文章编号：1004-0609(2012)08-2276-07

以 Mn_3O_4 为前驱体制备尖晶石型 $LiMn_2O_4$ 及其性能

王英平[1]，王先友[1]，隗小山[2]，魏启亮[1]，杨秀康[1]，杨顺毅[1]，舒洪波[1]，白艳松[1]，吴　强[1]

(1. 湘潭大学 化学学院 环境友好化学与应用教育部重点实验室，湘潭 411105；
2. 湖南石油化工职业技术学院，岳阳 414012)

摘　要：采用改进的固相反应法合成了高性能的锂离子电池正极材料 $LiMn_2O_4$。首先，以廉价的 $MnSO_4$ 为原料，通过水解−氧化法制备纳米级 Mn_3O_4 前驱体；然后，将 Mn_3O_4 和 Li_2CO_3 混合均匀，在 750 ℃固相反应 20 h，得到尖晶石型 $LiMn_2O_4$。用 X 射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)对 Mn_3O_4 前驱体和 $LiMn_2O_4$ 样品进行表征，用充放电测试和循环伏安技术对 $LiMn_2O_4$ 样品进行电化学性能研究。结果表明：所制备的 $LiMn_2O_4$ 具有完整的尖晶石型结构，且晶体粒子分布均匀。所制备的 $LiMn_2O_4$ 材料在 3.0~4.4 V 之间，室温(25 ℃)下，在 0.2*C* 倍率下首次放电比容量为 130.6 mA·h/g；在 0.5*C* 倍率下首次放电比容量为 127.1 mA·h/g，30 次循环后，容量仍有 109.5 mA·h/g，且样品具有较好的高温性能。

关键词：锂离子电池；正极材料；尖晶石 $LiMn_2O_4$；水解−氧化法；Mn_3O_4 前驱体
中图分类号：TM 912　　**文献标志码**：A

Preparation process and performance of spinel $LiMn_2O_4$ using Mn_3O_4 as precursor

WAGN Ying-ping[1], WANG Xian-you[1], KUI Xiao-shan[2], WEI Qi-liang[1], YANG Xiu-kang[1],
YANG Shun-yi[1], SHU Hong-bo[1], BAI Yan-song[1], WU Qiang[1]

(1. School of Chemistry, Key Laboratory of Environmentally Friendly Chemistry and Applications,
Ministry of Education, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China;
2. Hunan Petrochemical Vocational Technology College, Yueyang 414012, China)

Abstract: $LiMn_2O_4$ with high-performance for the application of lithium-ion batteries was successfully synthesized by a modified solid phase reaction route. First, the precursor Mn_3O_4 was prepared by a hydrolyzation -oxidation method using cheap $MnSO_4$ as Mn source. Then, the as-prepared precursor Mn_3O_4 and Li_2CO_3 were mixed homogeneously and calcined at 750 ℃ for 20 h to obtain spinel $LiMn_2O_4$. The properties of samples were characterized by XRD and SEM, charge-discharge tests and cyclic voltammetry. The results show that the as-prepared $LiMn_2O_4$ has spine structure and exhibits uniform particle size distribution. The initial discharge capacities of the as-prepared $LiMn_2O_4$ are as high as 130.9 mA·h/g at 0.2*C* and 127.1 mA·h/g at 0.5*C* in the voltage range of 3.0−4.4 V at 25 ℃, especially, the discharge capacity at 30th cycle still keep to be 109.5 mA·h/g at 0.5*C*. Besides, the as-prepared $LiMn_2O_4$ presents good high temperature performance.

Key words: lithium ion battery; cathode material; spinel $LiMn_2O_4$; hydrolyzation-oxidation method; Mn_3O_4 precursor

---

基金项目：国家自然科学基金资助项目(20871101)；科技部科技计划项目(2009GJD20021)；湖南省科技厅计划项目(2010WK4007)；湖南省科技计划项目(2010TC2004)；湖南省自然科学市州联合基金重点资助项目(09JJ8001)
收稿日期：2011-07-15；**修订日期**：2011-11-25
通信作者：王先友，教授，博士；电话：0731-8293061；E-mail: wxianyou@yahoo.com

相比镍氢、镍镉和铅酸电池，锂离子二次电池具有无记忆效应、能量密度高、工作电压高、循环寿命长的优势，是性能卓越的新一代绿色环保、可再生的化学能源[1−2]。正极材料是制造锂离子电池的关键材料之一。目前，商业化锂离子电池正极材料主要有 $LiCoO_2$、尖晶石型 $LiMn_2O_4$ 和 $LiFePO_4$，其中尖晶石型 $LiMn_2O_4$ 材料具有原材料丰富、价格便宜、无毒、无污染、安全性好等优点，被认为是最具有发展潜力的锂离子动力电池正极材料之一[3−6]。研究表明[7−8]，电极材料的电化学性能与材料结构的完整性、粒径大小和粒度分布以及形貌等物理化学性能密切相关，而其物理化学性能则主要取决于它们的合成方法。尖晶石型 $LiMn_2O_4$ 材料的合成方法大体上可以分为两大类：固相合成和湿化学合成。其中固相法是制备锰酸锂材料的传统方法，具有工艺简单、制备条件容易控制和易于工业化生产等优点，因而被广泛采用[9]。

