

# 二元锰基复合金属氧化物锂离子 电池负极材料的研究进展

张龙海<sup>1</sup>, 侯林瑞<sup>1</sup>, 连林<sup>1</sup>, 王立仕<sup>2</sup>, 原长洲<sup>1</sup>

(1. 安徽工业大学, 安徽 马鞍山 243002)

(2. 天津市捷威动力工业有限公司, 天津 300380)

**摘要:** 在现有的各类锂离子电池 (LIBs) 负极材料中, 二元锰基过渡金属氧化物材料 ( $AMn_2O_4$ ,  $A=Zn, Co, Ni$  等) 已经被证明是较为理想的锂离子负极材料, 以  $ZnMn_2O_4$ 、 $CoMn_2O_4$ 、 $NiMn_2O_4$  3 种负极材料为例, 介绍了  $AMn_2O_4$  负极材料的储能机理、合成方法、以及结构-储锂性能之间构效关系, 并提出了各材料目前存在的问题和相应的解决方案, 以促进其在锂离子电池市场上的进一步推广和应用。

**关键词:** 二元锰基复合金属氧化物; 锂离子电池; 负极材料

中图分类号: TB34

文献标识码: A

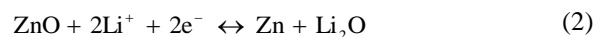
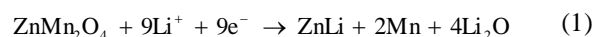
文章编号: 1002-185X(2016)07-1910-07

近年来, 锂离子电池 (LIBs) 以安全性高、循环性能稳定、工作电压高、无记忆效应、自放电率低等优点, 已经被广泛应用于各种便携式电子产品上, 除此之外, LIBs 还被认为是电动汽车用动力电池的理想选择, 但是, 用于电动汽车的动力电池需要高能量密度和功率密度。因此, 迫切需要更高性能的 LIBs<sup>[1-5]</sup>。目前, 作为商业化应用最普遍的负极材料石墨, 无论是在比容量、能量密度或是功率密度方面都已经无法满足新一代新型动力电池的需求。因此, 改进传统材料的性能和开发出新的高可逆比容量、高倍率性能和长循环寿命的材料是科研工作者们不断追求的目标。与传统的石墨负极材料相比, 过渡金属氧化物 (TMOs) 拥有更高的理论比容量 (700~900 mAh/g), 并具有较好的比功率特性, 可满足动力电池的需要, 被认为是理想的替代材料<sup>[6,7]</sup>。

自从2000年法国科学家P. Poizot<sup>[7]</sup>在《Nature》杂志上首次报道了TMOs可以作为LIBs的负极材料后, TMOs负极材料便逐渐引起人们的重视。而在众TMOs中, 以二元锰基氧化物作为负极材料的LIBs可以获得相较于其他TMOs负极材料更高的电压和更高的能量密度, 此外, Mn的价格低廉 (比Co便宜20倍), 来源广泛, 能形成多种氧化物, 环保无污染, 安全。因此, 诸如 $ZnMn_2O_4$ 、 $NiMn_2O_4$ 以及 $CoMn_2O_4$ 等高容量的二元锰基复合金属氧化物负极材料备受瞩目<sup>[8-11]</sup>。

## 1 $ZnMn_2O_4$

对新型高比容量材料的追求, 使科学家将注意力转向了锰基金属氧化物, 其中, 具有尖晶石结构的 $ZnMn_2O_4$ 原材料环保无公害, 价格低廉, 且可以在较低的电位下发生Zn和Mn的转化反应以及Zn与Li的合金化, 因而具有较高的储锂容量。此外, Mn和Zn在充放电反应中, 能互相协同作用, 相对于单一Mn而言, 具有较小的体积变化。因而, 其循环性能会更加稳定。目前, 已通过多种方法合成了 $ZnMn_2O_4$ , 并作为LIBs负极材料进行了相关的电化学性能研究。下列方程式(1)~(4)就是LIBs中以 $ZnMn_2O_4$ 作为负极材料充放电过程中的储能机理<sup>[12-15]</sup>。首先是 $Zn^{2+}$ 和 $Mn^{3+}$ 分别转化成Zn和Mn, 这是首次放电时的氧化还原反应, 它是不可逆的, 理论容量为1008 mAh/g; 之后就是Zn和Mn被氧化成 $Zn^{2+}$ 和 $Mn^{2+}$ , 同时伴随着 $ZnLi$ 和 $Li_2O$ 的形成, 这是可逆的氧化还原反应, 其理论可逆容量高达784 mAh/g。



然而, TMOs在电化学转换反应中会被还原为金属团簇, 同时锂离子 ( $Li^+$ ) 会与氧反应形成 $Li_2O$ 。这将导致体积膨胀及结构的严重破坏, 进而引发容量的迅

