SHS) 的一种改进形式，在提高固相法效率的同时，解决了SHS纯金属燃烧成本高和放热量低的问题。2009年，Zhang等[25]以导电碳为燃料，采用CCS的方法合成了$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$，通过调整导电碳的用量对材料的结构和粒径进行优化。电化学测试表明，该$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$样品经20次循环后，放电比容量为131.7 mAh·g^{-1}，容量保持率为99.3%。

4 提升$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$倍率性能与循环性能的改性方法

$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$的成本低、电压平台和能量密度高，但无论是$Fd\bar{3}m$无序相还是$P4_332$有序相，脱锂时都会经历两相反应，导致其脱锂反应的动力学缓慢，LNMO材料的倍率性能不佳；同时，高电压特性导致界面与电解液反应剧烈，高倍率下容量衰减严重。为了改善LMNO材料的倍率性能与循环性能，通常采用离子掺杂、表面包覆和形貌调控的方法优化LNMO材料的结构、减少界面副反应，或者通过电解液改性提高LNMO锂离子电池体系的稳定性。不同LNMO正极材料改性方法的性能比较如表2所示。

4.1 掺杂

掺杂被认为是提高LNMO正极材料电子电

表2　不同LNMO正极材料改性方法的性能比较.

Table 2　Performance comparison of different LNMO positive electrode materials modification methods.

改性方法	使用的材料	性能	参考文献
掺杂	Ti	2 C, ≈105.0 mAh·g^{-1}	[26]
	V	循环100圈 130.0 mAh·g^{-1}	[27]
	Cr	5 C, 92.0 mAh·g^{-1}	[28]
	Fe	10 C, 106.0 mAh·g^{-1}	[29]
	Co	15 C, ≈101.0 mAh·g^{-1}	[30]
	Zn	10 C, ≈100.0 mAh·g^{-1}	[31]
	Zr	3 C, 100.0 mAh·g^{-1}	[32]
	Na	10 C, 100.0 mAh·g^{-1}	[36]
	Mg	10 C, 103.4 mAh·g^{-1}	[37]
	F	10 C, ≈105.0 mAh·g^{-1}	[38]
	Cl	1 C, ≈120.0 mAh·g^{-1}	[39]
	P	10 C, 97.6 mAh·g^{-1}	[40]
包覆	SiO_2	80 C, 106.0 mAh·g^{-1}	[41]
	TiO_2	15 C, 74.5 mAh·g^{-1}	[42]
	SnO_2	20 C, 72.0 mAh·g^{-1}	[43]
	V_2O_5	5 C, 37.6 mAh·g^{-1}	[44]
	Al_2O_3	10 C, 80.7 mAh·g^{-1}	[45]
	AlF_3	2 C, 87.3 mAh·g^{-1}	[46]
	GaF_3	20 C, 97.0 mAh·g^{-1}	[47]
	MgF_2	0.1 C循环100圈 104.0 mAh·g^{-1}	[48]
	Li_2SiO_3	2 C, 107.0 mAh·g^{-1}	[50]
	Li_3PO_4-TiO_2	5 C, 60.0 mAh·g^{-1}	[51]
形貌调控	0D纳米颗粒	50 C, 99.0 mAh·g^{-1}	[52]
	1D纳米棒	20 C, 109.0 mAh·g^{-1}	[53]
	2D纳米片	40 C, 120.9 mAh·g^{-1}	[54]

导率和离子电导率的有效方法，通常使用金属阳离子和非金属阴离子进行掺杂，提高离子/电子电导率的同时抑制电解液与正极材料的副反应，提升电池的倍率性能与循环性能。

4.1.1　金属阳离子掺杂

2017年，Xiao等[26]通过原子层沉积 (ALD) 和后退火处理，使Ti原子扩散到LNMO的晶格中，占据LNMO表面的四面体位置，形成$TiMn_2O_4$尖晶石相，有效抑制了Mn的溶解，并形成了稳定的正极电解质界面 (CEI) 层来抑制首次充电过程中的阻抗积累的表面相变，提高了首圈放电比容量。2014年，Kim等[27]用己二酸辅助溶胶-凝胶法制备了V掺入8a位点的尖晶石$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$正极材料，经电化学性能测试，V掺杂$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$材料在常温和高温条件下的可逆比容量分别约为130 mAh·g^{-1}和142 mAh·g^{-1}。2017年，Zhang等[28]采用高温煅烧结合溶液法合成了超长寿命的尖晶石$LiNi_{0.45}Cr_{0.1}Mn_{1.45}O_4$正极材料，并在较大的工作温度范围内进行了电化学研究。结果表明，$LiNi_{0.45}Cr_{0.1}Mn_{1.45}O_4$在不同温度 (0、25、50 ℃) 下都具有较高的循环性能和容量保持率；1000次循环后，1C倍率下$LiNi_{0.45}Cr_{0.1}Mn_{1.45}O_4$在0 ℃和25 ℃时的容量保持率分别为100.30%和82.75%，在50 ℃下充放电350次后，$LiNi_{0.45}Cr_{0.1}Mn_{1.45}O_4$的容量保持率可达91.49%。Cr的掺杂可显著提高$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$基高压正极材料的倍率性能和循环性能，证明了Cr掺杂是5 V高电压$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$正极材料非常具有前景的发展方向。2009年，Liu等[29]以氢氧化物为原料，采用共沉淀法合成了Fe掺杂的$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$。与纯相$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$相比，掺Fe样品的循环性能和倍率性能明显得到改善，

用Fe取代Ni的$LiNi_{0.42}Fe_{0.08}Mn_{1.5}O_4$样品在6 C倍率下的放电比容量为136 mAh·g^{-1}，100次循环后容量保持率为100%，在10 C倍率下的放电比容量为106 mAh·g^{-1}。由于Fe的取代，尖晶石晶格中16d八面体中阳离子无序结构得到了稳定，同时由于表面Fe的富集和Ni的缺乏而形成了较厚的固体-电解质界面(SEI)层，因此Fe掺杂样品具有优异的电化学表现。2016年，Mao等[30]采用PVP燃烧法合成了Co掺杂的$LiCo_{0.1}Ni_{0.45}Mn_{1.45}O_4$(LCoNMO)，研究发现，在高温烧结时进行掺杂可显著减小LNMO的粒径，从而增大Li扩散系数，提升LNMO的循环稳定性；与未掺杂LNMO相比，LCoNMO在15C倍率下能够提供5 C倍率时86.2%的容量，而LNMO仅为77.0%。2013年，Chemelewski等[31]系统地研究了Zn和Cu掺杂LNMO材料中的阳离子无序和氧损失行为，结果表明，Zn^{2+}和Cu^{2+}均为二价离子，离子半径与Ni^{2+}相似，但在阳离子有序性和位点占位性方面表现出明显的二价性。

