

Synthesis and Study on Physical Properties of Li-Inserted Cathode Materials $\text{Li}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ and LiFeO_2

Tong Ma, Shumin Yang, Liyong Wang, Yunkai Qi, Jianjun Gu*

College of Physics and Electronic Engineering, Hebei Normal University for Nationalities, Chengde Hebei

Email: *jjungu@126.com

Received: Jun. 30th, 2016; accepted: Jul. 18th, 2016; published: Jul. 21st, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

In this work, lithium ion battery cathode material $\text{Li}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($X = 0.7, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6$) and LiFeO_2 were synthesized by a sol-gel method. At the same time, the structure, magnetism and electrochemical performance of samples were studied. The results showed that $\text{Li}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ were spinel structure and showed paramagnetic properties at room temperature. The initial charge-discharge capacities of sample with $x = 1.2$ were 58.16 mA·h/g and 29.47 mA·h/g. LiFeO_2 sample with space group Fm3m exhibited a $\alpha\text{-NaFeO}_2$ ferrites structure, show soft magnetic properties at room temperature. The initial charge-discharge capacities of LiFeO_2 sample were 80.95 mA·h/g and 38.50 mA·h/g. The relationship between the structure, the magnetism and electrochemical performance of series samples was analyzed deeply, which provided experimental basis for improving the capacity, stability and charge-discharge capacity properties of lithium cathode material.

Keywords

Lithium Ion Battery, Cathode Materials, Electrochemical Performance

嵌锂正极材料 $\text{Li}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ 和 LiFeO_2 的制备和物性研究

马 彤, 杨淑敏, 王立勇, 岂云开, 顾建军*

河北民族师范学院物理与电子工程学院, 河北 承德

*通讯作者。

文章引用: 马彤, 杨淑敏, 王立勇, 岂云开, 顾建军. 嵌锂正极材料 $\text{Li}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ 和 LiFeO_2 的制备和物性研究[J]. 现代物理, 2016, 6(4): 83-91. <http://dx.doi.org/10.12677/mp.2016.64009>

Email: *jjungu@126.com

收稿日期: 2016年6月30日; 录用日期: 2016年7月18日; 发布日期: 2016年7月21日

摘要

本文采用溶胶凝胶法制备了 $\text{Li}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0.7, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6$)和 LiFeO_2 锂离子电池正极材料, 并对其结构、磁性、电化学性能进行了研究。实验发现, $\text{Li}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ 系列样品呈现尖晶石结构, 室温下显示顺磁特性, $x = 1.2$ 的样品首次充放电容量分别为 58.16 mA h/g 和 29.47 mA h/g , LiFeO_2 样品为 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型铁氧体结构, 空间群为 $\text{Fm}3\text{m}$, 室温下呈现软磁特性, 首次充放电容量为 80.95 mA h/g 和 38.50 mA h/g 。本文详细的分析了系列样品的结构、磁性与电化学性能之间的关系, 为提高嵌锂正极材料容量、稳定性以及充放电能力等性能提供了实验依据。

关键词

锂离子电池, 正极材料, 电化学性能

1. 引言

自从1991年首款锂离子电池问世以来, 因其放电电压平稳、自放电率低、使用寿命长、能量效率高、易充电等优点备受关注[1]-[3]。锂离子电池是以正极材料为锂离子嵌入化合物的一类电池的总称, 它主要由正电极、负电极、电解质溶液和隔膜四个部分组成。该化合物中的锂离子可以在晶体中脱出和嵌入(外电场作用下), 而且这个过程是可逆的; 负极材料则通常采用的是层状结构的碳材料; 电解质溶液则为溶解有可溶性锂盐的有机溶剂碳酸酯溶液(如碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸二甲酯(DMC))。锂离子电池中 Li^+ 在正负电极间往返地脱出与嵌入的历程就是锂离子电池的充电和放电。因为 Li^+ 在整个过程中始终在正负电极间来回移动, 所以锂离子电池被人们形象的叫做“摇椅电池”(简称RCB)[4]。