传统固相法多采用电解 MnO_2(EMD)为锰源制备 $LiMn_2O_4$，但是 EMD 晶体结构为 γ-MnO_2，颗粒分布不均匀，且含有杂质如 Na^+和 SO_4^{2-}等，杂质的存在通常会增大 $LiMn_2O_4$ 的电化学阻抗，且导致储能过程中的可逆容量衰减加剧[10−11]。近年来，科学家们考虑用锰的其他氧化物作为锰源来制备尖晶石型 $LiMn_2O_4$，如 Mn_2O_3[12-13]、Mn_3O_4[14]和 γ-MnOOH[15]等。其中 Mn_3O_4 是一种很重要的多功能氧化物，广泛应用于催化、磁性材料以及空气净化等领域[16]，目前，其在锂离子电池正极材料中的应用受到了极大的关注。PU 等[17]通过控制结晶法制备了 Mn_3O_4 前驱体，并以 Mn_3O_4 前驱体为锰源，制备了尖晶石型 $LiMn_2O_4$ 材料，发现其具有较好的电化学性能，首次放电比容量为 128 mA·h/g，但该方法的工艺条件控制较苛刻，难以工业化生产。PARK 等[18]用超声波法制备了纳米级 Mn_3O_4，并与 LiOH 混合，制备了纳米级的 $LiMn_2O_4$，超声波法虽然操作简单，但是大规模化生产尚待努力。本文作者改进 Mn_3O_4 的制备工艺路线，以廉价 $MnSO_4$ 为原料，提出用水解−氧化法合成 Mn_3O_4 前驱体，并与 Li_2CO_3 混合，通过固相反应合成尖晶石型 $LiMn_2O_4$，并对所合成材料的结构特性和电化学性能进行研究。

1　实验

1.1　前驱体 Mn_3O_4 材料的制备

硫酸锰在氨性介质中水解沉淀：称取一定量的硫酸锰溶解于 100 mL 蒸馏水中，在 60 ℃的水浴中搅拌，逐滴加入浓氨水，调节 pH=9.5 左右，得到 $Mn(OH)_2$ 沉淀，冷却后抽滤，反复洗涤，直至滤液中检测不到 SO_4^{2-}。

$Mn(OH)_2$ 氧化制备 Mn_3O_4 前驱体：将上述滤饼放入烧杯中，加入 100 mL 蒸馏水，置于 50 ℃的水浴锅中，搅拌，加入 45 mL 乙醇作为分散剂；逐滴加入适量的 10%H_2O_2 溶液，控制滴加速度，并不断搅拌至 H_2O_2 加完即止，冷却后抽滤，洗涤，干燥(在 120 ℃干燥箱中，时间为 6 h)，即得 Mn_3O_4 前驱体。

1.2　尖晶石型 $LiMn_2O_4$ 的制备

按 n(Li):n(Mn)=1:2 称取一定量的 Li_2CO_3 和制备的 Mn_3O_4 前驱体，置于研钵中，加入乙醇，将原料调制成为流变相，研磨混合均匀。待乙醇完全挥发后，将样品装入坩埚中，然后置于马弗炉内，以 5 ℃/min 的速率，升温至 750 ℃，焙烧 20 h，自然冷却至室温，即得尖晶石型 $LiMn_2O_4$ 材料，标记为 S-1。作为对比，以 EMD 为锰源，Li_2CO_3 为锂源，在同样条件下反应得到尖晶石型 $LiMn_2O_4$ 材料，标记为 S-2。

1.3　材料结构与形貌的表征测试

采用日本理学 D/max−3C 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品进行物相分析，使用 Cu K_α 靶，λ=0.154 056 nm，石墨单色器，管电流 100 mA，管电压 50 kV，扫描角度为 10°~80°(2θ)。用日本 JEOL 公司 JSM−5600LV 型扫描电子显微镜(SEM)观察样品的粒径和形貌。

1.4　材料的电化学性能测试

以 NMP 为溶剂，将 $LiMn_2O_4$、乙炔黑、石墨和 PVDF 按质量比 80:5:5:10 混合均匀成正极浆液，涂覆在铝箔上，120 ℃真空干燥 12 h。以 Celgard2400 聚丙烯多孔膜为隔膜，1 mol/L $LiPF_6$ 的碳酸乙烯酯(EC)和二乙基碳酸酯(DEC)混合液(V(EC):V(DEC)=1:1，韩国三星公司)为电解液，金属锂片为负极，在充满氩气的手套箱内组装成扣式电池。在深圳新威尔电子有限公司生产的 NEWARE 电池测试系统进行充放电性能测试，电压测试范围为 3.0~4.4 V；在上海辰华仪器公司生产的 CHI660 电化学工作站进行循环伏安测试，循环伏安测试电压范围为 3.0~4.4 V，扫速为 0.05 mV/s。