为了避免结构变化，掺杂LNMO的研究大多集中在元素周期表中靠近Mn和Ni的过渡金属元素上。此外，使用与Mn和Ni不接近的过渡金属(如Zr^{4+}、Nb^{5+}、Mo^{6+}、Ru^{4+}等)对LMNO进行掺杂改性的研究也有很多报道。2017年，Yoon等[32]使用固相法合成了Zr掺杂的$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-\delta}$(图7(a)、7(b))，通过原位XRD测试，发现Zr的掺杂使LNMO的晶格体积增大，从而使得晶格结构在重复循环过程中产生更多的可逆变化，提高了Zr-LNMO的容量保持率。通过电化学性能测试，Zr-LNMO在1C倍率与3C倍率下的放电比容量分别为120 mAh·g^{-1}和100 mAh·g^{-1}，与未掺杂样品相比，在1C倍率与3C倍率下放电比容量分别有21%与33%的提升，证明通过Zr掺杂提升了LNMO的倍率性能。此外，Feng等[33]报道了Zr掺杂对提高有序LNMO的循环稳定性作用显著，但对无序LNMO作用不明显；Mao等[34]发现Nb掺杂可以改善Li离子在LNMO中的扩散动力学，并有助于其形成具有平滑棱角的LNMO颗粒；Yi等[35]得出结论，Mo掺杂可以增大Li在LNMO中的扩散系数。

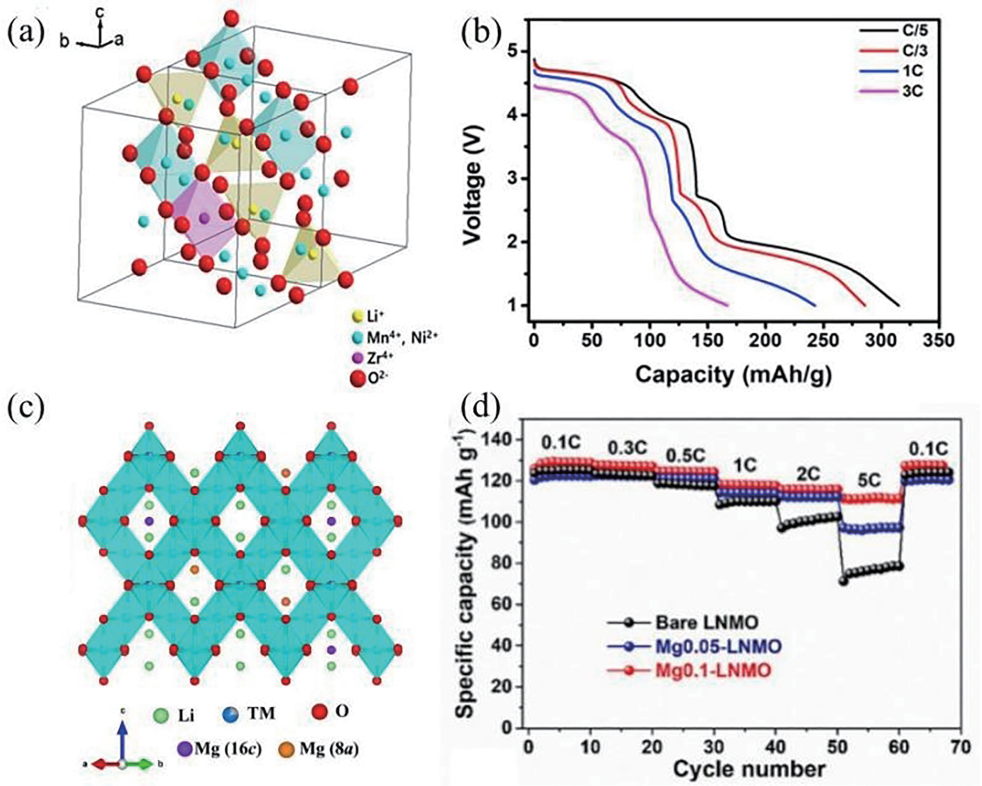


图7 (a) Zr掺杂LNMO晶格示意图; (b) Zr掺杂LNMO半电池倍率性能图[32]; (c) Mg掺杂LNMO晶格示意图; (d) Mg掺杂LNMO半电池倍率性能图[37].

Figure 7 (a) Schematic diagram of Zr doped LNMO lattice; (b) Performance chart of Zr doped LNMO half cell rate[32]; (c) Mg doped LNMO lattice diagram; (d) Mg doped LNMO half cell rate performance chart[37].

除了向LNMO中掺杂过渡金属离子外，向其中掺杂 Na^+、Mg^{2+}、Al^{3+}、Ga^{3+}、Sb (Sb^{3+}、Sb^{5+}) 等非过渡金属离子也可以显著提高材料的电化学性能。在碱金属中，已报道的有Na作为掺杂剂。2014年，Wang等[36]采用固相法合成了新型Na取代的 $Li_{1-x}Na_xNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$。研究结果表明，Na掺杂量对晶体尺寸和晶格参数均有影响，但不会改变尖晶石的基本结构；Na^+的掺杂不仅增强了 Ni^{2+}、Mn^{2+}在尖晶石结构中的无序分布，而且提供了2条额外的电子迁移路径，提高了材料的电荷转移能力，减弱了电化学极化，增大了锂离子扩散系数，从而提高了材料的电化学性能。目前，碱土金属Mg对LNMO的掺杂作用也被广泛研究。与Na类似，Mg的替代也可以提高LNMO的电导率，减少电池运行中的极化现象。2020年，Liang等[37]选择性地将Mg掺杂入LNMO晶格中，占据四面体8a位置与八面体16c位置，抑制了对脱锂不利的两相反应，稳定了LNMO的结构。经过电化学性能测试，发现其在1C倍率时循环1500圈容量保持率为86.3%，10C倍率时循环2200圈容量保持率为87.3%，证明通过Mg掺杂提高了LNMO的倍率性能 (图7(c)、图7(d))。2021年，Liang等[38]以Sb为掺杂元素，同时对LNMO正极材料的16c和16d位点进行修饰，成功地将高电压环境下发生的不利于 Li^+传导的两相反应转化为固溶反应，显著抑制了Mn的损失。经电化学性能测试，发现其在1C倍率时循环3000圈仍具有72.4%的容量保持率，在10C倍率与30C倍率时分别具有约130 $mAh·g^{-1}$和120 $mAh·g^{-1}$的放电比容量。