嵌锂化合物是锂离子电池中的锂离子的“贮存库”, 选择高电势的嵌锂化合物是为了获取比较高的单体电池电压。综合各方面因素, 优良的正极材料应该具备如下的优点: 原料成本低廉, 清洁无毒, 安全稳定, 与电解液和粘结剂的兼容性好, 循环性能强, 使用寿命长, 倍率性能佳, 低温性能好。

锂离子电池的正极材料的选择将直接影响锂离子电池的清洁环保、充放电容量、安全稳定、循环、使用寿命等性能特点。当前, 正极材料的热点研究主要集中在尖晶石型 LiM_2O_4 和层状 LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{V}$ 等)结构的化合物上[5]-[10], 但是在实用过程中也表现出了诸多问题: 如不可逆容量损失、极化电压增大、结构不稳定、化学性能差、循环容量下降、价格高等, 这些问题的出现极大的影响了其实用化进程, 及时解决这些问题对于挖掘其潜在功能、提高效率、节约能源有着重大意义。就当前的市场化锂离子电池而言, 其正极材料主要包括 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 四种产品。

1) LiCoO_2 , 该材料是锂离子电池最常见的正极材料, 生产工艺简单一般适用于各类小型电子设备, 其工作电压高, 循环性能好, 低温下稳定性强。但是这种材料的电池安全性和抗过充电性都相对比较差, 有毒, Co资源短缺, 价格昂贵, 还无法使用在大容量车用与储能锂离子电池的正极上。

2) $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, 该材料被应用于手机电池和动力电池等很多产品之中, 其价格便宜, 与电解液相容性好, 自放电率低, 清洁环保, 可逆比容量高, 循环性能好。但是这种材料的制作工艺比较严苛, 热稳定性差, 充放电过程中容易发生结构的变化。

3) LiFePO_4 , 该材料是近些年以来发展较快的正极材料, 在动力电池与备用电源方面具有广阔而实际的运用前景。其是一种磷酸盐聚阴离子化合物, 安全性能高, 稳定性强, 耐高温性能好, 使用寿命长。但是这种材料的循环性能弱, 电导率低, 高倍率充放电性能差, 合成中 Fe 离子极易氧化。

4) $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, 该材料制备工艺相对简单, 主要应用在高功率动力电池上, 成本低廉, 其热稳定性与抗过充电性都强过以上介绍的两种材料, 无毒且清洁环保, 安全性能高。但是这种材料的理论比容量低, 循环性能差。

近些年以来, 我国在锂离子电池行业已经逐步取代了日本成为了世界第一的生产制造国, 但是关于锂离子电池的研究、开发和利用仍然远远地落后于日本与欧美这些发达国家。

基于上述分析, 本研究采用溶胶凝胶法制备了 $\text{Li}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ 和 LiFeO_2 嵌锂正极材料, 并对系列样品的结构、磁性、电化学性能进行了研究, 为提高 $\text{Li}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ 和 LiFeO_2 嵌锂正极材料的容量、稳定性以及充放电能力等提供实验依据, 并为尝试制备既可以作为正极材料也可作为磁存储材料的多元器件开拓了思路。

2. 实验方法

2.1. $\text{Li}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0.7, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6$) 的制备