收稿日期: 2015-07-16

基金项目: 国家自然科学基金 (51202004)

作者简介: 张龙海, 男, 1988年生, 硕士, 安徽工业大学材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243002, 电话: 0555-2311570

速衰退。为了解决这些问题, 诸多方法(包括材料的纳米化、材料的形貌控制及各种碳基添加剂的引入等)被采用。

### 1.1 纳米化

当前商用LIBs绝大部分使用的是微米尺度的电极材料。对于这种尺寸的材料来说, 反应物分子或者离子很难进入材料的中心部位, 从而造成了活性物质利用率低, 且限制了离子的快速扩散。因此, 该种电极材料难以满足高性能LIBs的要求。而纳米尺度的电极材料具有比表面积大, 离子与电子扩散路径短和结构稳定等特点, 因而能表现出更高的比容量, 倍率性能和更好的循环性能。正是因为纳米材料的诸多优点, LIBs负极材料纳米化被认为是改善电极材料电化学性能的有效手段之一。

目前, 纳米尺度的 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ 材料已经通过多种方法得到, 并对其电化学性能进行了研究。2002年, 李升宪等人<sup>[16]</sup>采用固相法合成的 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ 纳米材料, 初始容量为140 mA/g, 循环200多次后容量衰减到125 mAh/g, 衰减率为10%。2008年, Y. Y. Yang 等人<sup>[14]</sup>通过聚合物热解法制备出了30~60 nm 尺寸的 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ 纳米颗粒, 将合成的材料进行电化学性能测试。当电流密度为100 mA/g时, 初始放电容量为1302 mAh/g, 经过50次的充放电循环后, 保持在569 mAh/g。2011年, F. M. Courtel 等人<sup>[12]</sup>采用共沉淀法合成出了75~150 nm尺寸的 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ 颗粒, 以0.1 C充放电, 90次循环后的可逆容量为690 mAh/g, 容量保持率达88%, 显示出很好的循环稳定性。之后, 该研究小组<sup>[17]</sup>进一步采用水热法一步合成出了尺寸更小的 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ 纳米颗粒( $\leq 5$  nm), 在C/10下, 经过40次充放电后得到430 mAh/g的比电容, 虽然只有理论容量(784 mAh/g)的55%, 但是, 该值仍高于当前商用石墨负极材料的容量。2013年, 陈元峻等人<sup>[18]</sup>采用水热法合成的 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ 纳米颗粒, 在100 mA/g的电流密度下, 首次放电容量为1302 mAh/g, 首次充电容量628 mAh/g, 90次循环后, 其可逆比容量仍保持在649 mAh/g。2011年, Y. F. Deng等人<sup>[15]</sup>通过溶胶-凝胶法制备的具有大量孔隙结构的 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ 纳米颗粒, 在100 mA/g的电流密度下, 200周循环后, 其可逆容量为650 mAh/g, 这主要得益于其多孔结构, 不仅增大了电解液和电极的接触面积, 而且能在一定程度上缓冲充放电过程中的体积变化。

除了上述普遍采用的固相法和液相法外, 气相法同样被应用于合成各种LIBs负极材料, 2013年, S. H. Choi 等人<sup>[19]</sup>采用火焰喷雾法成功制备出了 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ 纳米颗粒, 在300 mA/g的电流密度下, 其首次放电容

量为1192 mAh/g, 经40次循环后, 容量保持率为78%, 当在1000 mA/g的大电流密度下, 经160周循环后, 其可逆比容量仍保持在670 mAh/g, 展示了其出色的倍率性能。

除了上述简单 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ 纳米粒子外, 一维(1D)或二维(2D) $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ 纳米材料也被成功制备并应用在LIBs负极材料中。2011年, S. W. Kim等人<sup>[20]</sup>制备的1D  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ 纳米线在100 mA/g电流密度下, 经过40周循环后, 仍保持650 mAh/g的高比容量。2012年, J. Zhao 等人<sup>[21]</sup>以复合金属有机骨架纳米材料为前驱, 制备出了2D  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ 纳米片, 在60 mA/g的电流密度下, 经过30周的循环充放电, 其比容量仍保持500 mAh/g以上, 即使当电流密度高达1800 mA/g, 其容量仍可达到324 mAh/g。2013年, Z. C. Bai等<sup>[22]</sup>合成出的多孔 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ 纳米棒材料, 在500 mA/g电流密度下, 经过100周循环后, 表现出了517 mAh/g的可逆比容量, 这主要归因于其独特的低维、纳尺度和介孔结构, 这种结构不仅提供了更快捷的电子传输通道, 而且其充足的间隙空间也可以一定程度上缓冲 $\text{Li}^+$ 脱嵌时的体积变化, 从而使该材料表现出了更高的比容量和更好的循环稳定性。2013年, 耿桂宏等人<sup>[23]</sup>采用丙烯酸络合溶-胶凝胶法成功制备出锂离子电池用2D片层状结构 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ 负极材料, 电化学测试结果表明, 这种2D规则片层状结构的负极材料具有较高的容量和良好的循环性能, 在0.1 C倍率下, 其首次放电比容量达992.9 mAh/g, 循环60周后放电比容量为308.4 mAh/g。