4.1.2　非金属阴离子掺杂

LNMO正极材料中的阴离子缺陷 (氧空位) 对其电化学性能有着重要影响，因此非金属阴离子掺杂也是改善LNMO性能的关键策略之一。LNMO的非金属掺杂元素主要有F、Cl、S、P、Si等。2017年，Luo等[39]采用一步法合成了F梯度掺杂的尖晶石 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$，F的引入扩大了晶格参数，并形成富F表面，抑制了电解液与正极之间的反应，提高了电导率以及LNMO样品的长循环稳定性和倍率性能。2014年，Kim等[40]采用液相法制备了Cl掺杂的 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$，由于 Cl^-的半径大于 O^{2-}的半径，Cl^-促进了 Li^+在晶格中的扩散，掺杂后的正极材料倍率性能得到明显提升。2015年，Deng等[41]通过固相反应，得到了 (111) 晶面暴露的 $LiNi_{0.5-x}P_{2x}Mn_{1.5-x}O_4$ 颗粒，P掺杂后增加了LNMO的阳离子无序度，提高了正极材料的离子电导率和电子电导率，从而提高了材料的倍率性能，在3C倍率下循环300圈的容量保持率为96.5%。

4.2　包覆

表面包覆是稳定电极/电解质界面并减少副反应的一种有效且可控的方法，包覆材料主要包括各种碳材料、金属、氧化物、氟化物、磷酸盐、锂化物及聚合物等。尖晶石LNMO的表面包覆可以减小比表面积，从而抑制电极与电解质之间的副反应，进一步减少循环过程中的电极溶解。本文主要关注表面包覆尖晶石LNMO，以提高其在高温下的循环性能和倍率性能。

4.2.1　氧化物、氟化物包覆

氧化物包覆在 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 表面时，可发挥保护罩的作用，减少电极与电解质之间的副反应。2019年，Nisar等[42]采用球磨的方法在LNMO样品表面包覆一定量的 SiO_2，利用 SiO_2 涂层的可拓展性降低了界面电荷转移电阻，在常规液体电解质中表现出良好的电化学稳定性。2017年，Tao等[43]制备了纳米 TiO_2 包覆的LNMO复合材料，材料表面包覆的 TiO_2 薄涂层抑制了Mn在电解液中的溶解，提高了正极的电导率，使LNMO-T复合材料具有优异的倍率性能和循环性能，其在15C倍率时可提供74.5 $mAh·g^{-1}$的放电比容量，且在2C倍率时循环500次仍有88.5%的容量保持率。2015年，Lee等[44]通过电子回旋共振金属-有机化学气相沉积的方法，在5 V尖晶石 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 电极材料上包覆了 SnO_2 涂层。通过表面修饰，有效地抑制了高温过程中电荷转移，经电化学性能测试，SnO_2 包覆的LNMO在室温条件下具有更好的倍率性能。2019年，Pan等[45]采用乙醇辅助共沉淀法制备了具有 $P4_332$ 结构的LNMO材料和 V_2O_5 修饰的LNMO材料，具有 V_2O_5 涂层的LNMO在0.2C、0.5C、1C、2C、5C倍率下的充放电比容量均远超LNMO在相同倍率下的充放电比容量。2014年，Yang等[46]采用脉冲激光沉积法制备了 Al_2O_3 修饰的 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 薄膜电极，Al_2O_3 显著提高了电池在4.9 V电压下的充

放电性能，同时适当厚度的涂层对材料的热稳定性起到明显的提升作用。

在HF环境中，金属氟化物比金属氧化物更稳定，因此利用金属氟化物涂层保护LNMO被广泛研究。2011年，Li等[47]为提高锂离子电池正极材料$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$的性能，尝试对其进行AlF_3包覆，与未包覆样品相比，包覆样品具有更高的放电比容量、倍率性能和容量保持率。2013年，Huang等[48]制备了涂有不同量GaF_3的$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$材料，并将其作为锂离子电池的正极材料进行研究，结果表明，GaF_3层提高了LNMO的电子电导率，有效抑制了LNMO与电解质之间的反应，降低了电荷转移阻抗以及循环过程中Ni和Mn的溶解，有效地提升了材料的电化学性能。2015年，Wu等[49]采用溶胶-凝胶法合成了尖晶石$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$，并采用湿法涂层法对其进行MgF_2包覆，与原始LNMO相比，具有MgF_2涂层的LNMO电极显示出较高的循环稳定性和热稳定性。

4.2.2 Li^+导电涂层

电极-电解质界面的离子动力学在LNMO锂离子电池中起着至关重要的作用，锂离子导电涂层改性已被广泛研究以提高LNMO正极材料的界面性能。2014年，Chong等[50]通过固相法制备了Li_3PO_4包覆的LNMO，Li_3PO_4在LNMO上形成的一层保护层，可以有效促进电极-电解质界面的Li^+扩散。除此之外，Li_3PO_4涂层避免了活性物质与电解质的直接接触，保护LNMO免受HF的腐蚀，有效地提升了材料的循环稳定性。2017年，Deng等[51]采用柠檬酸辅助溶胶-凝胶法制备了(1-*x*) $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$·*x*Li_2SiO_3正极复合材料，在$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$中引入了具有三维离子路径的导体Li_2SiO_3，经电化学性能测试，该复合材料具有更高的循环稳定性、倍率性能和更低的电荷转移阻抗。2019年，Deng等[52]通过可控ALD技术在LNMO正极材料表面包覆了一层Li_3PO_4-TiO_2复合涂层，该涂层不仅能够防止正极材料与电解液在高压条件下的副反应，而且可以提升界面的离子导电率和电子导电率。与未包覆的LNMO相比，LPO-TiO包覆的LNMO在2C倍率与5C倍率下具有91.4 mAh·g^{-1}和60 mAh·g^{-1}的放电比容量，明显高于未包覆的LNMO正极材料(图8(a)、图8(b))。

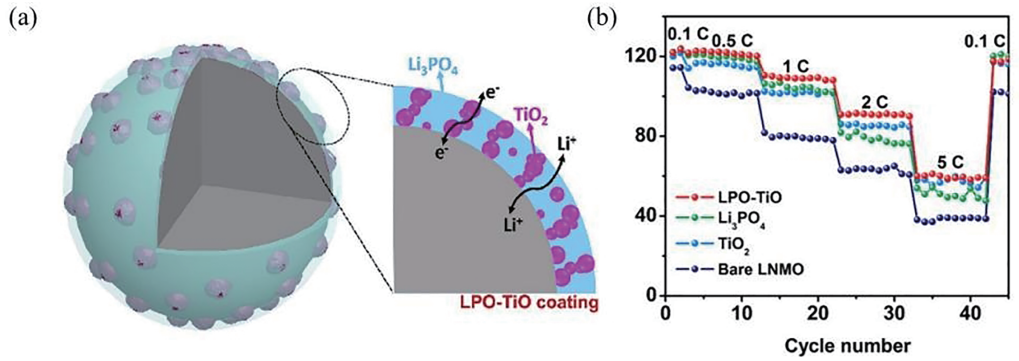


图8 (a) 混合LPO-TiO涂层包覆LNMO的示意图; (b) LPO-TiO涂层包覆的LNMO半电池的倍率性能[50].