实验采用溶胶凝胶法, 所有试剂均为分析纯。按照化学计量比, 称量碳酸锂(Li_2CO_3)加入 60 °C 去离子水(500 ml)中, 在磁力搅拌器不断搅拌下, 滴加浓硝酸, 直至溶液澄清透明而且不再有气泡产生为止。再多加两滴浓硝酸溶液, 使溶液的 PH 值保持在 3~4 之间。向所得溶液中加入 50%的硝酸锰($\text{Mn}(\text{NO}_3)_3$)溶液并不断搅拌。随后加入称量好的柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)和乙二醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), 并继续在 60 °C 下搅拌 20 分钟, 得到溶胶。将溶胶放在 100 °C 的水浴锅中, 加热 24 小时后, 溶胶转变为凝胶。将得到的凝胶放入鼓风干燥箱中直接升温到 90 °C, 每升高 10 °C 保持半个小时, 最后升到 200 °C, 在此温度下保持 12 小时。将干燥好的凝胶样品放到箱式马弗炉中直接升温至 200 °C, 每升高 50 °C 保持半个小时。升高至 400 °C, 在此温度下保持 5 个小时。样品随炉冷却至室温后, 将所得样品用玛瑙研钵进行研磨。将样品放入箱式马弗炉直接升温到 700 °C 保持 3 个小时。样品随炉冷却至室温后, 将所得样品用玛瑙研钵进行研磨。最后将研磨所得粉末放入箱式马弗炉中直接升温到 950 °C 保持 3 个小时。样品随炉冷却至室温后, 将所得样品用玛瑙研钵进行研磨。

2.2. LiFeO_2 的制备

按照化学计量比, 称量碳酸锂(Li_2CO_3)粉末加入 60 °C 去离子水(500 ml)中。在磁力搅拌器不断搅拌下, 滴加浓硝酸, 直至溶液澄清透明而且不再有气泡产生为止。随后向溶液中加入 98.5%的硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$)溶液并不断搅拌。随后加入称量好的柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)和乙二醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), 并继续在 60 °C 下搅拌 20 分钟, 得到溶胶。将制备所得的样品在 100 °C 的水浴锅中, 加热 24 小时后溶胶转变为凝胶。将得到的凝胶放在鼓风干燥箱中, 直接升温到 100 °C 烘干并在此温度下保持 12 小时。然后将得到的凝胶放入箱式马弗炉中直接升温到 500 °C, 保持 5 个小时, 冷却后用玛瑙研钵进行研磨。随后再将所得的粉体放入箱式马弗炉中直接升温到 700 °C, 并在此温度下保持 5 个小时, 冷却后用玛瑙研钵进行研磨。最后将获得的粉体放入箱式马弗炉中直接升温到 1000 °C, 并在此温度下保持 2 个小时, 冷却后用玛瑙研钵进行研磨。

2.3. 样品的表征

利用 X 射线衍射(XRD)测试样品的结构, 物理性能综合测试系统(PPMS)用于测试样品的磁性。采用电池性能测试仪对正极材料的储电、充放电以及稳定性等性能进行测试。

电池组装过程：首先按 8:1:1 的比例称量样品和乙炔黑跟 PVDF，将实验样品和乙炔黑混合并在浴霸灯照射下研磨 30 分钟左右，再加入 PVDF 研磨 3~5 分钟。然后将其涂在铝箔上拉膜，拉好的膜 120℃ 鼓风烘箱烘干 12 小时左右。最后剪下电极膜的区域，辊压 2 次，冲制成直径 14 mm 的电极片，称量电极片质量，编号后放入电子干燥柜干燥，从而完成对样品电极片制备；接下来跟据叠放次序负极壳 + 锂片 + 2 滴电解液 + 隔离膜 + 2 滴电解液 + 正极片 + 不锈钢片 + 铝球 + 正极壳的流程(电解液为碳酸乙烯酯(EC))组装电池。

3. 结果和讨论

3.1. $\text{Li}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0.7, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6$) 和 LiFeO_2 的结构