2　结果与讨论

2.1　前驱体 Mn_3O_4 材料的物相分析

通过水解−氧化法制备 Mn_3O_4 前驱体，其反应原理如下：

$MnSO_4+2NH_3\cdot H_2O=Mn(OH)_2\downarrow+(NH_4)_2SO_4$

$3Mn(OH)_2+H_2O_2=Mn_3O_4+4H_2O$

图 1 所示为 Mn_3O_4 样品的 XRD 谱。从图 1 中可看出，制备的 Mn_3O_4 样品的各衍射峰位置与标准图谱(JCPDS#80−0382)中各峰的位置基本吻合，为四方晶系结构，其中 5 个强峰的位置、晶面指数和半峰宽分别为 2θ=18.014°，(101)，d=0.486 nm；2θ=29.072°，(112)，d=0.307 nm；2θ=32.546°，(103)，d=0.275 nm；2θ=36.279°，(211)，d=0.247 nm；2θ=60.029°，(224)，d=0.154 nm。各衍射峰的 d 值和相对强度与标准卡片(JCPDS#80−0382)的数据基本一致，证明产物为 Mn_3O_4。表 1 所列为所制备的 Mn_3O_4 样品及标准谱的晶格常数，Mn_3O_4 样品的参数值略小于标准参数值，但差别不大，在误差范围内。此外，从图谱上可以看到，Mn_3O_4 样品的衍射峰尖锐，说明 Mn_3O_4 样品的结晶度高。图 2 所示为制备的 Mn_3O_4 样品的 SEM 像。从图 2 中可以看出，通过水解−氧化两步法所制备的 Mn_3O_4 前驱体颗粒分布均匀，且颗粒较小，为纳米级。纳米级的前驱体粒子可以与 Li_2CO_3 充分接触，混合均匀，使固相反应进行得更充分，从而形成粒径分布均匀的 $LiMn_2O_4$。

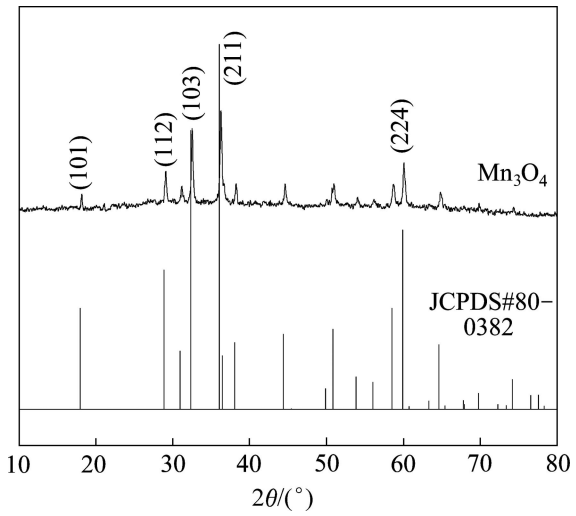

图 1 Mn_3O_4 样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of Mn_3O_4 sample

表 1 Mn_3O_4 样品的晶格常数

Table 1 Lattice parameters of Mn_3O_4 sample

Sample	a/Å	c/Å	V/Å^3
JCPDS#80−0382	5.765	9.442	313.81
Mn_3O_4	5.746	9.411	310.71

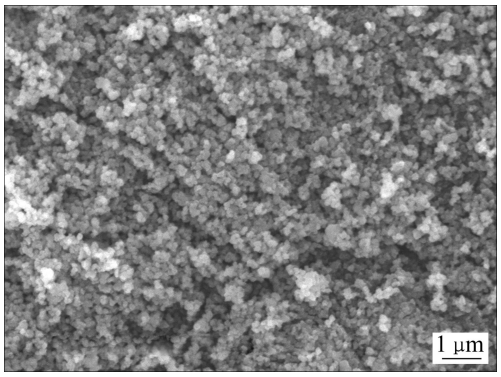

图 2 Mn_3O_4 样品的 SEM 像

Fig. 2 SEM image of Mn_3O_4 sample

2.2 $LiMn_2O_4$ 样品的结构和形貌分析

图 3 所示为 $LiMn_2O_4$ 的 XRD 谱。从图 3 中可以看出，$LiMn_2O_4$ 样品的衍射峰均与尖晶石型 $LiMn_2O_4$ 的标准图谱(JCPDS#88−1749)的衍射峰完全吻合，没有出现任何其它杂质峰，表明材料具有结晶完整的尖晶石结构，属于 $Fd3m$ 面心立方结构。尖晶石结构的 $LiMn_2O_4$ 是以氧原子的立方堆积为骨架，其中 Li^+占据四面体的 8a 位置，Mn^{4+}占据八面体的 16d 位置，在立方晶胞间隔的像限中形成四面体簇。空的八面体 16c 位形成了 1 个近似三维结构的共边八面体位，所以$[Mn_2]O_4$ 阵列被认为是密堆积的主体框架结构，其中四面体晶格 8d、48f 和八面体晶格 16c 共面而构成互通的三维离子通道[19]。从图 3 中还可以看出，样品 S-1 的衍射峰比较尖锐，而样品 S-2 的衍射峰较为宽泛，说明制备的 $LiMn_2O_4$ 样品 S-1 具有较高的结晶度，结晶度越高，材料的循环性能就越好。表 2 所列为基于 5 个强峰(111)、(311)、(400)、(511)和(440)计算出