Figure 8 (a) Schematic diagram of mixed LPO-TiO coating coated with LNMO; (b) Rate performance of LNMO half cells coated with LPO-TiO coating[50].

4.3 形貌调控

通过改变材料的形貌，可调控材料离子电导率和电子电导率，实现对电极材料倍率性能和循环性能的提升。

0D纳米颗粒、1D纳米棒和纳米纤维、2D纳米片均被认为是倍率性能优异的纳米材料。2018年，Sun等[53]以超薄MnO_2纳米片为前驱体合成了海胆状$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$纳米颗粒，此材料暴露出的(111)晶面有效地抑制了Mn的溶解，从而获得了良好的循环稳定性，同时，(111)晶面的高Li^+扩散速率使其具有良好的倍率性能和循环稳定性(图9(a)~9(c))。2015年，Xu等[24]通过静电纺丝法结合热处理制备了直径为50~100 nm的一维纳米结构的LNMO。高分散的纳米纤维前驱体在加热过程中抑制了LNMO颗粒的生长和聚集，从而使最终合成的LMNO纳米纤维具有高比容量和优异的倍率性能。2013年，Zhang等[54]通过微乳液法合成了纳米棒Mn_2O_3，以纳米棒为模板，混合Li和Ni，并通过高温烧结获得多孔纳米棒$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$，多孔的一维

结构能够适应亚基壁边界滑移引起的应变弛豫，缩短离子扩散通道，进而提高LNMO材料的倍率性能和循环稳定性 (图 9(d)~9(f))。2014 年，Yang 等[55]采用水热法和固相反应两步法制备了 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 纳米片，缩短了 Li^+ 在 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 中的扩散路径，提高了材料的倍率性能。通过 TEM 和 XPS 表征证明在 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 颗粒表面生成了纳米厚度的 Li_2CO_3 非晶层，抑制了界面副反应，提高了材料的循环稳定性 (图 9(g)~9(i))。

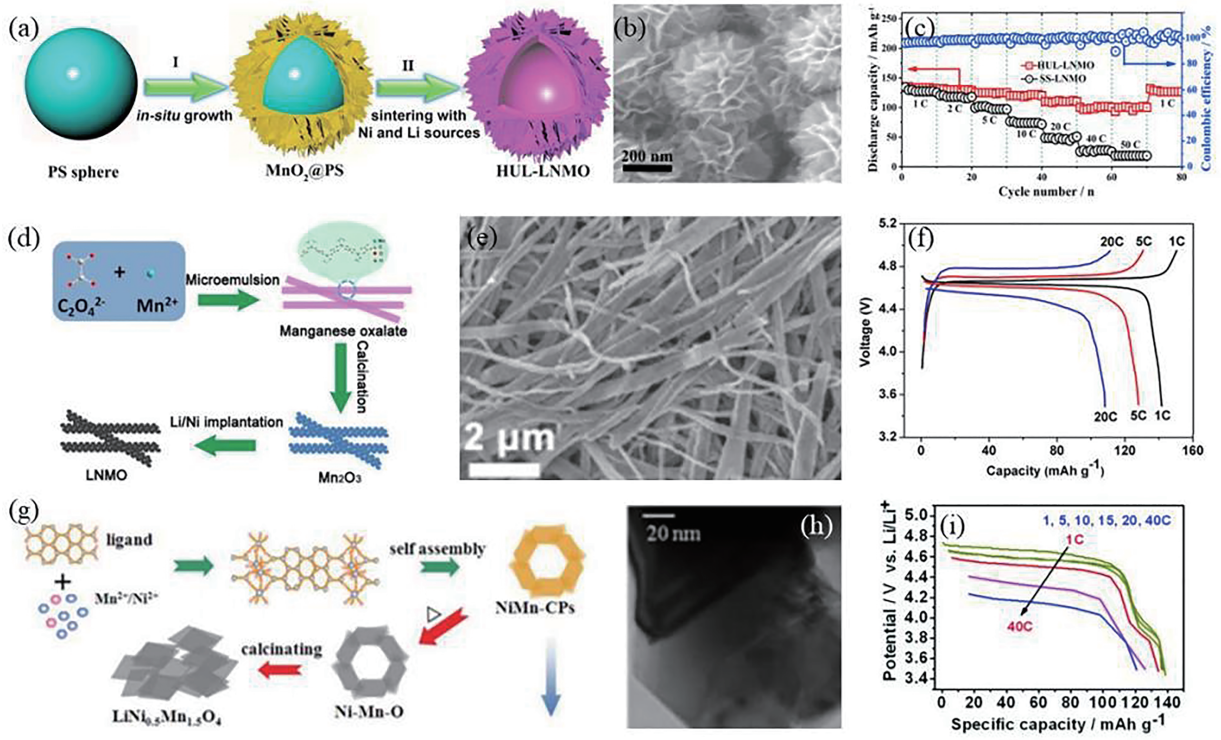


图 9　(a) (b) (c) 0D 纳米颗粒的合成流程图、SEM 图像和倍率性能图[53]; (d) (e) (f) 1D 纳米棒的合成流程图、SEM 图像和倍率性能图;[54] (g) (h) (i) 2D 纳米片的合成流程图、TEM 图像和倍率性能图[55].

Figure 9　(a) (b) (c): Synthesis process diagram, SEM image, and magnification performance diagram of 0D nanoparticles[53]; (d) (e) (f): Synthesis process diagram, SEM image, and magnification performance diagram of 1D nanowires[54]; (g) (h) (i): Synthesis process diagram, TEM image, and magnification performance diagram of 2D nanosheets[55].