图 1 所示为 $\text{Li}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0.7, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6$) 粉末的 XRD 谱，由图可以看出，各粉末样品的衍射峰与尖晶石结构 LiMn_2O_4 的标准谱(PDF 卡片号：01-088-1030)吻合较好，均具有 Fd-3m 空间群结构。尖晶石结构的 LiMn_2O_4 是以 O 原子的立方堆积为骨架，Li 离子占据四面体 8a 的位置，Mn 离子占据八面体 16d 的位置，在立方晶胞中形成四面体簇。在八面体 16c 位形成了三维结构的共边八面体，所以通常认为 $[\text{Mn}_2]\text{O}_4$ 阵列是密堆积的主体框架结构，其中四面体晶格和八面体晶格共面，构成了互通的三维离子通道 [11]。此外，随着锂离子含量的增加，(111)衍射峰逐渐增强，与(311)、(400)和(511)衍射峰相比，仍然较弱，这与卡片标准谱(111)为主峰并不一致，因此，我们推测图中标记为(311)衍射峰中含有 Mn_3O_4 的(211)衍射峰，即粉末样品为 LiMn_2O_4 和 Mn_3O_4 的混合物。随着锂离子含量的增加， LiMn_2O_4 相(111)逐渐增强，说明 Mn_3O_4 相含量逐渐减少， LiMn_2O_4 相逐渐增加。

图 2 所示为 LiFeO_2 的 XRD 谱，样品呈现 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型铁氧体结构，空间群为 Fm3m，与标准谱(PDF 卡片号：01-085-1991)吻合较好。利用谢乐公式对样品晶粒尺寸 D 进行了估算，结果表明，粉末样品的晶粒尺寸接近于 100 nm，这说明样品的表面效应较弱，可以忽略表面效应对其性能的影响。

3.2. $\text{Li}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0.7, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6$) 和 LiFeO_2 的磁性

我们对 $\text{Li}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0.7, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6$) 系列样品进行了室温下磁性测试，结果显示，所有样品均显示顺磁特性，没有明显的磁滞行为。图 3 给出了样品 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 室温下的 M-H 曲线。

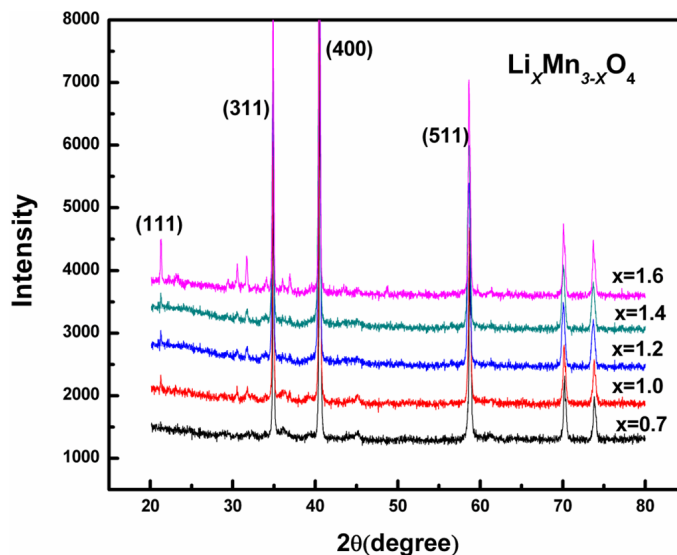


Figure 1. XRD patterns of the $\text{Li}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0.7, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6$)
图 1. $\text{Li}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0.7, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6$) 的 XRD 图谱

