

doi:10.11918/j.issn.0367-6234.2016.08.028

球形 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 材料的嵌脱动力学

任 宁,卢世刚

(北京有色金属研究总院,北京 100088)

摘 要:为明晰 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 正极材料的动力学性能,采用水热辅助共沉淀法合成了尖晶石 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 正极材料,并采用扫描电镜(SEM)、X射线粉末衍射(XRD)和电化学阻抗(EIS)研究了材料的结构和锂离子嵌脱动力学.实验结果表明:共沉淀法制备的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料颗粒呈均匀球形,且平均粒径较小,粒度分布较窄.在循环过程中, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的电荷转移电阻增大,锂离子扩散系数减小,进而电子电导率和离子电导率下降.温度升高后, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料的溶液电阻变化不大,但是电荷转移电阻逐渐增大,锂离子扩散系数逐渐减小;此外,随着温度的升高, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料的溶解速度加快,从而导致 SEI 膜的厚度增大. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料的嵌脱锂动力学与温度和循环次数有密切关系.

关键词:锂离子电池;正极材料; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$;动力学性能

中图分类号:TM912.1 文献标志码:A 文章编号:0367-6234(2016)08-0166-05

Insertion-extraction kinetic of spherical $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ material

REN Ning, LU Shigang

(General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: To figure out kinetic performance of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ positive-electrode material, spinel $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ positive-electrode materials were prepared by a hydrothermal-assisted coprecipitation method. The structure and lithium ion insertion-extraction kinetic of the material were investigated by X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results showed that $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ material powders prepared by coprecipitation method had a spherical morphology, a small particle size and narrow particle size distribution. During cycling of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, the transfer resistance increased the diffusion coefficient of lithium-ion decreased, and then the electronic conductivity and ionic conductivity reduced. After the temperature rose, the solution resistance for $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ material changed a little, but the transfer resistance gradually increased and the diffusion coefficient of lithium-ion gradually decreased. In addition, the dissolution rate of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ material was accelerated, and the thickness of solid electrolyte interphase (SEI) layer extended. The insertion-extraction kinetic of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ material had a close relationship with temperature and cycle times.

Keywords: lithium ion battery; positive-electrode material; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$; kinetic performance

尖晶石型 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 由于理论克容量和放电平台电压较高,而成为锂离子电池正极材料中最具应用前景的材料之一^[1].目前,制备 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 的方法主要有水热法、溶胶凝胶法、高温固相法以及液相共沉淀法等.高温固相法成本低廉、合成方法较简单,但制备的样品颗粒大,均匀性较差,电化学性能较差.溶胶凝胶法和水热法制备的样品一般颗粒细小,分布均匀,但合成原料一般采用有机试剂,成本较高,故难以实际应用.共沉淀法的反应过程比较容

易控制,一般先制得 Ni-Mn 氢氧化物共沉淀,再配锂盐煅烧,最后得到产物.所制样品颗粒一般较细小且均匀,电化学性能较优^[2].锂离子在正负极材料中的脱出和嵌入是锂离子电池充放电过程中发生的主要电极反应.因此,评价电极材料电化学性能的一个重要方面就是锂离子嵌脱动力学^[3].表征锂离子嵌脱动力学的测试方法较多:PSCA(电位阶跃法)、CV(循环伏安法)、CPR(电流脉冲弛豫法)、EIS(电化学阻抗谱法)等^[4].作为研究电极过程动力学的电化学阻抗技术具有对电化学体系扰动小且扫描频率范围广的特点,并且可根据阻抗谱图(Nyquist图)明确区分不同频率范围内影响电化学过程的控制步骤^[5],已广泛应用于对各类电极体系的研究.本文采用水热辅助共沉淀法制备了 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 材料,并

收稿日期:2015-09-08

基金项目:国家自然科学基金(51302017)

作者简介:任 宁(1975—),男,博士研究生;

卢世刚(1966—),男,教授,博士生导师

通信作者:任 宁,mm040412@163.com

主要以 EIS(电化学阻抗谱法)详细研究了其锂离子嵌脱动力学的影响。

1 实验

1.1 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 正极材料的制备

将 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 按照化学计量比溶解在 1 : 2 的乙醇和去离子水中为溶液 1, 将 NH_4HCO_3 按化学计量比溶解在去离子水中为溶液 2, 磁力搅拌溶液 1、2 直至固体全部溶解, 然后将溶液 2 缓慢倒入溶液 1, 磁力搅拌 30 min. 将溶液倒入反应釜中, 将反应釜放在 200 °C 的干燥箱中反应 10 h. 经过离心处理得到前驱体, 向前驱体中加入计算量的碳酸锂和适量的酒精, 球磨 6 h, 经过干燥箱干燥处理得到粉末混合物. 然后在马弗炉中 500 °C 低温烧结 4 h, 经过研磨到预烧产物, 并在 800 °C 高温烧结 12 h, 最后在 600 °C 保温 6 h 得到目标产物。

