

LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Ag 复合材料的制备及其电化学性能

何则强^{1,2}, 熊利芝^{1,2}, 梁凯¹, 卢彪¹

(1. 吉首大学 生物资源与环境科学学院, 吉首 416000;
2. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘要:采用流变相法合成 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 粉末。以甲醛为还原剂, 采用化学镀法制备 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Ag 复合材料。通过 X 射线衍射分析、扫描电镜分析以及电化学测试等手段对 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Ag 的微观结构、表面形貌和电化学性能进行研究。结果表明: 在 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Ag 中, LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 表面被包覆一层分散均匀且颗粒大小均匀的 Ag, Ag 颗粒的大小为 200~300 nm。Ag 颗粒的存在增加 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 颗粒之间的电子导电性, 降低电池的极化作用, 减少锰的溶解, 使得 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Ag 具有比 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 更高的可逆容量、更稳定的循环性能和更好的倍率性能。以 0.2C 放电时, LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Ag 的首次放电容量达到 143.8 mA·h/g; 而经 100 次循环后, 以 0.2C 和 2.0C 放电时, LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Ag 的容量保持率分别达到 99.2% 和 86.8%。

关键词:锂离子电池; LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄; 银; 包覆; 化学镀

中图分类号: O646.21 文献标志码: A

Preparation and electrochemical performances of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Ag composite

HE Ze-qiang^{1,2}, XIONG Li-zhi^{1,2}, LIANG Kai¹, LU Biao¹

(1. College of Biology and Environmental Science, Jishou University, Jishou 416000, China;
2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ powders were prepared by rheological method. LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Ag composite was prepared by electroless plating method using formaldehyde as reductant. The microstructure, surface morphology and electrochemical properties of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Ag composite were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and electrochemical methods. The phase analysis shows that Ag particles with a uniform size of 200–300 nm are dispersed on the surface of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ instead of entering the spinel structure. According to the electrochemical tests results, it is clear to see that Ag additives efficiently improve the cycling stability, reversibility and high-rate discharge capacity of pristine LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ by increasing the electrical conductivity between LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ particles, decreasing the polarization of cathode and reducing the dissolution of Mn. The first discharge capacity of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Ag composite is higher than 143.8 mA·h/g at 0.2C. After cycling 100 times at 0.2C and 2.0C, the capacity retention of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Ag composite are 99.2% and 86.8%, respectively.

Key words: Li ions battery; LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄; Ag; coating; electroless plating

随着人们生活水平的提高, 锂离子电池作为一种新型绿色高能电池, 因其工作电压高、比容量大、循环寿命长、自放电率低、无记忆效应及对环境友好等优点, 被广泛应用于移动电话、摄像机、笔记本电脑

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20376086); 中国博士后科学基金资助项目(2005037700); 湖南省自然科学基金资助项目(07JJ3014); 湖南省教育厅科学研究资助项目(07A058); 中南大学博士后科学基金资助项目(2004107)

收稿日期: 2009-06-08; 修订日期: 2009-10-25

通信作者: 何则强, 副教授, 博士; 电话: 0743-8563911; E-mail: csuhzq@163.com

等便携式设备。并随着在电动汽车、无绳电动工具及军事上的应用，对锂离子电池的性能要求越来越高。为此，需要开发电压更高、电池容量更大的正、负极材料。过渡金属阳离子取代的尖晶石型锂锰氧化物 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}$) 由于具有 4.5 V 以上的高电压充放电平台和更高的能量密度，受到人们的广泛关注^[1-8]。在这些 5 V 级正极材料中， $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 因其高容量、高电压(4.7 V)和良好的循环性能而倍受瞩目^[9-10]。

目前， $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的合成方法有固相法^[11]、溶胶-凝胶法^[7, 9]、共沉淀法^[1]、乳胶法^[12]、复合碳酸盐法^[13]、熔盐法^[14]、燃烧法^[15]和超声喷雾分解法^[16]，但这些方法或制备方法繁杂，或制备的材料性能欠佳。利用流变相法可以克服以上几个缺点。采用流变相反应法将 2 种或 2 种以上的固体反应物机械混合均匀和充分研磨后，加入适量的水或其他溶剂，调制成流变态。在该状态下，固体混合物和溶剂充分接触，形成不分层、流变的体系。将该体系置于适当条件下反应得到前驱体，然后将前驱体热分解得到样品。该方法在较低温度下使固体反应物处于流变状态，增强固体粒子间的有效接触，具有合成温度较低、煅烧时间较短、颗粒细且分布均匀等特点，已经被用来制备锂离子电池正极材料^[7, 17-18]。