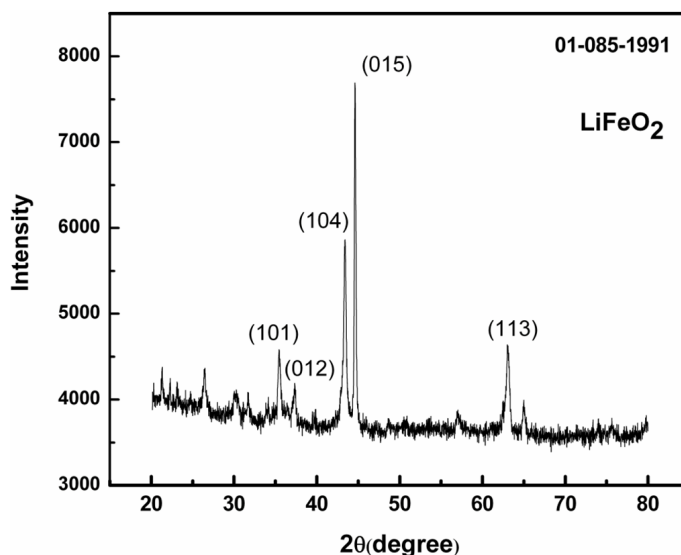


Figure 2. XRD pattern of the LiFeO_2

图 2. LiFeO_2 的 XRD 图谱

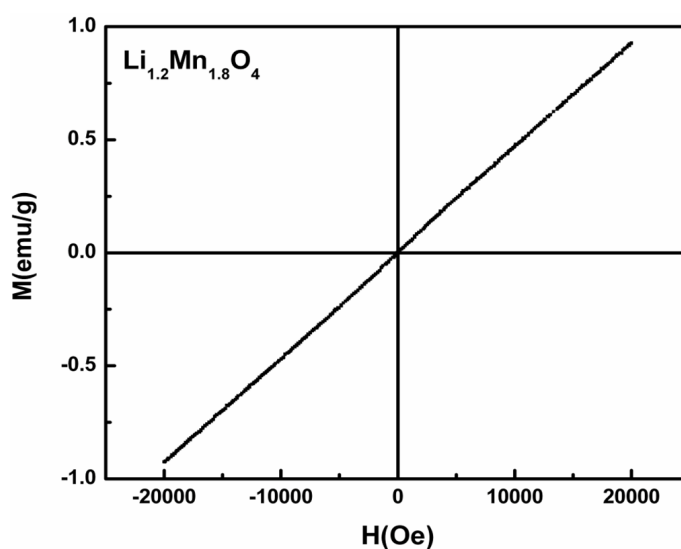


Figure 3. M-H curve of the $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$

图 3. $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 的 M-H 曲线

图 4 给出了 LiFeO_2 室温下的 M-H 曲线, 由图中可以看到, 样品呈现软磁特性, 饱和磁矩为 0.25 emu。我们知道, LiFeO_2 铁氧体具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构, 空间群为 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, 其中较大的氧离子以面心立方密堆积方式排列, 较小的金属阳离子占据氧离子的八面体间隙位置。与文献[12]报道相比, $\text{Li}_{1.067}\text{Fe}_{0.933}\text{O}_2$ 样品在 10 K 与 404 K 之间呈现顺磁性不同, 我们制备的样品在室温下呈现软磁特性, 这可能是由于 Li 离子和 Fe 离子磁矩在晶格中有序排列所致。

3.3. $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 和 LiFeO_2 的电化学性能

$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 样品在 0.2 C 电流密度下的进行充放电测试, 如图 5、图 6。样品的首次充、放电比容量分别为 58.16 mA·h/g 和 29.47 mA·h/g, 首次充放电效率为 50.7%。经过 101 次循环后, 充放电比容量分别为 20.45 mA·h/g 和 19.75 mA·h/g, 平均库伦效率为 93%以上, 循环稳定性良好。首次循环与第 101 次