1.2 实验电池的组装

按质量比为 8 : 1 : 1 分别称取 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 活性材料、乙炔黑和 PVDF; 用 1-甲基-2-吡咯烷酮溶剂是混合物混合均匀, 磁力搅拌 3 h; 然后将混合后的浆料均匀的涂覆在铝箔上; 随后在真空状态下于 105 °C 烘干, 并用手动冲片机冲成直径为 10 mm 的圆形极片; 将冲好的圆形极片用粉末压片机在 4 MPa 压力下压实得到用来组装模拟电池的正极极片. 采用 Li 金属为负极, 美国 Cegard 2300 为隔膜, 1 mol · L⁻¹ 的 $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC-DEC}$ (体积比为 1 : 1 : 1) 为电解液, 在充满高纯氩气的手套箱中进行实验电池组装。

1.3 测试方法

采用日本岛津公司的 XRD-6100 型 X 射线衍射仪对所制备的正极样品进行 XRD 分析. 采用日立公司 SU8010 型扫描电镜 (SEM) 观察样品的颗粒和晶粒大小、形状和分布. 采用美国阿美特克公司的 PARSTAT 4000 型电化学工作站测试电化学阻抗谱, 正弦波信号振幅为 5 mV, 扫描频率范围为 0.01 ~ 10⁵ Hz. 正极活性物质为工作电极, 参比电极和辅助电极同为 Li 金属。

2 结果与讨论

图 1 为 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 材料的 XRD 谱图. 由图 1 可以看出, $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 材料在 2θ 为 19.1°、36.8°、38.5°、44.5°、48.8°、58.9°、64.8°、68.1°、76.6°、77.6° 处的衍射峰应分别归属于尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的 (111)、(311)、(222)、(400)、(331)、(511)、(440)、(531)、(533)、(620) 晶面的衍射峰. 据文献

报道^[6], 在 700 °C 高温煅烧下合成的 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 材料会发生歧化反应而失氧, 在晶面 400 和 440 侧面会出现 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ 杂质峰, 该物质为化学惰性, 它的存在会降低材料的容量, 应该越少越好。

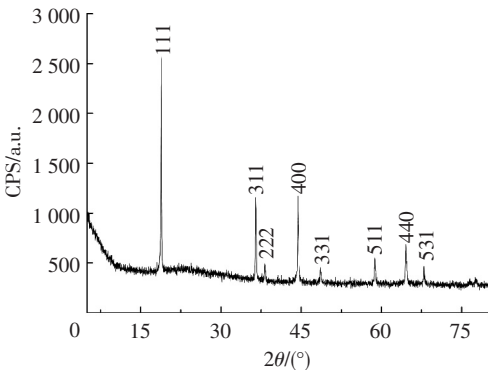


图 1 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 材料的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ material

从图 1 中可以看出, 在晶面 400 和 440 两个晶面侧面基本没有杂质峰, 这说明材料在合成过程中的失氧非常少, 这主要是因为材料在制备过程中增加了 600 °C 低温退火, 这个过程使得材料在结晶反应中氧元素得到了补充, $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ 杂质消失, 提高了材料的性能。

图 2 为 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 材料的 SEM 图. 从图 2 中可以看出, 所合成的样品成规则的球形, 表面有微孔, 有利于电解液与活性物质的接触. 球形粒子堆积时, 粒子间空隙较小, 粉体堆积密度较高. 因此, 提高材料堆积密度和体积比容量的有效途径之一就是正极材料粉体颗粒的球形化^[7]。

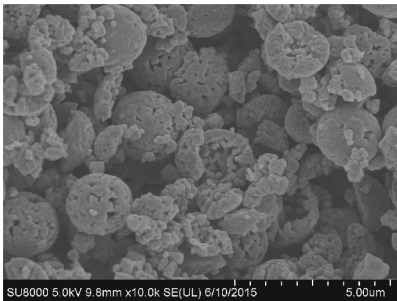


图 2 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 材料的 SEM 图

Fig.2 SEM image of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ material

图 3 为尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料在开路电势 (OCV) 时和经过 20 次循环后的 Nyquist 图, 用于拟合的等效电路图如图 3 的插图所示. 图 3 中 Z' 为实部阻抗, Z'' 为虚部阻抗. 从图 3 可看出, 所有样品的阻抗谱图都是由高频区半圆、中频区半圆、低频区斜线 3 部分组成. 而未进行循环时的两个半圆非常不明显, 这是因为在 OCV 时, 锂离子未发生嵌脱所致. 高频的半圆代表了电池电极、活性材料颗粒以及电解液的欧姆电阻 R_s , 电解液的欧姆电阻 (R_s) 与锂离子和电子通过电解液、多孔隔膜、导线、活性材料