已有研究表明，虽然 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料的循环性能比较好，然而，在较高温度下，由于产生的酸破坏正极材料的结构，因此容量不断发生明显衰减。同时，由于 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的电压高，氧化性强，在充、放电过程中容易导致电解质的分解，使电极的循环性能变差。为了解决这个问题，就需要在电极表面包覆一层薄而稳定的阻隔物，将正极材料与电解液隔离，以有效阻止二者之间的相互作用，提高材料的热稳定性、结构稳定性、循环性能和倍率放电特性等。基于这种原理， Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 AlPO_4 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 Bi_2O_3 等氧化物都被用来对锂离子电池正(负)极材料进行改性研究^[19-23]。在电极材料表面包覆一层导电金属(如 Ag 和 Cu 等)也是研究者常常采用的改性方法。如 GUO 等^[24]采用热分解 AgNO_3 的方法在 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 表面包覆一层金属银。而 HE 等^[25]采用传统的银镜反应法在 TiO_2 表面包覆一层金属 Ag。他们认为由于 Ag 的包覆增加了电极材料的导电性，降低了电池的极化作用，使得电极材料的循环性能和高倍率性能显著提高。

关于 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的表面改性，目前已有报道用有 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ^[22] 和 Bi_2O_3 ^[23] 来包覆 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料以改善其电化学性能。但关于在 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 表面包覆

金属银的研究鲜见报道。本文作者采用流变相法制备 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ，并采用化学镀法制备 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Ag}$ 复合材料，研究其电化学性能。

1 实验

1.1 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的制备

将 $\text{CH}_3\text{COOLi}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)3.00 g、 NiNO_3 (分析纯)2.68 g 和 MnCO_3 (分析纯)5.07 g 充分研磨，加入一定量的乙醇+水(体积比为 1:1)溶液以将混合物调到糊状，然后加入 10 mL 30% 的氨水，充分研磨后置于 150 烘箱中烘干，得到前驱体。将前驱体在 400 空气气氛中预热处理 4 h 以分解醋酸盐，于 850 加热 6 h 以促进其晶化，最后于 600 加热 12 h(再氧化)，随炉冷却得到 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 样品。

1.2 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Ag}$ 复合材料的制备

在容器 A 中配制 0.2 mol/L AgNO_3 的溶液，搅拌下缓慢滴加 25% 氨水，至先生成的沉淀恰好完全溶解呈透明溶液，并将其加热到 75 。在容器 B 中将 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 粉末与无水乙醇混合并加热到反应温度，同时用超声波清洗器对其进行分散，分散 5 min 后加入 5 mL 甲醛。然后，将容器 A 中的溶液缓慢倒入容器 B 中，同时用磁力搅拌器搅拌，反应时间 20 min，将所得粉末用蒸馏水洗涤 3 次，在真空烘箱中于 80 烘干，得到 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Ag}$ 复合材料。

镀液配置方法如下：

1) 用电子分析天平称取 0.331 8 g 的 AgNO_3 ，充分溶解于 25 mL 去离子水中，得到澄清透明的 AgNO_3 溶液 1；

2) 将 25% 氨水缓慢倒入 AgNO_3 溶液中，同时用玻璃棒不断搅拌溶液，此时发生反应：首先 AgNO_3 被沉淀生成 AgOH ，如式(1)。但 AgOH 不稳定，随即分解成为黑色的 Ag_2O ，如式(2)。之后，随着氨水量的逐渐增加， Ag_2O 又重新被络合溶解成为 $\text{Ag}[(\text{NH}_3)_2]^+$ ，镀液变为澄清，反应如式(3)。



然后，加入去离子水至 100 mL。

1.3 样品的表征

采用 X 射线衍射仪对样品进行物相分析(Cu K_α 辐

射、40 kV、100 mA、步宽 0.02°、扫描速度 0.5(°)/min, 扫描范围(2θ)为 5°~80°)。采用 JEOL 公司的 JSM-5600LV Scanning Electron Microscope(SEM)在 20 kV 下对样品的表面形貌进行观察。