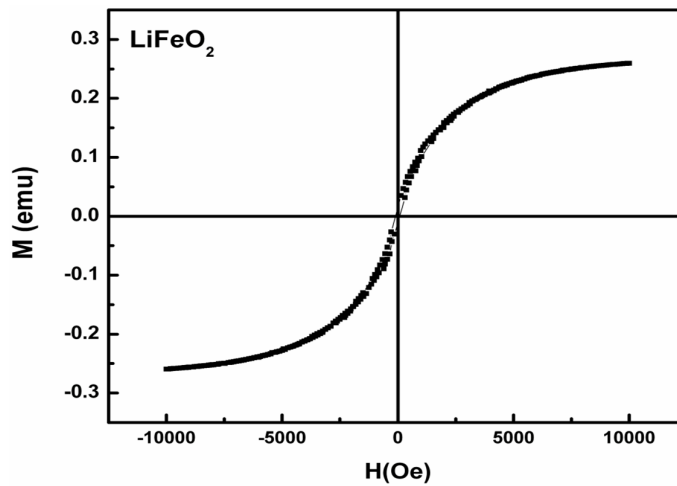


Figure 4. M-H curve of the LiFeO_2

图 4. LiFeO_2 的 M-H 曲线

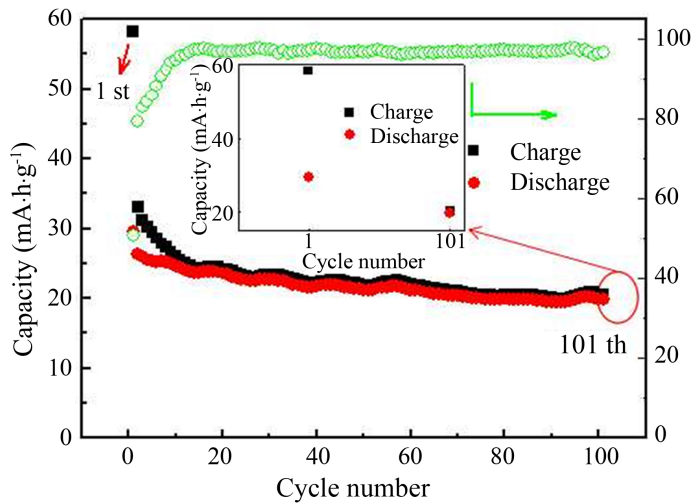


Figure 5. The charge-discharge curves of the $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$

图 5. $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 样品的充放电曲线

循环的数据位置如图 5 中箭头，相应的数据如小图。倍率性能是衡量电池在不同电流密度下循环，所表现出的容量大小、保持率和恢复能力的性能。在倍率测试中，在低倍率电流密度 0.2 C 下，样品的首次充、放电比容量分别为 57.66 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 和 29.33 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ ，首次充放电效率分别为 51%。经过数次循环后充放电容量分别为 27.38 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 和 24.56 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ ，与 100 次循环的性能一致。随着电流密度增大，充放电容量逐渐降低，后面五段的第五次放电容量分别为 20.98、18.17、15.45、11.66 和 8.66 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ ，相应的充放电效率如图中绿色图线所示，分别为 95.76%、98.16%、98.42%、96.87% 和 96.37%。在大电流下循环，各段放电容量比较平稳，无急剧下降现象，表明电极结构稳定，能够承受大电流冲击。在第七段小电流循环中，第五次的充放电容量分别为 22.68 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 和 22.02 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ ，相应的效率为 97.1%。能够恢复到小电流密度下循环的性能，表明其具有较好的性能恢复能力。由于其它样品的充放电容量太小在这里不做说明，其原因正在进一步研究。

LiFeO_2 样品在 0.2 C 电流密度下的进行充放电测试，如图 7、图 8。样品的首次放电比容量为 38.50 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ ，经过 26 次循环后，放电比容量为 24.46 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ ，无较大幅度的容量降低，表明其具有良好的循

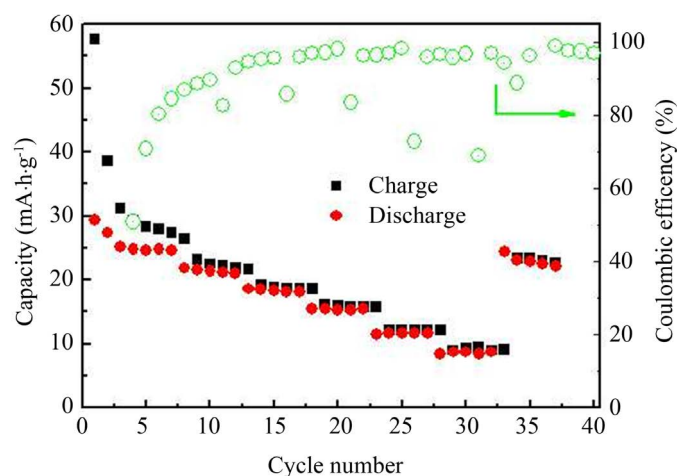


Figure 6. The rate curve of the $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$