纳米尺寸 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ 负极材料与微尺度或者块状电极材料相比, 具有更大的比表面积, 更短的离子与电子扩散路径, 也正是因为纳米电极材料具有如上诸多的优点, LIBs电极材料尺度纳米化成为了当前LIBs电极材料研究领域的热点之一。

### 1.2 微纳中空结构

由于其独特的结构优势, 中空微纳结构材料成为LIBs负极材料的研究热点之一。首先, 该微纳中空结构是由纳尺度单元构筑而成, 兼顾二者储能优势; 其二, 中空结构内外壁的存在, 增大了电活性表面以及嵌锂容量; 其三,  $\text{Li}^+$ 在空心结构中的扩散距离被缩短到了壳壁的厚度, 有利于 $\text{Li}^+$ 的快速扩散; 最后, 中空结构具有极强的结构韧性, 可以有效缓冲充放电过程中由合金化体积变化所产生的应力。这将有利于提高材料的比容量, 倍率性能和循环稳定性。

2011年, 王洪波等人<sup>[24]</sup>通过溶剂热法合成了 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ 微米空心球, 并就中空球结构和纳米颗粒 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ 负极材料性能进行了比较。电化学测试数据表明, 空心球和纳米颗粒具有相近的首次放电容量

1335 和1330 mAh/g, 但是, 在50次循环后, 容量分别为433和356 mAh/g, 表现出了循环性能上的差异, 在倍率性能方面, 当电流密度从50 mA/g递增至400 mA/g时, 空心球的容量从702 mAh/g衰减至245 mAh/g, 而纳米颗粒的容量则从564 mAh/g衰减至101 mAh/g, 以上数据均表明微米中空球负极材料的循环性能和倍率性能要优于纳米颗粒负极材料。2012年, G. Q. Zhang 等人<sup>[25]</sup>以PVP-EG溶剂体系成功制备出了具有高储锂特性的双层壳空心微球结构的ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (图1)。基于高温煅烧过程中产生的2种反方向的力的共同作用(图1a), 即产生了此种双层空心壳结构(图1b)。该负极材料在400 mA/g的高电流密度下, 120周的循环充放电后, 仍保有750mAh/g的比容量(图1c), 表现出了较高的比容量和循环稳定性。同时, 该独特的ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 负极材料具有良好的倍率特性(图1d)。

2013年, X. F. Chen等人<sup>[26]</sup>以MnCO<sub>3</sub> 球为模板, 成功制备出了ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>空心球, 电化学数据显示, 其在100 mA/g的电流密度下的初始放电容量高达1260 mAh/g, 40次循环后, 仍有599 mAh/g的比容量, 即使在1000 mA/g的更高电流密度下, 也保有450 mAh/g的比容量, 表现出了较好的循环性能和高倍率充放电性能。2014年, C. Z. Yuan等人<sup>[27]</sup>采用无模板法成功合成的具有中空介孔结构的ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 微球, 在780 mA/g

的高电流密度下循环充放电565次后, 依然具有高达612 mAh/g的可逆比容量, 其出色的电化学性能得益于该材料特殊的介孔和中空结构。

上述各 ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 微纳米材料的电化学性能测试结果表明, 这种独特的中空微纳结构确实有利于提高 ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 负极材料的比容量和循环稳定性。

### 1.3 碳基复合材料

由于 TMOs 导电性较差, 以及 Li<sup>+</sup>在嵌入/脱嵌过程中产生的体积变化会引起电极材料结构的破坏, 导致循环性能差等问题。对此, 可以通过合理的物理或化学方法与导电性良好且具有稳定结构的炭材料(如: 炭气凝胶、石墨烯等)进行有机复合, 充分利用复合材料各组分间相互耦合及协同作用来解决上述 TMOs 所存在的共性问题<sup>[28-31]</sup>。

2014年, L. W. Yin 等人<sup>[32]</sup>合成的 ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/炭气凝胶复合材料表现出了高于纯相 ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 材料的电化学性能。ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/炭气凝胶复合材料在 100 mA/g 的电流密度下, 循环 50 次后, 表现出 833 mAh/g 的高容量, 高于 ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 材料的理论比容量。该材料性能上的巨大改善得益于炭气凝胶的连续三维贯通的导电网络、丰富孔结构、较大比表面积以及纳米尺度 ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 之间的协同作用。