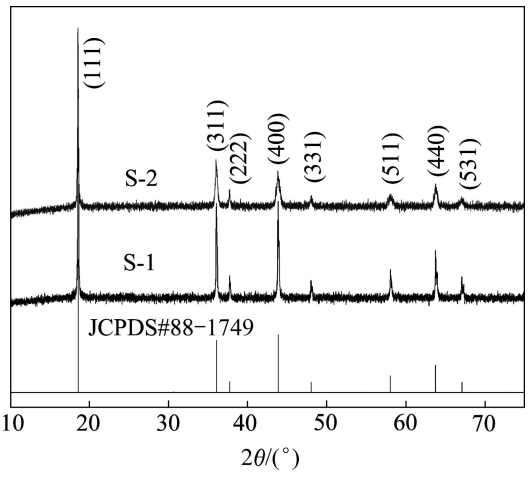

图 3 $LiMn_2O_4$ 样品的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of $LiMn_2O_4$ samples

表 2　$LiMn_2O_4$ 样品的晶格常数

Table 2　Lattice parameters of $LiMn_2O_4$ samples obtained by Rietveld refinement

Sample	a/Å	V/Å^3
JCPDS#88−1749	8.245	560.59
S-1	8.245	560.50
S-2	8.240	559.43

的 $LiMn_2O_4$ 的晶格常数。由表 2 可知，用 Mn_3O_4 为锰源制备的 $LiMn_2O_4$ 样品 S-1 和用 EMD 为锰源制备的 $LiMn_2O_4$ 样品 S-2 的晶格常数均与标准值相接近，且样品 S-1 的晶格常数比样品 S-2 的略有增大。尖晶石型 $LiMn_2O_4$ 具有三维隧道，适于锂离子在充放电过程中的脱嵌，当晶格常数 a 较大时，三维隧道相应增大，锂离子脱嵌更容易，因而样品 S-1 的电化学性能更好。

$LiMn_2O_4$ 样品的 SEM 像如图 4 所示。由图 4 可以看出，$LiMn_2O_4$ 具有典型的立方结构，且样品的颗粒均较小。以 Mn_3O_4 为锰源制备的 $LiMn_2O_4$ 样品 S-1 晶体颗粒分布均匀、粒径均一，且粒子的形貌清晰、规则，晶界明显，无软团聚现象。而以 EMD 为锰源制备的 $LiMn_2O_4$ 样品 S-2，颗粒不均匀，有团聚现象出现，粒径分布范围较广。这是由于样品 S-1 所采用的锰源 Mn_3O_4 前驱体颗粒大小一致，且分散均匀，易于和锂源充分混合均匀，形成颗粒分布均匀的 $LiMn_2O_4$ 材料。因此，以氧化−还原法制备的 Mn_3O_4 为前驱体制备 $LiMn_2O_4$ 在很大程度上改善了其产品颗粒分布的均匀性。