图 6. $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 样品的倍率曲线

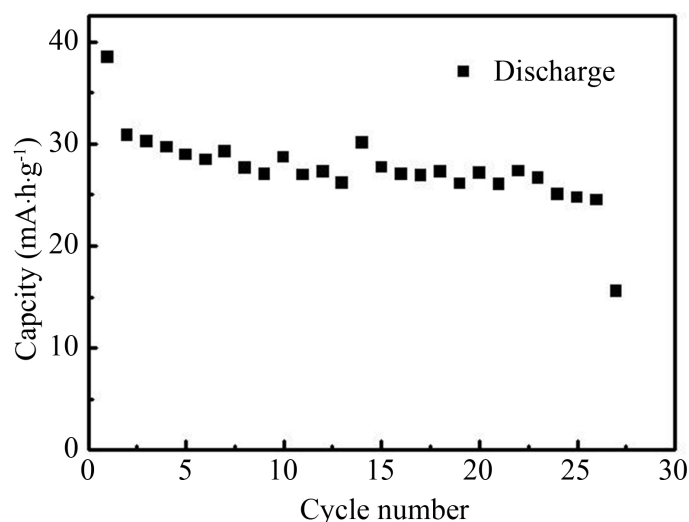


Figure 7. The charge-discharge curves of the LiFeO_2

图 7. LiFeO_2 样品的充放电曲线

环稳定性。在倍率测试中，在低倍率电流密度 0.2 C 下，样品的首次充、放电比容量分别为 $80.95\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 和 $39.18\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ ，首次充放电效率为 48.4% 。经过数次循环后充放电容量分别为 $27.01\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 和 $29.58\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ ，与前面循环的性能基本一致。随着电流密度增大，充放电比容量逐渐降低，后面五段的第五次放电容量分别为 25.2 、 23.219 、 20.736 、 15.96 和 $10.55\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ ，其各段的可逆容量均比 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 样品的各段可逆容量均高 20% 以上，相应的充放电效率如图 8 中绿色图线所示，分别为 96.12% 、 95.8% 、 95.59% 、 93.04% 和 89.18% 。在大电流下循环， LiFeO_2 样品的各段放电容量比较平稳，无急剧下降现象，表明电极结构稳定，能够承受大电流冲击。在第七段小电流循环中，第五次的充放电容量分别为 $22.65\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 和 $25.79\text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ ，相应的效率为 96.76% 。倍率性能方面， LiFeO_2 样品所表现出的性能要优于 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 样品，同样的测试条件下，表现出更好的耐大电流冲击，具有更好的可恢复能力。

4. 结论

本文采用溶胶凝胶法制备了 $\text{Li}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0.7, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6$) 和 LiFeO_2 锂离子电池正极材料，并