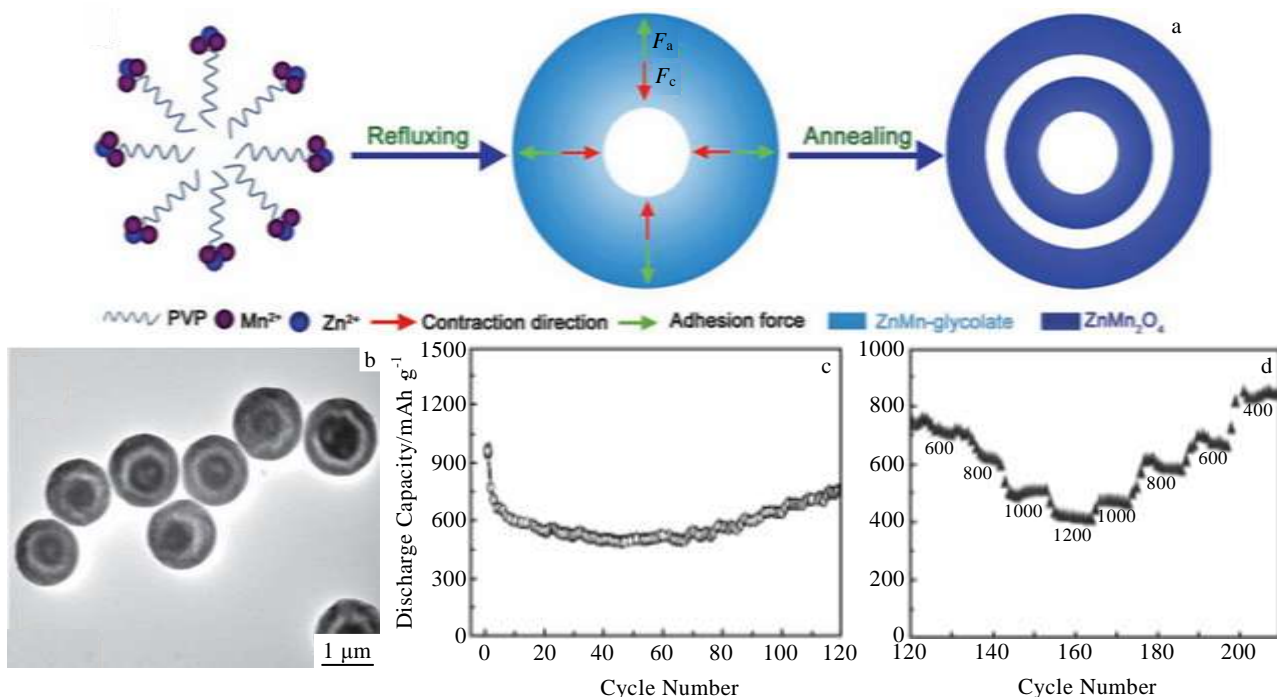


图 1 双壳空心微球结构 ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的形成机理, TEM 照片, 在电流密度 100 mA/g 下的循环曲线及不同倍率下的循环性能图  
Fig.1 Schematic illustration of the formation process (a); TEM image of ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ball-in-ball hollow microspheres (b); discharge capacity-cycle number curves at a rate of 400 mA/g (c) and cycling performance at different rates of ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ball-in-ball hollow microspheres (d)<sup>[25]</sup>

石墨烯是由  $sp^2$  杂化碳原子组成的单层二维蜂巢结构的纳米材料。与活性炭等常规炭材料相比，石墨烯用作 LIBs 电极材料时，具有比表面积大、电子导电性高、力学性能好等特点。因此，石墨烯与 TMOs 的复合被认为是提高  $ZnMn_2O_4$  负极材料电化学性能的理想方法之一。2013 年，Z. M. Zhen 等人<sup>[33]</sup>成功制备出了石墨烯包覆多孔  $ZnMn_2O_4$  纳米棒材料，在 100 mA/g 的电流密度下，其初始容量为 960 mAh/g，经过 50 次充放电之后，仍有 707 mAh/g 的容量，其容量衰减仅 26.4%，与之相比，未经任何处理的多孔  $ZnMn_2O_4$  纳米棒材料，虽然表现出了更高的初始容量 1690 mAh/g，但随着充放电的进行，过大的体积变化造成  $ZnMn_2O_4$  结构的破坏，使得该材料的衰减严重，在 50 次循环后，其容量就降至 560 mAh/g。因此，石墨烯包覆多孔  $ZnMn_2O_4$  纳米棒复合材料拥有更高的可逆容量和更好的循环性能。

#### 1.4 自支撑阵列结构

自支撑阵列结构通常是由纳米管、纳米棒、纳米墙或三维结构等材料直接在集流体基体上原位生长而制得，这种特殊的结构不仅缩短了  $Li^+$  和电子的扩散路径，增加了电极与电解液的接触面积，限制了体积膨胀，同时该结构负极材料无需导电剂和粘结剂的特点，