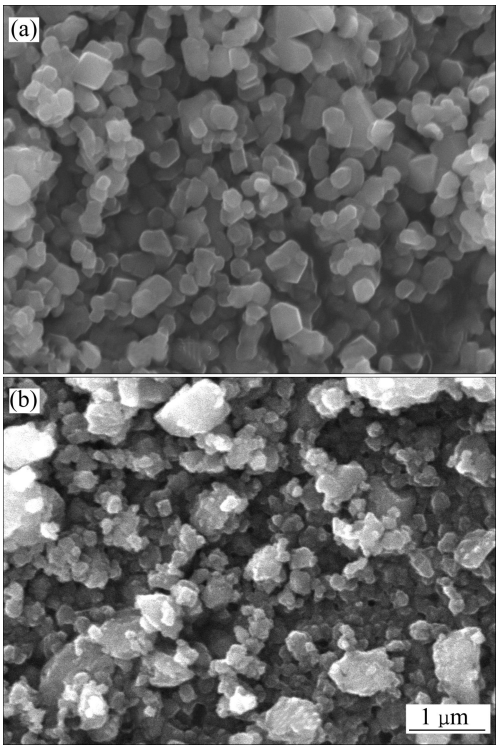

图 4　$LiMn_2O_4$ 样品的 SEM 像

Fig. 4　SEM images of $LiMn_2O_4$ samples: (a) S-1; (b) S-2

2.3　样品的电化学性能分析

图 5 所示为 $LiMn_2O_4$ 样品在 0.2C 倍率下的首次充放电曲线。从图 5 中可见，样品 S-1 和 S-2 的首次充放电曲线均有两个明显的充放电平台，表明锂的脱嵌是分两步进行的[20−21]，主要是由于在 $LiMn_2O_4$ 的正尖晶石型结构中，占据 8a 位置的 Li^+首先一部分从四面体的 8a 位置嵌入(或脱出)，此时克服的是 Li^+之间的相互作用力，然后另一部分 Li^+从四面体余下的 8a 位置嵌入(或脱出)，每个嵌入(或脱出)Li^+将受到相邻 4 个 Li^+的相互作用，它们之间的相互作用导致能量的分裂，所以锂的嵌入和脱出各出现两个稳定的电压平台。在 0.2C 倍率下，以 Mn_3O_4 为锰源制备的样品 S-1 的首次充电的平台为 4.02 V 和 4.15 V，放电平台为 3.97 V 和 4.11 V，首次放比电容量高达 130.6 mA·h/g，而以 EMD 为锰源制备的样品 S-2 的首次充电平台为 4.00 V 和 4.17 V，放电平台为 3.93 V 和 4.09 V，首次放电比容量为 119.0 mA·h/g。相比而言，样品 S-1 不仅具有较高的首次放电比容量，且放电电压较高，放电平台更为平坦。

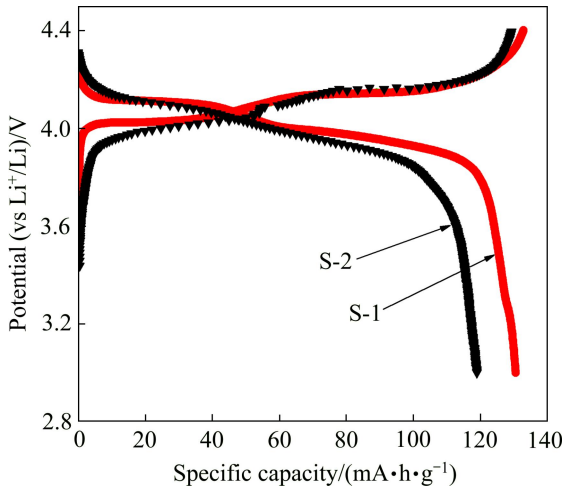

图 5　$LiMn_2O_4$ 样品在 0.2C 倍率下首次充放电曲线

Fig. 5　Initial charge-discharge curves of $LiMn_2O_4$ samples at 0.2C

$LiMn_2O_4$ 样品的循环性能如图 6 所示。在室温(25 ℃)下，样品 S-1 和 S-2 在不同倍率(0.5C、1C、2C)下的循环性能如图 6(a)、(b)和(c)所示。从图 6(a)、(b)和(c)中可以看出，在 0.5C、1C 和 2C 倍率下，样品 S-1