4.4　电解液策略

对于以LNMO为正极材料的电池，要想提高其倍率性能与循环性能，除了需提升材料本身的稳定性与离子电导率等性能外，还需提升电解液的稳定性与离子电导率。

电解液分解是影响LMNO基电池循环稳定性的关键因素之一，通常电池中电解质由有机碳酸盐 (如碳酸乙酯(EC)、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸甲乙酯 (EMC)) 和锂盐 (如 $LiPF_6$、$LiBF_4$、LiTFSI) 组成，其中广泛应用的 1 mol/L $LiPF_6$ 溶于碳酸盐的电解液的氧化分解电位为 4.5 V 左右，Li^+/Li 电位较低，在高电压下易被氧化分解产生 CO_2、CO、POF_3、$C_2H_5OCOOPF_4$ 及 OPF_2ORF 等副产物，进一步影响CEI层的形成，从而影响电池的循环稳定性[56]。优异的循环稳定性和倍率性能要求电解质具有高沸点、高闪点、低熔点、低毒性、阻燃性和高离子电导率等特点。常用的提高LNMO电池倍率性能的电解液改性手段包括：(1) 更换溶剂 (如使用氟化溶剂)；(2) 向电解液中加入功能性添加剂，添加剂主要为锂盐 (如磷酸盐基锂盐或亚胺基锂盐)，以及其他有机功能添加剂，见表3。

高倍率性能要求电解液的溶剂具有低黏度和良好的化学稳定性，以保证电解液在室温和低温下的导电性，减少充放电过程中电极与电解液之间的副反应。添加功能性添加剂可以提高正极材料的稳定性，使传统的碳酸盐基电解液与高电压正极材料有效地兼容。2023 年，Nan 等[57]配制了 1 mol/L $LiPF_6$ (FEC/FEMC/TTE (2:6:2, 质量比) +0.02 mol/L LiDFB，简写为 AFE)，电

表3 不同电解液改性方法的性能比较.

Table 3 Performance comparison of different electrolyte modification methods.

改性手段			性能	参考文献
溶剂	氟化溶剂	1 mol/L $LiPF_6$ in FEC/FEMC/TTE (2:6:2, 质量比) + 0.02 mol/L LiDFB	LNMO/Li 1C, 137 $mAh·g^{-1}$; 10 C 121 $mAh·g^{-1}$	[57]
添加剂	锂盐	LiDFP+HTN	Si@C/LNMO 0.2 C, 150圈, 91.57%; 5 C, 83.8 $mAh·g^{-1}$	[58]
		LiTFSI-LiBOB	提高电导率 10 C, ≈ 90 $mAh·g^{-1}$	[60]
	有机添加剂	PFPDPP	5 C, 113 $mAh·g^{-1}$	[59]
		TMSPO	0.5 C, 65 $mAh·g^{-1}$	[61]

化学性能测试表明，10C倍率下，LNMO/AFE/Li电池的比容量为121 $mAh·g^{-1}$，是0.5C倍率下的87.1%。2022年，Duan等[58]以二氟磷酸锂(LiDFP)与1,3,6-己二腈(HTN)为双功能添加剂，提升Si@C/LNMO全电池的倍率性能。经电化学性能测试，使用LiDFP+HNT添加剂的Si@C/LMNO全电池在0.2C倍率和5C倍率下分别表现出126 $mAh·g^{-1}$和83.8 $mAh·g^{-1}$的比容量。2019年，Bolloju等[59]研究了五氟苯基二苯基膦(PFPDPP)作为高压LNMO正极双功能添加剂的性能，添加剂可以使$LiPF_6$形成稳定的CEI膜。SEM、TEM和交流阻抗分析表征表明，PFPDPP形成了低阻抗的CEI膜，通过电化学性能测试，在3.0~5.0 V电压、2C倍率下，添加0.2*wt*% PFPDPP的Li|1.0 mol/L $LiPF_6$-EC/DEC (1∶1, *v*/*v*)|LNMO电池循环300圈容量保持率为71%，相较于未添加PFPDPP的电池的容量保持率(53.4%)有明显的提升，如图10所示。

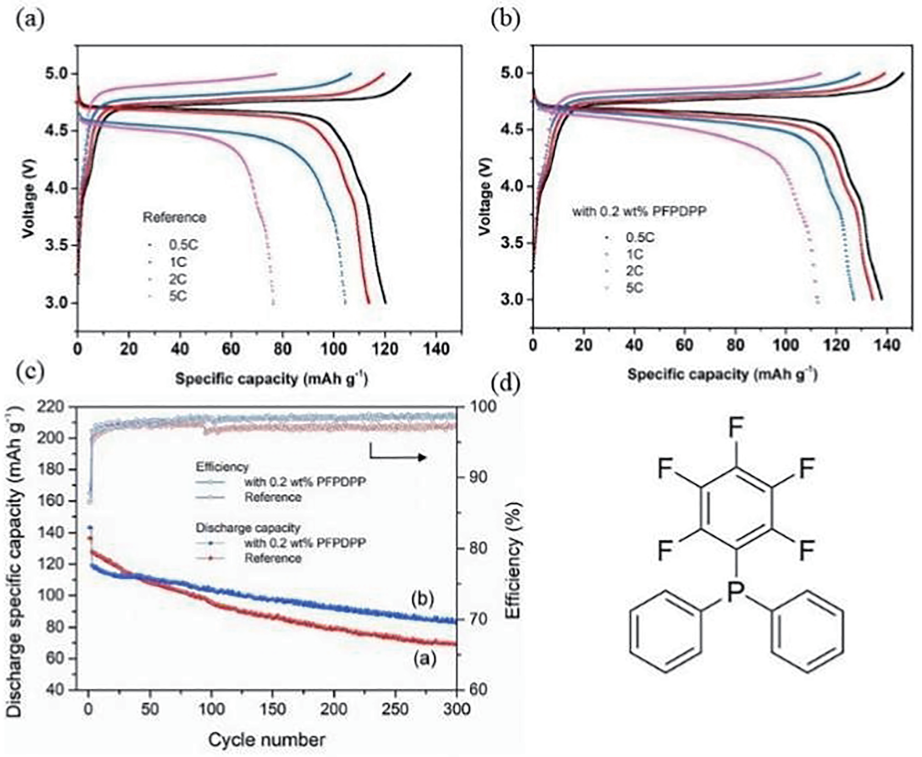


图10 (a)LNMO半电池的倍率性能(使用未添加PFPDPP的电解液); (b) LNMO半电池的倍率性能(使用添加PFPDPP的电解液); (c) LNMO半电池在参比电解液和含PFPDPP电解液中的循环性能; (d) 添加剂PFPDPP的分子结构[59].

Figure 10 (a) Rate performance of LNMO half cell (using electrolyte without PFPDPP added); (b) The rate performance of LNMO half cells (using electrolyte with added PFPDPP); (c) The cycling performance of LNMO half cells in reference electrolyte and electrolyte containing PFPDPP; (d) Molecular structure of additive PFPDPP [59].