极大的增强了材料的导电性。

2013 年，J. G. Kim 等<sup>[34]</sup>以钛片为集流体， $ZnO$  纳米管为模板合成了 1D  $ZnMn_2O_4$  纳米管阵列结构负极材料（图 2a）。在 100 mA/g 的电流密度下，该电极表现出了 1198.3 mAh/g 的初始放电容量（图 2b），且经过 100 周的循环后仍保持 784.3 mAh/g 的高容量（图 2c），表现出了优异的比容量和循环稳定性，作为对照，Kim 同样测试了  $ZnMn_2O_4$  纳米颗粒的电化学性能，该材料在相同的电流密度下，经过 100 次循环后的容量为 507.5 mAh/g，继续增加电流密度至 3200 mA/g 时， $ZnMn_2O_4$  纳米管负极材料仍有 243.5 mAh/g 的比容量（图 2d），而  $ZnMn_2O_4$  纳米粒负极材料只有 25.5 mAh/g，进一步说明了相比于涂片电极，自支撑纳米阵列结构确实拥有更优异的电化学储能能力。

## 2 $CoMn_2O_4$

在上述复合二元锰基氧化物中，具有高理论容量的  $CoMn_2O_4$ （691 mAh/g）同样被认为是代替石墨电极的优异材料。2011 年，F. M. Courtel 等人<sup>[12]</sup>制备了亚微米级  $CoMn_2O_4$  颗粒，电化学数据表明，在 69 mA/g 的电流密度下，经过 50 次的循环后，表现出了 515 mAh/g 的可逆容量，容量衰减了 36%，其电化学性能

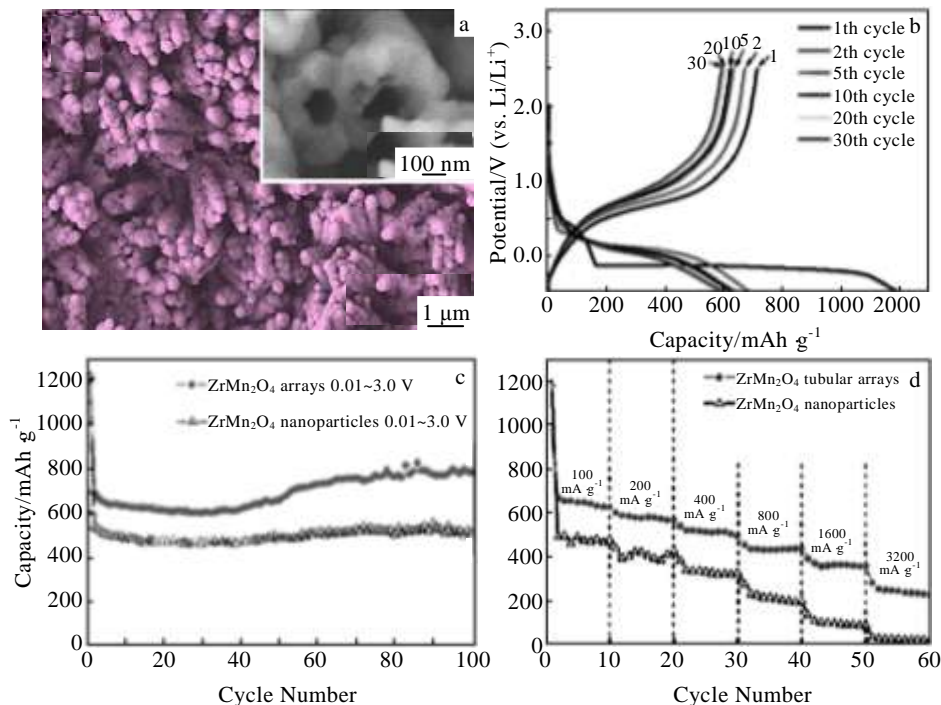


图 2 1D 纳米管阵列结构  $ZnMn_2O_4$  的 SEM 照片，恒流充放电曲线，在 100 mA/g 的电流密度下的充放电循环曲线以及在不同电流密度下的循环曲线

Fig.2 SEM image of  $ZnMn_2O_4$  tubular array (a); voltage profiles of  $ZnMn_2O_4$  tubular array at 100 mA/g (b); discharge capacity-cycle number curves (c) and cycling performance at various current density from 100 mA/g to 3200 mA/g of  $ZnMn_2O_4$  tubular array and  $ZnMn_2O_4$  nanoparticles (d)<sup>[34]</sup>