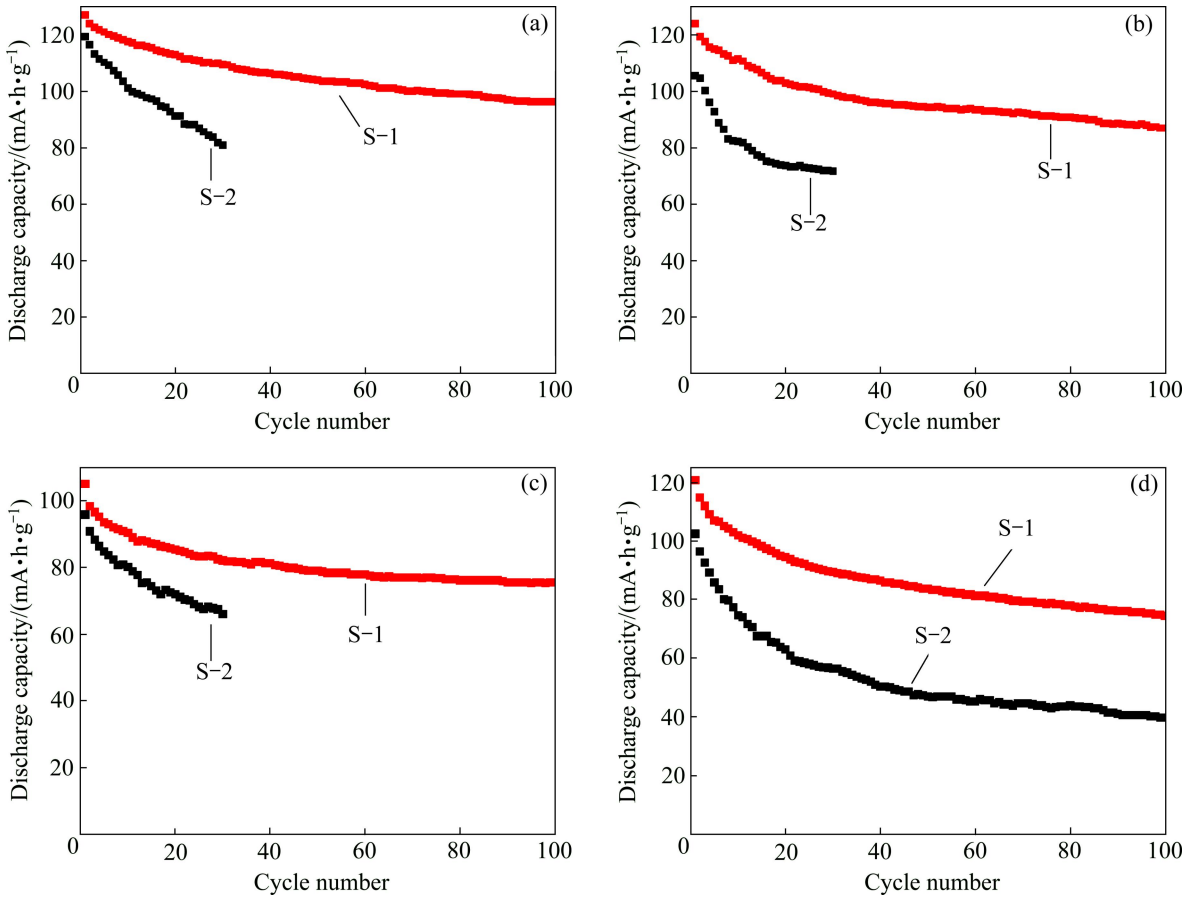

图 6 不同放电倍率下样品的循环性能

Fig. 6 Cycle performance of samples at different discharge rates: (a) 0.5*C*, 25 ℃; (b) 1*C*, 25 ℃; (c) 2*C*, 25 ℃; (d) 1*C*, 55 ℃

的首次放电比容量分别为 127.1、124.0 和 105.1 mA·h/g，30 次循环之后为 109.5、99.0 和 82.1 mA·h/g，100 次循环之后，比容量仍有 96.2、86.9 和 75.5 mA·h/g；样品 S-2 的首次放电比容量分别为 119.3、105.3 和 95.9 mA·h/g，30 次循环之后为 80.9、71.7 和 65.9 mA·h/g。图 6(d)所示为 $LiMn_2O_4$ 样品在 1*C* 倍率下的高温(55 ℃)循环性能曲线。由图 6(d)可知，在 55 ℃时，1*C* 倍率下，样品 S-1 的首次放电容量为 120.7 mA·h/g，100 次循环之后，容量仍有 74.7 mA·h/g；而样品 S-2 的首次放电容量为 102.3 mA·h/g，100 次循环之后，容量只有 39.6 mA·h/g。由此可见，样品 S-1 在常温下具有较高的首次放电比容量、较好的倍率性能和循环稳定性，在高温下，同样具有良好的循环稳定性。这是由于样品 S-1 结晶度高，颗粒分布较均匀。如果正极材料粉体的粒度分布不均匀，在进行充放电循环时，容易造成小颗粒过放，以及大颗粒局部成分不均匀造成较大内应力，从而致使电池的容量衰减[22]。因此，以 Mn_3O_4 为锰源制备的 $LiMn_2O_4$ 样品 S-1 在很大程度上提高了锂离子电池的循环稳定性。

图 7 所示为 $LiMn_2O_4$ 样品在电压为 3.0~4.4 V，扫描速率为 0.05 mV/s 时的伏安曲线。从图 7 中可以看到，在扫描电压范围内，$LiMn_2O_4$ 样品均有两个明显的氧化还原峰。样品 S-1 的氧化峰电位分别为 4.18 和 4.05 V，还原峰电位分别为 4.07 和 3.94 V，两对氧化峰与还原峰间的电位差均为 0.11 V；样品 S-2 的氧化峰电位分别为 4.19 和 4.07 V，还原峰电位分别为 4.05 和 3.92 V，两对氧化峰与还原峰间的电位差为别为 0.14 和 0.15 V。样品 S-1 的两对氧化还原峰和样品 S-2 的两对氧化还原峰之间的电位差相差不大，由此可知，用 Mn_3O_4 为锰源制备的 $LiMn_2O_4$ 样品 S-1 和用 EMD 为锰源制备的 $LiMn_2O_4$ 样品 S-2 具有相同的脱嵌锂机理，锂离子的脱出和嵌入是分两步进行的，即[23]

$$LiMn_2O_4 \leftrightarrow Li_{1-x}Mn_2O_4+xLi^++xe \ (x<0.5)$$

$$Li_{1-x}Mn_2O_4 \leftrightarrow LiMn_2O_4+(1-x)Li^++(1-x)e \ (x>0.5)$$

从图 7 中还可以看出，样品 S-1 的氧化还原峰较样品 S-2 的尖锐。通过对样品 S-1 和 S-2 曲线所包围的面积进行积分，可以发现样品 S-1 的氧化峰面积和