1.4 样品的电化学性能测试

将质量分数为 80%的样品、10%的乙炔黑和 10% 的聚偏氟乙烯(PVDF)溶解在溶剂 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中形成浆料, 将浆料均匀涂在铝箔上, 涂层的厚度约为 100 μm。将涂好的电极片裁剪成面积为 1 cm²的工作电极, 在 60 °C 下真空干燥 12 h 备用。测试电池采用常规的扣式电池, 以金属锂箔为对电极, 1.0 mol/L LiPF₆ 的 EC/DMC(体积比为 1:1)溶液为电解液, 在充满氩气的手套箱中装配。所有的电化学测试在电化学综合测试系统上完成。

2 结果与讨论

2.1 样品的物相和表面形貌分析

图 1 所示为样品的 XRD 谱。从图 1 可看到, LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 样品的射线衍射图上出现了尖锐的衍射峰, 各衍射峰的峰位与 JCPDF 标准卡片(No.No32-0581)所对应的衍射峰位一致, 没有杂质峰的出现, 表明样品为纯 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄。LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Ag 样品的 XRD 谱的衍射峰的峰位与纯 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 样品的衍射峰位置一致, 只是衍射峰的强度有所降低, 表明 Ag 的包覆并没有改变 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 样品的结构, 但抑制了 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 样品颗粒的长大。同时, 从 Ag 包覆 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 样品的 XRD 谱中看不到 Ag 的衍射峰, 可能是由于包覆材料中 Ag 的含量太少或者晶形太差的缘故。

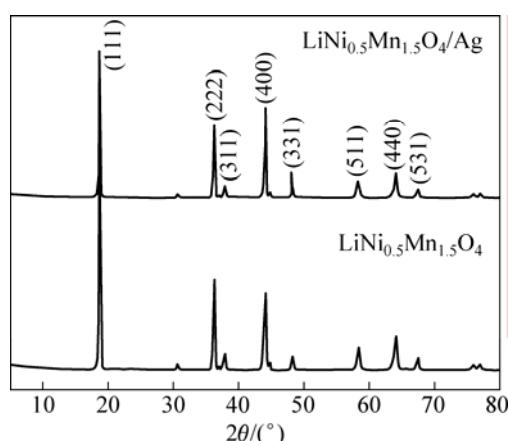


图 1 样品的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of samples

图 2 所示为 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 和 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Ag 的 SEM 像。从图 2 可以看到, 纯 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 的颗粒形状比较规整, 颗粒大小比较均匀, 平均粒径为 2 μm 左右, 但存在一定的团聚。从 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Ag 的 SEM 像可以看出, 在 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 表面包覆了一层分散均匀且颗粒大小均匀的 Ag 颗粒, 可以估算 Ag 颗粒的大小在 200~300 nm 的范围内。Ag 颗粒的存在将改善电极颗粒之间以及电极颗粒与集流体之间的电接触, 导致 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 电化学性能的提高。

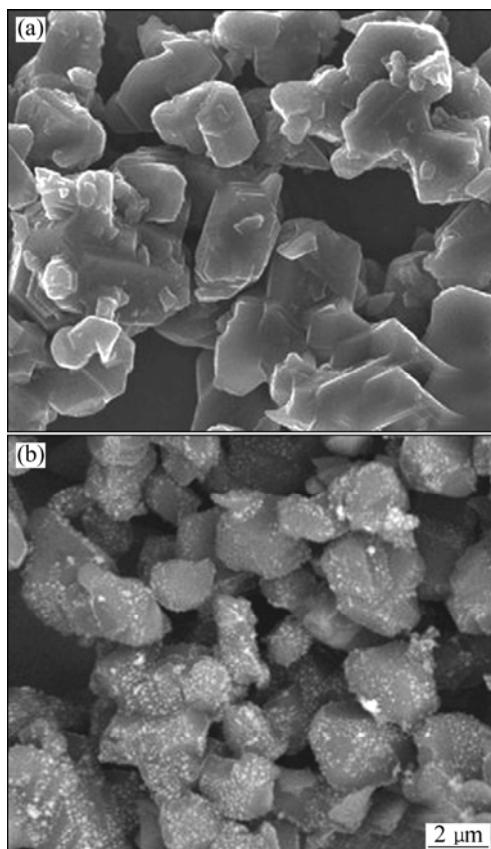


图 2 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 和 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Ag 的 SEM 像