5　总结与展望

正极材料的循环寿命和能量密度对锂离子电池的性能起主要限制作用。尖晶石LNMO材料具有电压高、环境友好和成本低等优点，有望取代锰酸锂和磷酸铁锂，成为下一代动力电池材料。目前，LNMO正极材料面临的主要问题是HF侵蚀导致的过渡金属离子溶出以及高工作电压下电解液的分解。本文详细讨论了LNMO正极材料的结构、电子传输特性，并对以优化电池倍率性能和循环性能为目的的材料改性研究及高压电解液研究进行了综述。

对LNMO正极材料进行离子掺杂、包覆、形貌调控以及电解液改性，可以显著提高LNMO电池的倍率性能。通过元素掺杂调控过渡金属元素所占据的位置，利用各元素之间的协同效应提高晶体的结构及性能的稳定性，从而提高材料的电化学性能；表面包覆能够显著抑制电极与电解液的副反应，避免过渡金属元素的溶出，或者通过导体涂层实现离子的快速传导，提高离子/电子导电率及循环稳定性和倍率性能；通过形貌调控获得纳米晶体，缩短离子扩散路径，提升材料的倍率性能。此外，开发耐高压、耐高温的电解液，稳定电极-电解液界面，抑制电解液在循环过程中的氧化分解，也是优化LMNO电池倍率性能的重要手段。在各种材料合成方法中，固相法最为简便，在工业中也最常用，但该法无法控制颗粒生长，易造成团聚；而其他合成方法由于成本过高、易造成环境污染、合成过程复杂，不利于商业化应用。因此，开发低成本、合成简便、产物材料形貌可控的LNMO合成方法也尤为重要。以水热法或共沉淀法合成前驱体后进行高温烧结的方法在控制材料的形貌、颗粒大小等方面具有显著优势，因此通过优化水热法与共沉淀法合成前驱体，能够进一步简化合成条件、降低成本和减少污染，制备不同形貌的LNMO材料，进一步推动LNMO正极材料的产业化发展。

总之，高能量密度、高循环性能、高电压的镍锰酸锂正极材料将进一步推动锂离子动力电池市场的发展和扩大，而其商业化发展速度取决于循环性能和倍率性能的提升程度。随着镍锰酸锂材料结构及高电压电解液体系的不断优化，其将在规模储能、电动工具和电动车等领域有广阔的应用前景，为锂离子电池市场带来更多的机遇。

参考文献

1　Li W D, Erickson E M, Manthiram A. High-nickel layered oxide cathodes for lithium-based automotive batteries [J]. *Nature Energy*, **2020**, 5(1): 26-34.

2　Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries [J]. *Nature*, **2001**, 414(6861): 359-367.

3　Yi T F, Mei J, Zhu Y R. Key strategies for enhancing the cycling stability and rate capacity of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ as high-voltage cathode materials for high power lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, **2016**, 316: 85-105.

4　Mizushima K, Jones P C, Wiseman P J, Goodenough J B. Li_xCoO_2 ($0<x<-1$): a new cathode material for batteries of high energy density [J]. *Materials Research Bulletin*, **1980**, 15(6): 783-789.

5　Zhao D, Feng Y L, Wang Y G, Xia Y Y. Electrochemical performance comparison of $LiFePO_4$ supported by various carbon materials [J]. *Electrochimica Acta*, **2013**, 88: 632-638.

6　Zhang H L, Zhao H B, Khan M A, Zou W W, Xu J Q, Zhang L, Zhang J J. Recent progress in advanced electrode materials, separators and electrolytes for lithium batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, **2018**, 6(42): 20564-20620.

7　Lu S G, Cai Z P, Jin W H, Li M X, Huang S T. Preparation of modified $LiMn_2O_4$ by solid-state reaction[J]. *Rare Metals*, **2006**, 25(6): 71-76.

8　Yu X W, Yu W A, Manthiram A. Advances and prospects of high-voltage spinel cathodes for lithium-based batteries [J]. *Small Methods*, **2021**, 5(5): 2001196.

9　Goodenough J B, Kim Y. Challenges for rechargeable Li batteries [J]. *Chemistry of Materials*, **2010**, 22(3): 587-603.

10 Ni L S, Guo R T, Fang S S, Chen J, Gao J Q, Mei Y, Zhang S, Deng W T, Zou G Q, Hou H S, Ji X B. Crack-free single-crystalline co-free Ni-rich $LiNi_{0.95}Mn_{0.05}O_2$ layered cathode [J]. *eScience*, **2022**, 2(1): 116-124.

11 Santhanam R, Rambabu B. Research progress in high voltage spinel $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ material [J]. *Journal of Power Sources*, **2010**, 195(17): 5442-5451.

12 Hu M, Pang X L, Zhou Z. Recent progress in high-voltage lithium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, **2013**, 237: 229-242.

13 Lee E, Perssona K A. Revealing the coupled cation interactions behind the electrochemical profile of $Li_xNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ [J]. *Energy & Environmental Science*, **2012**, 5(3): 6047-6051.

14 Kunduraci M, Amatucci G G. The effect of particle size and morphology on the rate capability of 4.7 V $LiMn_{1.5+\delta}Ni_{0.5-\delta}O_4$ spinel lithium-ion battery cathodes [J]. *Electrochimica Acta*, **2008**, 53(12): 4193-4199.

15 Wang L, Chen D, Wang J F, Liu G J, Wu W, Liang G C. Synthesis of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathode material with improved electrochemical performances through a modified solid-state method [J]. *Powder Technology*, **2016**, 292: 203-209.

16 Gao Z G, Sun K, Cong L N, Zhang Y H, Zhao Q, Wang R S, Xie H M, Sun L Q, Su Z M. High performance 5 V $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ spinel cathode materials synthesized by an improved solid-state method [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, **2016**, 654: 257-263.

17 Fang J C, Xu Y F, Xu G L, Shen S Y, Li J T, Huang L, Sun S G. Fabrication of densely packed $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathode material with excellent long-term cycle ability for high-voltage lithium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, **2016**, 304: 15-23.

18 Wen J W, Zhang D W, Zang Y, Sun X, Cheng B, Ding C X, Yu Y, Chen C H. One-step synthesis and effect of heat-treatment on the structure and electrochemical properties of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathode material for lithium-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, **2014**, 133: 515-521.

19 Lu X J, Liu C, Zhu W J, Lu Z P, Li W L, Yang Y, Yang G. Synthesis of micron-sized $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ single crystals through in situmicroemulsion/coprecipitation and characterization of their electrochemical capabilities [J]. *Powder Technology*, **2019**, 343: 445-453.