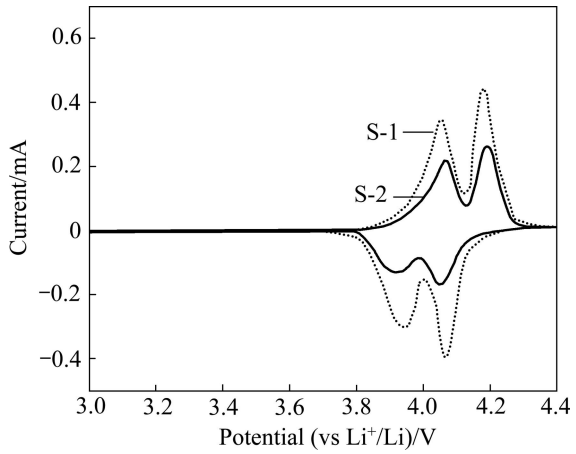

图 7　样品在 0.05 mV/s 扫描速度下的循环伏安曲线

Fig. 7　Cyclic voltammograms of samples at scan rate of 0.05 mV/s

还原峰面积基本相当；而样品 S-2 氧化峰的面积大于还原峰的面积，表明样品 S-1 具有较高的充放电效率，这主要是由于样品 S-1 的晶体粒子分布均匀，粒径较小，锂离子的扩散路径短，扩散阻力小。

3　结论

1) 与传统固相法制备的 $LiMn_2O_4$ 材料相比，采用改进固相法合成的 $LiMn_2O_4$ 具有较高的结晶度，且晶体颗粒分布均匀、粒径均一。

2) 在室温时，改进固相法制备的 $LiMn_2O_4$ 材料表现出具有较高的首次放电容量、较好的循环性能和良好的倍率性能，在 0.5*C* 倍率下首次放电比容量为 127.1 mA·h/g，100 次循环之后，容量仍有 96.2 mA·h/g；在 1*C* 倍率下首次放电容量为 124.0 mA·h/g，100 次循环后容量为 86.9 mA·h/g。高温(55 ℃)下，该材料仍然具有较好的电化学性能，在 1*C* 倍率下首次放电比容量为 120.7 mA·h/g。

3) 与传统固相法制备的 $LiMn_2O_4$ 材料相比，采用改进固相法制备的 $LiMn_2O_4$ 材料不仅具有较好的形貌，且放电电压较高，放电平台更为平坦，电化学性能明显提高。

REFERENCES

[1] TARASCON J M, ARMAND M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. Nature, 2001, 414(6861): 359−367.

[2] 李　荣, 陈昌国, 梁国明, 余丹梅. 锂离子电池正极材料 $Li_xMn_2O_4$ 电子结构的量子化学 DV-X_α 研究[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(5): 865−870.
LI Rong, CHEN Chang-guo, LIANG Guo-ming, YU Dan-mei. Quantum chemical DV-X_α study on electronic structure of electrode material $Li_xMn_2O_4$ for lithium ion battery[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals Society, 2004, 14(5): 865−870.

[3] FERGUS J W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(4): 939−954.

[4] KANG H K, AHN W, LEE S G, HAN K S, SONG J H, KWON O H, KANG E Y. Eutectic self-mixing method for the preparation of $LiMn_2O_4$ without any artificial mixing procedures[J]. Journal of Power Sources, 2006, 163(1): 166−172.

[5] 王先友, 易四勇, 肖　琼. 大容量锰酸锂动力电池的研制[J]. 湘潭大学自然科学学报, 2009, 31(2): 99−103.
WANG Xian-you, YI Si-yong, XIAO Qiong. The design and manufacture of high capacity Li-ion power battery with $LiMn_2O_4$ cathode[J]. Natural Science Journal of Xiangtan University, 2009, 31(2): 99−103.

[6] CHEN Ze-hua, HUANG Ke-long, LIU Su-qin, WANG Hai-yan. Preparation and characterization of spinel $LiMn_2O_4$ nanorods as lithium-ion battery cathodes[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(12): 2309−2313.

[7] CABANA J, VALDES SOLIS T, PALACIN M R, ORO SOLE J, FUERTES A, MARBAN G, FUERTES A B. Enhanced high rate performance of $LiMn_2O_4$ spinel nanoparticles synthesized by a hard-template route[J]. Journal of Power Sources, 2007, 166(2): 492−498.

[8] MOHAN RAO M, LIEBENOW C, JAYALAKSHMI M, WULFF H, GUTH U, SCHOLZ F. High-temperature combustion synthesis and electrochemical characterization of $LiNiO_2$, $LiCoO_2$ and $LiMn_2O_4$ for lithium-ion secondary batteries[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2001, 5(5): 348−354.

[9] 蒋庆来, 胡国荣, 彭忠东, 杜　柯, 刘业翔. 二氧化锰原料对固相法制备尖晶石锰酸锂性能的影响[J]. 功能材料, 2010, 41(9): 1485−1489.
JIANG Qing-lai, HU Guo-rong, PENG Zhong-dong, DU Ke, LIU Ye-xiang. Influence of MnO_2 materials on performance of spinel $LiMn_2O_4$ prepared by solid state method[J]. Journal of Functional Materials, 2010, 41(9): 1485−1489.