远低于同类型的  $ZnMn_2O_4$  负极材料。

为了进一步提高  $CoMn_2O_4$  负极材料的电化学性能, 2013 年, L. J. Wang 等<sup>[35]</sup>人利用低维纳米结构材料的高比表面积、快速的电子传输通道、优异的动力学性能等优点, 以  $\beta-MnO_2$  纳米棒作为反应模板, 制备出了直径 100 nm、长度 10  $\mu m$  的单晶  $CoMn_2O_4$  纳米棒, 电化学测试表明, 在 1000 mA/g 的电流密度下,  $CoMn_2O_4$  纳米棒的可逆容量达到了 400 mAh/g, 在 100 次循环充放电后, 其库伦效率可达到 99.7%。2012 年, X. W. Lou 等人<sup>[36]</sup>制备出了双层壳空心微纳米立方块结构的  $CoMn_2O_4$  (图 3a), 这是首次将中空结构  $CoMn_2O_4$  材料应用在 LIBs 负极材料, 利用中空结构材料的比表面积大和结构稳定的优势, 提高了材料的容量和循环稳定性。在 200 mA/g 的电流密度下, 第 2 次的放电比容量为 827 mAh/g, 经过 50 次循环后其容量保持在 624 mAh/g, 只衰减了 24.5%。即使在 800 mA/g 的电流密度下, 经过 40 次后, 仍保有 406 mAh/g 的比容量, 表现出了优越的循环性能和较高的倍率性

能 (图 3b)。

之后, L. Hu 等<sup>[37]</sup>合成出了尖晶石型分层多孔微球结构的  $CoMn_2O_4$ , 特殊的分层多孔结构使  $CoMn_2O_4$  微球获得了更大比容量、更长循环寿命和更优倍率性能。如图 4a, 4b 所示, 在 100 mA/g 的电流密度下, 经过 65 圈循环后,  $CoMn_2O_4$  微球比容量保持在 894 mAh/g, 相对于第 2 次的放电容量 942 mAh/g, 容量只衰减了 5.1%。表现出了优异的循环稳定性。与 X. W. Lou 等人<sup>[37]</sup>制备的中空立方体结构  $CoMn_2O_4$  以及 F. M. Courtel 等人<sup>[12]</sup>合成的亚微米级  $CoMn_2O_4$  电极材料相比, 电化学性能上更为出色。

### 3 $NiMn_2O_4$

在  $AMn_2O_4$  ( $A = Co, Ni, Zn$ ) 系列中, F. M. Courtel 等人<sup>[12]</sup>也通过共沉淀法制备出了  $NiMn_2O_4$  纳米颗粒, 并首次以  $NiMn_2O_4$  为 LIBs 负极材料, 对其电化学性能进行了研究。从图 5a, 5b 中能够看出,  $NiMn_2O_4$  纳米粒具有相对于  $ZnMn_2O_4$ 、 $CoMn_2O_4$  更高

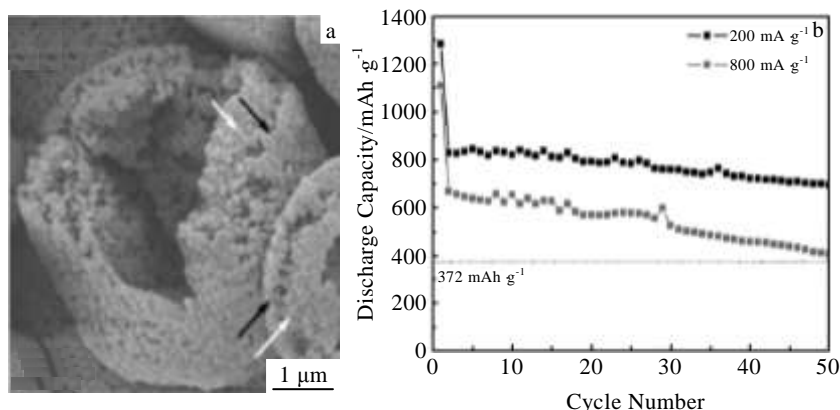


图 3 空心微纳米立方体结构  $CoMn_2O_4$  的 SEM 照片及在 200 和 800 mA/g 电流密度下的充放电循环曲线  
Fig.3 FESEM image (a) and cycling performance of double-shelled  $CoMn_2O_4$  hollow microcubes at current density of 200 and 800 mA/g (b)<sup>[36]</sup>