20 Lu D S, Yuan L B, Chen Z X, Zeng R H, Cai Y P. Co-precipitation preparation of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ hollow hierarchical microspheres with superior-electrochemical performance for 5 V Li-ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, **2018**, 730: 509-515.

21 Liu Y L, Li J, Zeng M, Huang Y J, Xu X, Yan M, Guo J Q, Deng J N, Yang J Z. Octahedral nano-particles constructed $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ microspheres as high-voltage cathode materials for long-life lithium-ion batteries [J]. *Ceramics International*, **2018**, 44: 20043-20048.

22 Wen L, Lu Q, Xu G X. Molten salt synthesis of spherical $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathode materials [J]. *Electrochimica Acta*, **2006**, 51: 4388-4392.

23 Kim J H, Myung S T, Sun Y K. Molten salt synthesis of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ spinel for 5 V class cathode material of Li-ion secondary battery [J]. *Electrochimica Acta*, **2004**, 49(2): 219-227.

24 Xu R, Zhang X F, Chamoun R, Shui J L, Li L C M, Lu J, Amine K, Belharouak I. Enhanced rate performance of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ fibers synthesized by electrospinning [J]. *Nano Energy*, **2015**, 15: 616-624.

25 Zhang L, Lv X Y, Wen Y X, Wang F, Su H F. Carbon combustion synthesis of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ and its use as a cathode material for lithium ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, **2009**, 480: 802-805.

26 Xiao B W, Liu H S, Liu J, Sun Q, Wang B Q, Kaliyappan K, Zhao Y, Banis M N, Liu Y L, Li R Y, Sham T K, Botton G A, Cai M, Sun X L. Nanoscale manipulation of spinel lithium nickel manganese oxide surface by multisite ti occupation as high-performance cathode [J]. *Advanced Materials*, **2017**, 29(47): 1703764.

27 Kim M C, Nam K W, Hu E Y, Yang X Q, Kim H, Kang K, Aravindan V, Kim W, Lee Y S. Sol-gel synthesis of aliovalent vanadium-doped $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathodes with excellent performance at high temperatures [J]. *ChemSusChem*, **2014**, 7: 829-834.

28 Wang J, Nie P, Xu G Y, Jiang J M, Wu Y T, Fu R R, Dou H, Zhang X G. High-voltage $LiNi_{0.45}Cr_{0.1}Mn_{1.45}O_4$ cathode with superlong cycle performance for wide temperature lithium-ion batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, **2018**, 28: 1704808.

29 Liu J, Manthiram A. Understanding the improved electrochemical performances of Fe-substituted 5 V spinel

cathode $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ [J]. *The Journal Physical Chemistry C*, **2009**, 113: 15073-15079.

30 Mao J, Ma M Z, Liu P P, Hu J H, Shao G S, Battaglia V, Dai K H, Liu G. The effect of cobalt doping on the morphology and electrochemical performance of high-voltage spinel $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathode material [J]. *Solid State Ionics*, **2016**, 292: 70-74.

31 Chemelewski K R, Manthiram A. Origin of site disorder and oxygen nonstoichiometry in $LiMn_{1.5}Ni_{0.5-x}M_xO_4$ (M= Cu and Zn) cathodes with divalent dopant ions [J]. *The Journal Physical Chemistry C*, **2013**, 117: 12465-12471.

32 Yoon J, Jeong M, Bae I T, Nam K W, Yoon W S. Zr-doping effect on the capacity retention of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cycled between 5.0 and 1.0 V: In situ synchrotron X-Ray diffraction study [J]. *Journal of Power Sources*, **2017**, 368: 1-10.

33 Feng S P, Kong X, Sun H Y, Wang B S, Luo T B, Liu G Y. Effect of Zr doping on $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ with ordered or disordered structures [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, **2018**, 749: 1009-1018.

34 Mao J, Dai K H, Xuan M J, Shao G S, Qiao R M, Yang W L, Battaglia V S, Liu G. Effect of chromium and niobium doping on the morphology and electrochemical performance of high-voltage spinel $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathode material [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2016**, 8: 9116-9124.

35 Yi T F, Chen B, Zhu Y R, Li X Y, Zhu R S. Enhanced rate performance of molybdenum-doped spinel $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathode materials for lithium ion battery [J]. *Journal of Power Sources*, **2014**, 247: 778-785.

36 Wang J, Lin W Q, Wu B H, Zhao J B. Syntheses and electrochemical properties of the Na-doped $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathode materials for lithium-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, **2014**, 145: 245-253.

37 Liang G M, Wu Z B, Christophe D, Zhang W C, Cuan J, Li B H, Ko K Y, Hung P Y, Lu C Z, Chen Y Z, Grzegorz L, Maksymilian K S, Bernt J, Lars T, Peterson V, Pang W K, Guo Z P. A long cycle-life high-voltage spinel lithium-ion battery electrode achieved by site-selective doping [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2020**, 59: 10594-10602.

38 Liang G M, Peterson V K, Guo Z P, Zhang S L, Hao J N, Lu C Z, Chuang C H, Lee J F, Liu J, Grzegorz L, Maksymilian K S, D'Angelo A M, Johannessen B, Thomsen L, Pang W K, Guo Z P. Crystallographic-site-specific structural engineering enables extraordinary electrochemical performance of high-voltage $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ spinel cathodes for lithium-ion batteries [J]. *Advanced Materials*, **2021**, 33(44): 2101413.

39 Luo Y, Li H Y, Lu T L, Zhang Y X, Mao S S, Liu Z, Wen W, Xie J Y, Yan L Q. Fluorine gradient-doped $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ spinel with improved high voltage stability for Li-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, **2017**, 238: 237-245.

40 Kim W K, Han D W, Ryu W H, Lim S J, Eom J Y, Kwon H S. Effects of Cl doping on the structural and electrochemical properties of high voltage $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ cathode materials for Li-ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, **2014**, 592: 48-52.

41 Deng Y F, Zhao S X, Xu Y H, Gao K, Nan C W. Impact of P-doped in spinel $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ on degree of disorder, grain morphology, and electrochemical performance [J]. *Chemistry of Materials*, **2015**, 27(22): 7734-7742.

42 Nisar U, Petla K P, Al-Hail S A L A, Shakoor R A, Essehli R, Kahraman R, Al-Qaradawi S, Kim D K, Belharouak I, Amin M R. Understanding the origin of the ultrahigh rate performance of a SiO_2-modifified $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathode for lithium-ion batteries [J]. *ACS Applied Energy Materials*, **2019**, 2(10): 7263−7271.

43 Tao S, Kong F J, Wu C Q, Su X Z, Xiang T, Chen S M, Hou H H, Zhang L, Fang Y, Wang Z C, Chu W S, Qian B, Song L. Nanoscale TiO_2 membrane coating spinel $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathode material for advanced lithium-ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, **2017**, 705: 413-419.