[10] GUO Hua-jun, LI Qi-hou, HE Fang-yong, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, PENG Wen-jie. The role of sulfate ions coming from source materials on the properties of $Li_{1.05}Mn_2O_4$ cathode for lithium ion batteries[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 124(2/3): 922−926.

[11] GUO Hua-jun, LI Xiang-qun, HE Fang-yong, LI Xin-hai,

WANG Zhi-xing, PENG Wen-jie. Effects of sodium substitution on properties of $LiMn_2O_4$ cathode for lithium ion batteries[J]. Transactions Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(6): 1043−1048.

[12] JU S H, KIM D Y, JO E B, KANG Y C. $LiMn_2O_4$ powers prepared from nano-sized manganese oxide powders[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2007, 115(4): 241−244.

[13] 何向明, 蒲薇华, 蔡 砚, 姜长印, 万春荣, 夏定国. 基于控制结晶法制备的锂离子电池正极材料球形锰酸锂[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(9): 1390−1395.
HE Xiang-ming, PU Wei-hua, CAI Yan, JIANG Chang-yin, WAN Chun-rong, XIA Ding-guo. Preparation of spherical $LiMn_2O_4$ for Li-ion batteries based on controlled crystallization[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals Society of China, 2005, 15(9): 1390−1395.

[14] LEE K S, MYUNG S T, BANG H J, CHUNG S, SUN Y K. Co-precipitation synthesis of spherical $Li_{1.05}M_{0.05}Mn_{1.9}O_4$ (M=Ni, Mg, Al) spinel and its application for lithium secondary battery cathode[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(16): 5201−5206.

[15] BAO Shu-juan, LI Chang-ming, LI Hu-lin, LUONG H T. Morphology and electrochemistry of $LiMn_2O_4$ optimized by using different Mn-sources[J]. Journal of Power Sources, 2007, 164(2): 885−889.

[16] BERBENNI V, MARINI A. Solid state synthesis of lithiated manganese oxides from mechanically activated Li_2CO_3-Mn_3O_4 mixtures[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2003, 70(2): 437−456.

[17] PU Wei-hua, HE Xiang-ming, ZHANG Guo-yun, JIANG Chang-yin, WAN Chun-rong, ZHANG Shi-chao. Preparation of spherical spinel $LiMn_2O_4$ cathode material for lithium ion batteries[J]. Key Engineering Materials, 2007, 336/338: 477−480.

[18] PARK J P, KIM S K, PARK J Y, HWANG C H, CHOI M H, KIM J E, OK K Mi, KWAK H Y, SHIM Il-W. Syntheses of Mn_3O_4 and $LiMn_2O_4$ nanoparticles by a simple sonochemical method[J]. Materials Letters, 2009, 63(26): 2201−2204.

[19] 朱彦荣, 夏继才, 伊廷锋, 岳彩波, 诸荣孙, 贾志刚. 温度对 $LiMn_2O_4$ 正极材料嵌锂动力学的影响[J]. 电池工业, 2010, 15(4): 202−204.
ZHU Yan-rong, XIA Ji-cai, YI Ting-feng, YUE Cai-bo, ZHU Rong-sun, JIA Zhi-gang. Effect of temperature on kinetics of lithium ion insertion for Li-ion battery positive electrode material[J]. Chinese Battery Industry, 2010, 15(4): 202−204.

[20] YI Ting-feng, HAO Chun-li, YUE Cai-bo, ZHU Rong-sun, SHU Jie. A literature review and test: Structure and physicochemical properties of spinel $LiMn_2O_4$ synthesized by different temperatures for lithium ion battery[J]. Synthetic Metals, 2009, 159(13): 1255−1260.

[21] 薛 云, 陈 野, 张密林. 锰酸锂的制备及其在中性电解液中的电容性能[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(12): 1528−1531.
XUE Yun, CHEN Ye, ZHANG Mi-lin. Preparation and capacitive performance of lithium manganate in neutral electrolyte solutions[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2006, 34(12): 1528−1531.

[22] 李智敏, 罗 发, 苏晓磊, 朱冬梅, 周万城. $LiMn_2O_4$ 正极材料的合成及电化学性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(8): 1382−1385.
LI Zhi-min, LUO Fa, SU Xiao-lei, ZHU Dong-mei, ZHOU Wan-cheng. Synthesis and electrochemical properties of $LiMn_2O_4$ cathode material[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(8): 1382−1385.

[23] 蔡 羽, 朱金娥, 李董轩, 赵胜利. 螯合剂量和锂锰比对尖晶石 $LiMn_2O_4$ 性能的影响[J]. 热加工工艺, 2009, 38(16): 59−62.
CAI Yu, ZHU Jin-e, LI Dong-xuan, ZHAO Sheng-li. Effect of chelator content and Li/Mn ratio on properties of spinel $LiMn_2O_4$[J]. Hot Working Technology, 2009, 38(16): 59−62.

(编辑 李艳红)