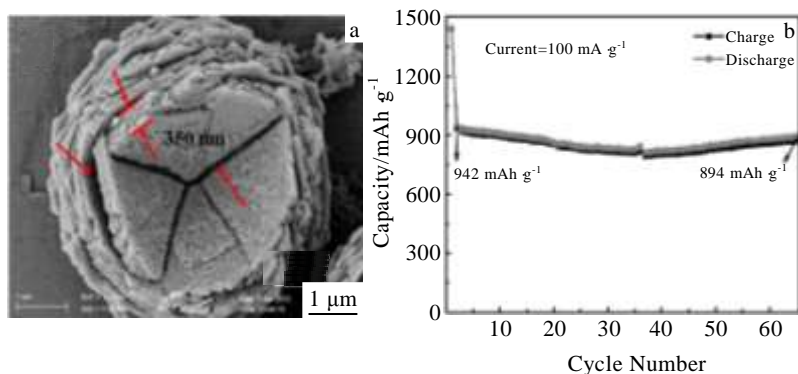


图 4 分层多孔微球结构  $CoMn_2O_4$  的 SEM 照片及在 100 mA/g 电流密度下的充放电循环曲线  
Fig.4 SEM image (a) and cycling performance of  $CoMn_2O_4$  hierarchical microspheres at a current density of 100 mA/g (b)<sup>[37]</sup>

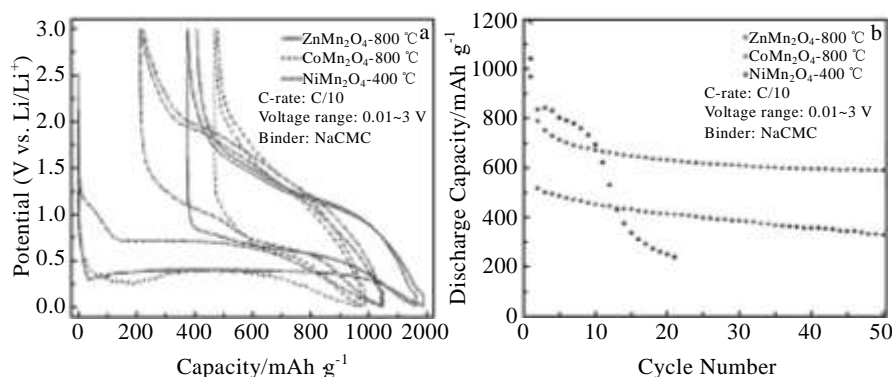


图5 ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 3种负极材料的恒流充放电曲线和充放电循环曲线

Fig.5 Voltage profiles (a) and discharge capacity-cycle number curves (b) of ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as indicated<sup>[12]</sup>

的初始放电容量,然而,在4次充放电循环后,容量迅速衰减,20次后降至210 mAh/g,这种大幅度的容量衰减主要是反应过程中在NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>表面生成的SEI膜,阻断了锂离子的正常移动,进而阻断了储锂反应。基于此,目前关于NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>储锂性能的研究甚少,具有很大的发展空间。

#### 4 结 语

所介绍的ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 3种负极材料具有价格低廉、环保无污染、理论容量高、循环稳定等特点,表现出了巨大的研究和实用价值。但是,TMOs的导电性较差,且在电化学合金化过程中产生的体积膨胀会导致负极材料的粉化和结构的塌陷,导致容量快速衰减。对此,通过对材料的纳米化,构筑中空微纳材料,形成炭基复合材料等方法,增加材料的导电性,缩短离子和电子的扩散路径,缓解Li<sup>+</sup>在嵌入/脱嵌过程中产生的体积变化,成功实现了材料电化学储锂性能的进一步优化。但随着新一代电动汽车及混合动力汽车的商品化开发,对LIBs的性能提出了更高的要求。因此,如何进一步提高电极材料高倍率下的高比容量仍会是今后LIBs的研究热点之一。

#### 参考文献 Reserences

[1] Tarascon J M, Armand M. *Nature*[J], 2001, 414(6861): 359  
 [2] Idota Y, Kubota T, Matsufuji A *et al. Science*[J], 1997, 276(5317): 1395  
 [3] Armand M, Tarascon J M. *Nature*[J], 2008, 451: 652  
 [4] Guo Y G, Hu J S, Wan L J. *Adv Mater*[J], 2008, 20(15): 2878  
 [5] Bruce P G, Scrosati B, Tarascon J M. *Angew Chem Int Ed*[J], 2008, 47(16): 2930  
 [6] Holze R. *J Solid State Electrochem*[J], 2005, 9(11): 794  
 [7] Poizot P, Laruelle S, Grugeon S *et al. Nature*[J], 2000,