Fig.2 SEM images of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ (a) and LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Ag (b)

2.2 样品的电化学性能

图 3 所示为室温下样品在 0.2C 时的首次充、放电曲线。由图 3 可见, LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 具有高达 4.7 V 的充、放电平台, 首次充电容量为 143.1 mA·h/g, 首次放电容量达 140.5 mA·h/g, 库仑效率达到 98.2%。在 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 表面包覆 Ag 后, 样品的充、放电平台基本没变, 首次充电容量增加到 144.9 mA·h/g, 首次放电容量增加到 143.8 mA·h/g, 库仑效率达到 99.2%, 表明由于 Ag 的包覆, LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 的首次充、放电容量提高。这可能是由于导电 Ag 的包覆使得

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Ag}$ 在充、放电过程中电化学极化变小， Li^+ 扩散能力增强的缘故。

图 4 所示为样品的循环性能曲线。由图 4 可看出，经 100 次循环后， $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的放电容量保持在 138.4 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ ，平均每次循环的容量衰减仅为 0.015%。包覆 Ag 后，经 100 次循环后，样品的放电容量保持在 142.7 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ ，平均每次循环的容量衰减仅为 0.0076%，说明包覆 Ag 后样品的循环性能被提高。这可能是由于在 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 表面包覆一层导电 Ag 后，隔绝了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 与电解质溶液的接触，避免了有害副反应的发生，提高了样品颗粒之间及其与集流体的电接触，降低了 Li^+ 在电极表面与电解质界面之间的电化学阻抗。

图 5 所示为不同放电倍率下样品的首次放电容量。由图 5 可看出，随着放电倍率的增加，2 个样品的首次放电容量都降低。如放电倍率为 0.5C 时， $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Ag}$ 的首次放电容量分

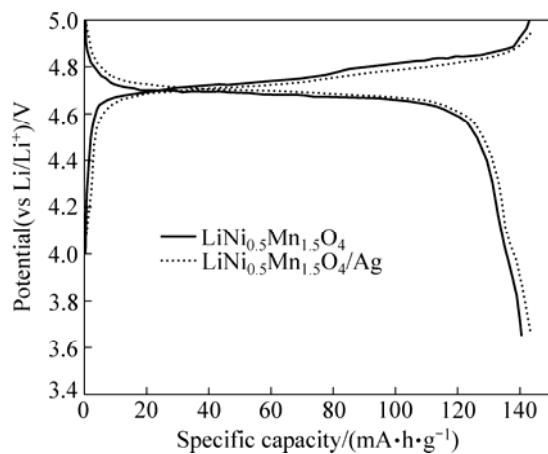


图 3 室温下样品在 0.2C 的充放电曲线

Fig.3 Charge and discharge curves of samples at 0.2C

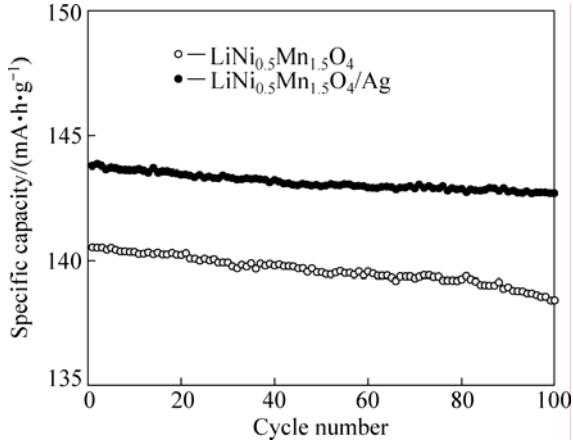


图 4 样品的循环性能曲线

Fig.4 Cycling performance curves of samples at 0.2C

别降低比 0.2C 时降低了 12.3 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 和 3.8 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ ；放电倍率为 2.0C 时， $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Ag}$ 的首次放电容量分别降低了 35.4 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 和 18.2 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。由此可见， $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Ag}$ 的首次放电容量的降低幅度比纯 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的小得多，表明在 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 表面包覆一层 Ag 颗粒有助于保持 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的容量，尤其是在高倍率放电情况下。