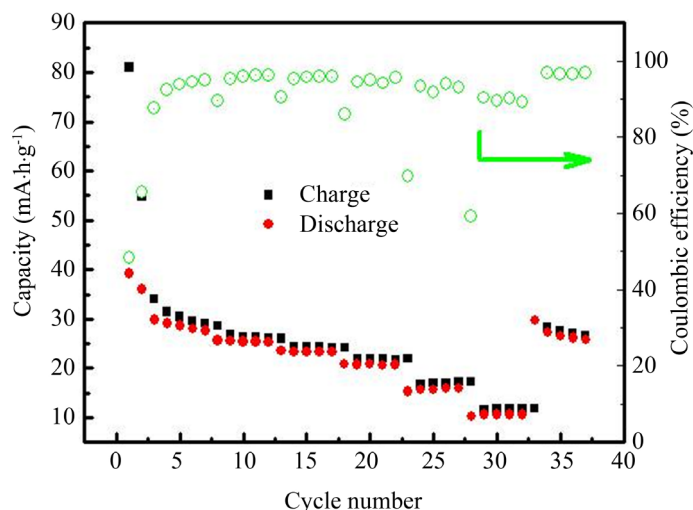


Figure 8. The rate curve of the LiFeO_2
图 8. LiFeO_2 样品的倍率曲线

对其结构、磁性、电化学性能开展了研究。实验发现, $\text{Li}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ 系列样品呈现尖晶石结构, 室温下显示顺磁特性, 在 $x = 1.2$ 的样品中, 样品的首次充、放电比容量分别为 $58.16 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 和 $29.47 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 首次充放电效率为 50.7% 。经过 101 次循环后, 充放电比容量分别为 $20.45 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 和 $19.75 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 平均库伦效率为 93% 以上, 循环稳定性良好。 LiFeO_2 样品为 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型铁氧体结构, 而且室温下呈现软磁特性, 在低倍率电流密度 0.2 C 下, 样品的首次充、放电比容量分别为 $80.95 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 和 $39.18 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 首次充放电效率为 48.4% , 经过数次循环后充放电容量分别为 $27.01 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 和 $29.58 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 与前面循环的性能基本一致。本文的研究为提高嵌锂正极材料容量、稳定性以及充放电能力等性能提供了实验依据。

基金项目

感谢河北省自然科学基金(A2012101001)和河北省承德市财政局项目(CZ2012007, CZ2013002)资助。

参考文献 (References)

- [1] Abraham, K.M. (1993) Directions in Secondary Lithium Battery Research and Development. *Electrochimica Acta*, **38**, 1233-1248.
- [2] Saidi, M.Y., Barker, J. and Koksang, R. (1996) Structural and Electrochemical Investigation of Lithium Insertion in the $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ Spinel Phase. *Electrochimica Acta*, **41**, 199-204.
- [3] Li, W., Reimers, J.N. and Dahn, J.R. (1992) Crystal Structure of $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ and a Lattice-Gas Model for the Order-Disorder Transition. *Physical Review B*, **46**, 3236-3246. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.46.3236>
- [4] 张临超, 陈春华. 锂离子电池电极材料选择[J]. 化学进展, 2011, 23(Z1): 275-283.
- [5] Thackeray, M.M., Johnson, P.J., de Picciotto, L.A., Bruce, P.G. and Goodenough, J.B. (1984) Electrochemical Extraction of Lithium from LiMn_2O_4 . *Materials Research Bulletin*, **19**, 179-187.
- [6] Tang, X.-C., Li, L.-Q. and Huang, B.-Y. (2006) Phenomenon of Enhanced Diffusion of Lithium-Ion in LiMn_2O_4 Induced by Electrochemical Cycling. *Solid State Ionics*, **177**, 687-690.
- [7] Miure, K., Yamada, A. and Tanaka, M. (1996) Electric States of Spinel $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ as a Cathode of the Rechargeable Battery. *Electrochimica Acta*, **41**, 249-256. [http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00304-W](http://dx.doi.org/10.1016/0013-4686(95)00304-W)
- [8] Gao, Y. and Dahn, J.R. (1996) Synthesis and Characterization of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ for Li-Ion Battery Applications. *Journal of the Electrochemical Society*, **143**, 100-114. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1836393>
- [9] Yoshio, M., Tanaka, H., Tominaya, K. and Noyuchi, H. (1992) Synthesis of LiCoO_2 from Cobalt—Organic Acid Complexes and Its Electrode Behaviour in a Lithium Secondary Battery. *Journal of Power Sources*, **40**, 347-353. [http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753\(92\)80023-5](http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753(92)80023-5)

- [10] Rougier, A., Gravereau, P. and Delmas, C. (1996) Optimization of the Composition of the $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ Electrode Materials: Structural, Magnetic, and Electrochemical Studies. *Journal of the Electrochemical Society*, **143**, 1168-1175. <http://dx.doi.org/10.1149/1.1836614>
- [11] 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.
- [12] 纪登辉. 尖晶石铁氧体的电离度及其对离子分布和磁性的影响[D]: [博士学位论文]. 河北: 河北师范大学, 2013.

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>