407(6803): 496

[8] Ding Y L, Zhao X B, Xie J *et al. J Mater Chem*[J], 2011, 21: 9475  
 [9] Kim D K, Muralidharan P, Lee H W *et al. Nano Lett*[J], 2008, 8: 3948  
 [10] Zhang X L, Cheng F Y, Zhang K *et al. RSC Adv*[J], 2012, 2: 5669  
 [11] Zhou L, Wu H B, Zhu T *et al. J Mater Chem*[J], 2012, 22: 827  
 [12] Courtel F M, Duncan H, Abu-Lebdeh Y *et al. J Mater Chem* [J], 2011, 21: 10 206  
 [13] Xiao L, Yang Y Y, Yin J *et al. J Power Sources*[J], 2009, 194(2): 1089  
 [14] Yang Y Y, Zhao Y Q, Xiao L F. *Electrochem Commun*[J], 2008, 10: 1117  
 [15] Deng Y F, Tang S D, Zhang Q M *et al. J Mater Chem*[J], 2011, 22(32): 11 987  
 [16] Li Shengxian(李升宪), Li Baoqi(李保旗), Yang Hanxi(杨汉西) *et al. Battery Bimonthly*(电 池)[J], 2002, 32(1): 3  
 [17] Courtel F M, Abu-Lebdeh Y, Davidson I J. *Electrochem Acta*[J], 2012, 71: 123  
 [18] Chen Yuanjun(陈元峻), Chen Xuefa(陈学法), Li Bin(李 斌). *Guangzhou Chemical Industry*(广州化工)[J], 2013, 41(2): 79  
 [19] Choi S H, Kang Y C. *Int J Electrochem Sci*[J], 2013, 8(5): 6281  
 [20] Kim S W, Lee H W, Muralidharan P *et al. Nano Res*[J], 2011, 4(5): 505  
 [21] Zhao J, Wang F Q, Su P P *et al. J Mater Chem*[J], 2012, 22: 13 328  
 [22] Bai Z C, Fan N, Sun C H. *Nanoscale*[J], 2013, 5: 2441  
 [23] Geng Guihong(耿桂宏), Luo Shaohua(罗绍华), Deng Lina(邓丽娜) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有

- 金属材料与工程[J], 2013, 42(1): 280
- [24] Wang Hongbo(王洪波), Cheng Fangyi(程方益), Tao Zhanliang(陶占良). *Chinese J Inorg Chem*(无机化学学报)[J], 2011, 27(5): 816
- [25] Zhang G Q, Yu L, Wu H B *et al. Adv Mater*[J], 2012, 24: 4609
- [26] Chen X F, Qie L, Zhang L L *et al. J Alloy Compd*[J], 2013, 559: 5
- [27] Yuan C Z, Li J Y, Hou L R *et al. Part Part Syst Charact*[J], 2014, 31: 657
- [28] Li J F, Huang Y F, Ding Y *et al. Nature*[J], 2010, 464(7287): 392
- [29] Joo S H, Park J Y, Tsunok C *et al. Nat Mater*[J], 2009, 8(2): 126
- [30] Lim B, Jiang M J, Camargo P H C *et al. Science*[J], 2009, 324(5932): 1302
- [31] Yan C L, Nikolova L, Dadvand A *et al. Adv Mater*[J], 2010, 22(15): 1741
- [32] Yin L W, Zhang Z W, Li Z Q *et al. Adv Funct Mater*[J], 2014, 24(26): 4176
- [33] Zheng Z M, Cheng Y L, Yan X B *et al. J Mater Chem A*[J], 2014, 2: 149
- [34] Kim J G, Lee S H, Kim Y *et al. ACS Appl Mater Interfaces*[J], 2013, 5(21): 11 321
- [35] Wang L J, Liu B, Ran S H *et al. J Mater Chem A*[J], 2013(1): 2139
- [36] Zhou L, Zhao D Y, Lou X W. *Adv Mater*[J], 2012, 24(6): 745
- [37] Hu L, Zhong H, Zheng X *et al. Sci Rep*[J], 2012, 2: 986

## Research Progress of Mn-based Mixed Binary Metal Oxide Anodes for Lithium-ion Battery

Zhang Longhai<sup>1</sup>, Hou Linrui<sup>1</sup>, Lian Lin<sup>1</sup>, Wang Lishi<sup>2</sup>, Yuan Changzhou<sup>1</sup>

(1. Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China)

(2. Tianjin EV Energies Co., Ltd, Tianjin 300380, China)

**Abstract:** Among various Li-ion battery (LIB) anodes, the binary Mn-based transition metal oxides ( $AMn_2O_4$ ,  $A = Zn, Co, Ni, etc.$ ) have been proven to be the ideal anodes for LIBs. This review mainly introduced their energy storage mechanism, synthetic methods and relationship between the structure and Li-storage properties, based on three kinds of anode materials of  $ZnMn_2O_4$ ,  $CoMn_2O_4$  and  $NiMn_2O_4$ . The problems of each material and corresponding settlements were presented to facilitate its promotion in the LIB market.

**Key words:** binary Mn-based transition metal oxides; lithium-ion battery; anodes

---

Corresponding author: Yuan Changzhou, Ph. D., Professor, School of Materials Science & Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, P. R. China, Tel: 0086-555-2311570, E-mail: ayuancz@163.com