图 6 所示为不同放电倍率下 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Ag}$ 样品循环 100 次后的容量保持率。由图 6 可看出，在低倍率(如 0.2C)下，二者的容量保持率差别不大，如 0.2C 放电 100 次后， $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Ag}$ 的容量保持率分别为 98.5% 和 99.2%。随着放电倍率的增加， $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{Ag}$ 的容量保持率显然比 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 高，如 2.0C 放电 100

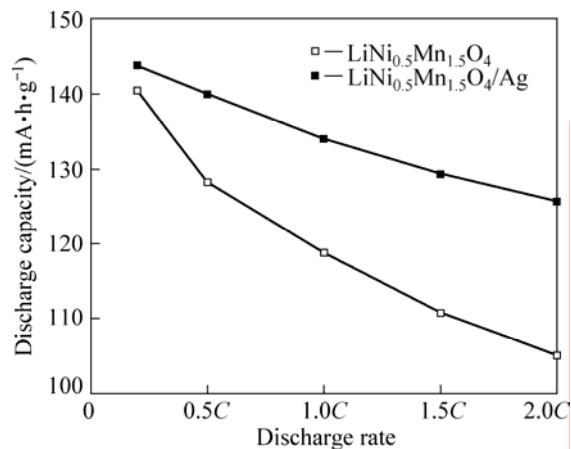


图 5 不同放电倍率下样品的首次放电容量

Fig.5 First discharge capacities of samples at different discharge rates

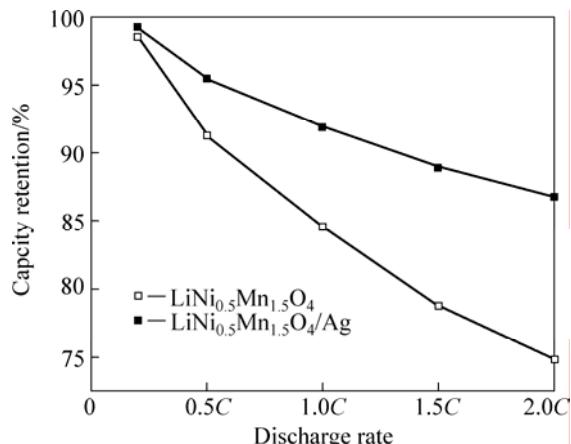


图 6 不同放电倍率下样品循环 100 次后放电容量的保持率

Fig.6 Discharge capacity retention of samples after cycling 100 times at different discharge rates

次后, LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 和 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Ag 的容量保持率分别为 74.8% 和 86.8%。这表明在 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 表面包覆一层 Ag 颗粒有助于保持 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 的高倍率循环稳定性。这可能是由于 Ag 颗粒的存在增强了电极颗粒之间以及电极颗粒与集流体之间的电接触, 降低了电极的极化作用的缘故。

图 7 所示为 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Ag 的循环伏安曲线, 扫描速率为 0.05 mV/s。从图 7 可以看出在充、放电过程中存在 3 对氧化-还原峰。4.0 V 左右的氧化还原峰对应着 Mn³⁺/Mn⁴⁺ 的氧化还原, 而在高电压段出现的大氧化还原峰则对应于 Ni²⁺/Ni⁴⁺ 的氧化还原。经 50 次循环后, 这些氧化还原峰基本重合, 表明 Li⁺ 在 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Ag 中的嵌入-脱嵌反应具有很好的可逆性。同时, 随着充放电循环的进行, 各个氧化还原峰的峰高降低很少, 说明 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Ag 容量衰减较小, 这与图 4 得到的结论一致。

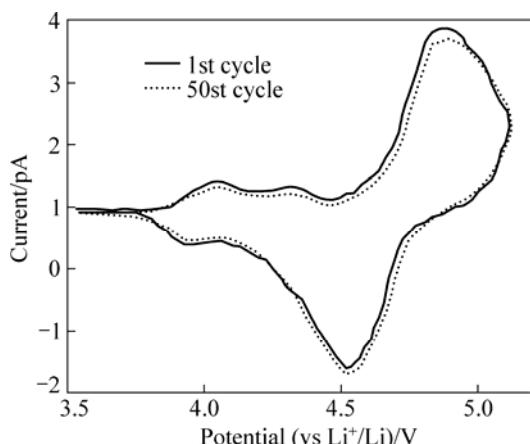


图 7 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Ag 的循环伏安曲线

Fig.7 Cyclic voltammogram curves of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Ag at scanning velocity of 0.05 mV/s