44 Lee Y H, Kim T Y, Kim D W, Lee J K, Choi W C. Coating of spinel $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathodes with SnO_2 by an electron cyclotron resonance metal-organic chemical vapor deposition method for high-voltage applications in lithium ion batteries [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2015**, 736: 16-21.

45 Pan J J, Chen B, Xie Y, Ren N, Yi T F. V_2O_5 modified $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ as cathode material for high-performance Li-ion battery [J]. *Materials Letters*, **2019**, 253: 136-139.

46 Wang Y, Peng Q, Yang G, Yang Z, Zhang L C, Long H, Huang Y H, Lu P X. High-stability 5 V spinel $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ sputtered thin film electrodes by modifying with aluminium oxide [J]. *Electrochimica Acta*, **2014**, 136: 450-456.

47 Li J G, Zhang Y Y, Li J J, Wang L, He X M, Gao J. AlF_3 coating of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ for high-performance Li-ion

batteries [J]. *Ionics*, **2011**, 17:671-675.

48 Huang Y Y, Zeng X L, Zhou C, Wu P, Tong D G. Electrochemical performance and thermal stability of GaF_3-coated $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ as 5 V cathode materials for lithium ion batteries [J]. *Journal of Materials Science*, **2013**, 48:625-635.

49 Wu Q, Zhang Z P, Sun S W, Wan N, Pan D, Bai Y, Zhu H Y, Hu Y S, Dai S. Improved electrochemical performance of spinel $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ through MgF_2 nano-coating [J]. *Nanoscale*, **2015**, 7(38): 15609.

50 Chong J, Xun S D, Zhang J P, Song X Y, Xie H M, Battaglia V, Wang R S. Li_3PO_4-coated $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$: a stable high-voltage cathode material for lithium-ion batteries [J]. *Chem A European Journal*, **2014**, 20(24): 7479-7485.

51 Deng T L, Mou J R, Wu H L, Jiang N, Zheng Q J, Lam K H, Xu C G, Lin D M. A superior Li_2SiO_3-composited $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathode for high-voltage and high-performance lithium-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, **2017**, 235: 19-31.

52 Deng S X, Wang B Q, Cai M, Lu J, Sun X L. Manipulation of an ionic and electronic conductive interface for highly-stable high-voltage cathodes [J]. *Nano Energy*, **2019**, 65: 103988.

53 Sun W W, Li Y J, Xie K, Luo S Q, Bai G X, Tan X J, Zheng C M. Constructing hierarchical urchin-like $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ hollow spheres with exposed {111} facets as advanced cathode material for lithium-ion batteries [J]. *Nano Energy*, **2018**, 54: 175-183.

54 Zhang X L, Cheng F Y, Yang J G, Chen J. $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ porous nanorods as high-rate and long-life cathodes for li-ion batteries [J]. *Nano Letters*, **2013**, 13(6): 2822−2825.

55 Yang S F, Chen J, Liu Y J, Yi B L. Preparing $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ nanoplates with superior properties in lithium-ion batteries using bimetal-organic coordination-polymers as precursors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, **2014**, 2 (24): 9322.

56 Zou Z Y, Xu H T, Zhang H R, Tang Y, Cui G L. Electrolyte therapy for improving the performance of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathodes assembled lithium-ion batteries [J]. *Applied Materials & Interfaces*, **2020**, 12(19): 21368-21385.

57 Nan P, Wang P F, Chen L, Deng T, Fan X L, Wang L, He X M. Nonflammable all-fluorinated electrolytes enabling high-power and long-life $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4/Li_4Ti_5O_{12}$ lithium-ion batteries [J]. *Nano Energy*, **2023**, 105: 108040.

58 Duan K J, Ning J R, Zhou L, Wang S Q, Wang Q, Liu L W, Guo Z P. Synergistic inorganic-organic dual-additive electrolytes enable practical high-voltage lithium-ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2022**, 14(8): 10447-10456.

59 Bolloju S, Chiou C Y, Vikramaditya T, Lee J T. (Pentafluorophenyl)diphenylphosphine as a dual-functional electrolyte additive for $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ cathodes in high-voltage lithium-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, **2019**, 299: 663-671.

60 Zheng J M, Engelhard M H, Mei D H, Jiao S H, Polzin B J, Zhang J G, Xu W. Electrolyte additive enabled fast charging and stable cycling lithium metal batteries [J]. *Nature Energy*, **2017**, 2(3): 17012.

61 Lee T J, Soon J Y, Chae S, Ryu J H, Oh S M. A bifunctional electrolyte additive for high-voltage $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ positive electrodes [J]. *Applied Materials & Interfaces*, **2019**, 11(12): 11306-11316.

Review

The Preparation and Modification of $LiNi_{0.5}MN_{1.5}O_4$ Cathode Materials with High Rate Capacity Performance

WANG Rui-han, LIU Bei-bei, LU Yong, YAN Zhen-hua, CHEN Jun*

(State Key Laboratory of Advanced Chemical Power Sources, Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry (Ministry of Education), Renewable Energy Conversion and Storage Center (RECAST), College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract Spinel $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ (LNMO) has the advantages of high voltage plateau (4.7 V), high reversible capacity (~140 $mAh \cdot g^{-1}$), good thermal stability, low cost, environmental friendliness and high energy density,

making it one of the most promising high-voltage cathode materials for future applications. Compared with the traditional cathode materials $LiCoO_2$ and $LiFePO_4$, respectively, LNMO can provide energy density 20% and 30% higher than them. However, different micro- and nanostructures and compositions exhibit vastly different electrochemical properties, and the cycling and thermal stability of LNMO-based lithium-ion batteries are poor at high temperatures and in aqueous environments due to the oxidation of organic carbonate solvents and decomposition of $LiPF_6$. Therefore, it is necessary to systematically and comprehensively summarize the structural features, preparation methods, materials and electrolyte modification progress of LNMO cathodes. This paper firstly discusses the structure as well as the electron transport property of LNMO anode in detail. On this basis, new advances in recent years in improving the cycling stability and multiplicity performance of LNMO-based batteries, especially the multiplicity performance and cycling stability enhancement strategies at high temperature, are highlighted, including three aspects: material synthesis, material modification (elemental doping, surface coating and morphology control, etc.), and electrolyte design. Finally, the future research and development of LNMO cathodes are prospected.

Keywords Lithium-ion batteries, Cathode materials, $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, Rate capacity, Cycling stability

* **Corresponding author:** CHEN Jun, E-mail: chenabc@nankai.edu.cn.