3 结论

1) 采用流变相法合成 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 粉末, 以甲醛为还原剂, 用化学镀法成功制备 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Ag。
2) 在 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Ag 中, LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 的表面被包覆一层分散均匀且颗粒大小均匀的 Ag 颗粒, Ag 颗粒的大小为 200~300 nm。
3) 由于包覆 Ag 后, 增加了 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 颗粒之间的电子导电性, 增加了电极的导电面积, 从而降低了电池极化效应和 Li⁺ 在电极表面与电解质界面之间的电化学阻抗。与未包覆 Ag 的 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 相比, LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄/Ag 具有更高的可逆容量、更稳定的循

环性能和更好的倍率性能。

REFERENCES

- [1] ALCANTARA R, JARABA M, LAVELA P, TIRADO J L. Optimizing preparation conditions for 5 V electrode performance, and structural changes in Li_{1-x}Ni_{0.5}Mn_{1.5}O₄ spinel[J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 47(11): 1829~1835.
- [2] SUN Y K, YOON C S, CH I H. Surface structural change of ZnO-coated LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ spinel as 5 V cathode materials at elevated temperatures[J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 48(5): 503~506.
- [3] ARREBOLA J C, CABALLERO A, HERNAN L, MORALES J. Expanding the rate capabilities of the LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ spinel by exploiting the synergistic effect between nano and microparticles[J]. *Electrochim Solid-State Letts*, 2005, 8(12): A641~645.
- [4] EIN-ELI Y, HOWARD JR W F, LU S H, MUKERIEE S, MCBREEN J, VAUQHEY J T, THACKERAY M M. LiMn_{2-x}Cu_xO₄ spinels (0.1 < x < 0.5): A new class of 5 V cathode materials for Li batteries[J]. *J Electroch Soc*, 1998, 145(4): 1238~1244.
- [5] BONINO F, PANERO S, SATOLLI D, SCROSATI B. Synthesis and characterization of Li₂M_xMn_{4-x}O₈ (M=Co, Fe) as positive active materials for lithium-ion cells[J]. *J Power Sources*, 2001, 97/98: 389~392.
- [6] ALCANTARA R, JARABA M, LAVELA P, LIORIS J M, PEREZ V C, TIRADO J L. Synergistic effects of double substitution in LiNi_{0.5-y}Fe_yMn_{1.5}O₄ spinel as 5 V cathode materials [J]. *J Electroch Soc*, 2005, 152(1): A13~A18.
- [7] ZHONG Q, BONAKDARPOUR A, ZHANG M, GAO Y, DAHN J R. Synthesis and electrochemistry of LiNi_xMn_{2-x}O₄[J]. *J Electroch Soc*, 1997, 144(1): 205~213.
- [8] OHZUKU T, ARIYOSHI K, YAMAMOTO S, MAKIMURA Y. A 3-volt lithium-ion cell with Li[Ni_{1/2}Mn_{3/2}]O₄ and Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O₄: A method to prepare stable positive-electrode material of highly crystallized Li[Ni_{1/2}Mn_{3/2}]O₄[J]. *Chem Letters*, 2001, 30(12): 1270~1274.
- [9] WU X, KIM S B. Improvement of electrochemical properties of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ spinel[J]. *J Power Sources*, 2002, 109(1): 53~57.
- [10] OHZUKU T, TAKEDA S, IWANAGA M. Solid-state redox potentials for Li[Me_{1/2}Mn_{3/2}]O₄ (Me: 3d-transition metal) having spinel-framework structures: A series of 5 volt materials for advanced lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 1999, 81/82: 90~94.
- [11] 方海升, 王志兴, 李新海, 尹周澜, 郭华军, 彭文杰. Li₂CO₃、NiO 和电解 MnO₂ 合成高容量 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 及其表征[J]. 无机化学学报, 2006, 22(2): 311~315.
FANG Hai-sheng, WANG Zhi-xing, LI Xin-hai, GUO Hua-jun,

- PENG Wen-jie. Synthesis and characterization of high capacity $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ using Li_2CO_3 , NiO and electrolytic MnO_2 [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2006, 22(2): 311–315.
- [12] MYUNG S T, KOMABA S, KUMAGAI N, YASHIRO H, CHUNG H T, CHO T H. Nano-crystalline $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ synthesized by emulsion drying method[J]. Electrochimica Acta, 2002, 47(15): 2543–2549.
- [13] LEE Y S, SUN Y K, OTA S, MIYASHITA T, YOSHIO M. Preparation and characterization of nano-crystalline $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ for 5 V cathode material by composite carbonate process[J]. Electrochim Commun, 2002, 4(12): 989–994.
- [14] KIM J H, MYUNG S T, SUN Y K. Molten salt synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel for 5 V class cathode material of Li-ion secondary battery[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(2): 219–227.
- [15] AMARILLA J M, ROJAS R M, PICO F, PASCUAL L, PETROV K, KOVACHEVA D, LAZARRAGA MG, LEJONA I, ROJO J M. Nanosized $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (M=Cr, Co and Ni) spinels synthesized by a sucrose-aided combustion method: Structural characterization and electrochemical properties[J]. J Power Sources, 2007, 17(2): 1212–1217.
- [16] PARK S H, OH S W, MYUNG S T, KANG Y C, SUN Y K. Effects of synthesis condition on $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$ cathode material for prepared by ultrasonic spray pyrolysis method[J]. Solid State Ionics, 2005, 176(5/6): 481–486.
- [17] 何则强, 熊利芝, 吴显明, 刘文萍, 陈上, 黄可龙. 流变相法制备 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 锂离子电池正极材料及其电化学性质[J]. 无机化学学报, 2007, 23(5): 875–878.
HE Ze-qiang, XIONG Li-zhi, WU Xian-ming, LIU Wen-ping, CHEN Shang, HUANG Ke-long. Preparation and electrochemical characterization of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ positive electrode for lithium ion batteries by rheological method[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2007, 23(5): 875–878.
- [18] 季勇, 王志兴, 尹周澜, 郭华军, 彭文杰, 李新海. 正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的合成及性能[J]. 无机化学学报, 2007, 23(4): 597–601.
- JI Yong, WANG Zhi-xing, YIN Zhou-lan, GUO Hua-jun, PENG Wen-jie, LI Xin-hai. Synthesis and property of cathode material[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2007, 23(4): 597–601.
- [19] CHEN Z, DAHN J R. Methods to obtain excellent capacity retention in LiCoO_2 cycled to 4.5 V[J]. Electrochim Acta, 2004, 49(25): 1079–1090.
- [20] FEY G T K, LU C Z, KUMAR T P, CHANG Y C. TiO_2 coating for long-cycling LiCoO_2 : A comparison of coating procedures[J]. Surf Coat Technol, 2005, 199(1): 22–31.
- [21] KIMA T J, SONA D, CHOB J, PARK B, YANG H. Enhanced electrochemical properties of SnO_2 anode by AlPO_4 coating[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49: 4405–4410.
- [22] YI Ting-feng, SHU Jie, ZHU Yan-rong, ZHOU An-na, ZHU Rong-sun. Structure and electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -coated $\text{LiMn}_{1.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ spinel as 5 V materials[J]. Electrochemistry Commun, 2009, 11(1): 91–94.
- [23] NOGUCHI T, YAMAZAKI I, NUMATA T, SHIRAKATA M. Effect of Bi oxide surface treatment on 5V spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ [J]. J Power Sources, 2007, 174(2): 359–365.
- [24] GUO Rui, SHI Peng-fei, CHENG Xin-qun, MA Yu-lin, TAN Zhou. Effect of Ag additive on the performance of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material for lithium ion battery[J]. J Power Sources, 2009, 189(1): 2–8.
- [25] HE Ben-lin, DONG Bin, LI Hu-lin. Preparation and electrochemical properties of Ag-modified TiO_2 nanotube anode material for lithium-ion battery[J]. Electrochemistry Commun, 2007, 9(3): 425–430.

(编辑 李艳红)