颗粒等输运有关^[8];中频段的半圆来源于电化学反应的电荷转移电阻 R_{ct} ,其半径越小,表示电解质/氧化物电极界面的电荷传输阻抗越小;低频段斜线代表 Li^+ 的 Warbug 阻抗^[9-10].此外, R_f 、 C_f 分别为 Li^+ 通过电极表面 SEI 层的阻抗和容抗,而 C_{dl} 为恒相位角元件(与双电层电容相关).

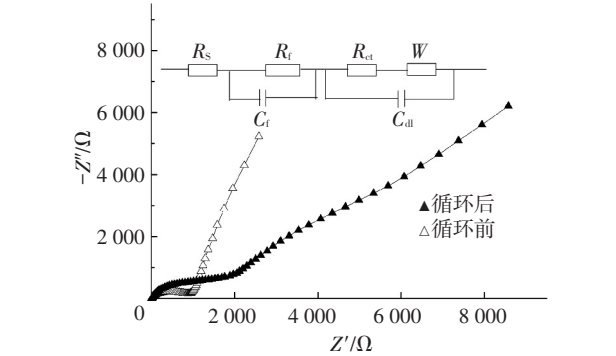


图 3 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 循环前后的 Nyquist 图及其拟合等效电路图

Fig.3 Nyquist plots of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ before and after cycling and equivalent circuit used to fit the EIS

从图 3 中可以看出,经过 20 次循环后, $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 材料的电荷转移电阻明显增大,这可能是由于在循环过程中正极材料中过渡金属溶解所致.锂离子扩散系数(D_{Li})可计算为^[11]:

$$Z_{re} = R_{ct} + R_s + \sigma \omega^{-\frac{1}{2}},$$
$$D_{\text{Li}} = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 c_{\text{Li}}^2 \sigma^2}.$$

式中: R 为气体常数 ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); T 为绝对温度 (293.15 K); A 为表面积; F 为法拉第常数; n 为氧化过程中每个分子转移的电子数; ω 为角频率; c_{Li} 为锂离子的浓度, mol/L ; σ 为与 Z_{re} (实部阻抗) 有关的 Warbug 系数. $Z_{re}-\omega^{-1/2}$ 关系图如图 4 所示.

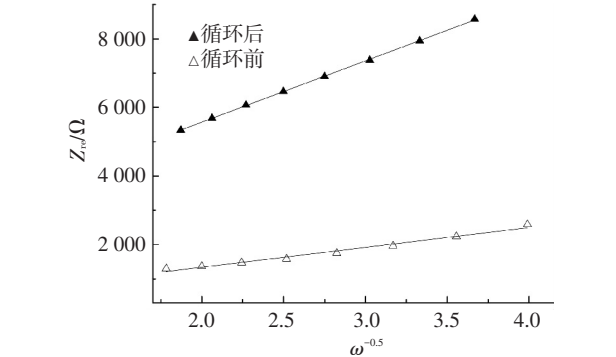
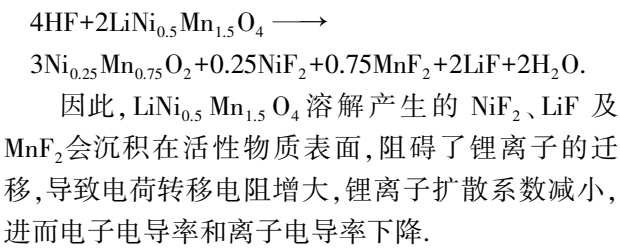


图 4 循环前后的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料在低频区的 $Z_{re}-\omega^{-1/2}$ 关系

Fig.4 Graph of Z_{re} plotted against $\omega^{-1/2}$ at low-frequency region of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ before and after cycling

通过式(2)计算得到,循环前后的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料的锂离子扩散系数分别为 $7.89 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $8.28 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 扩散系数明显下降. HF 与 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 将会发生如下反应^[12]:



为了进一步揭示 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料的锂离子嵌锂动力学, 图 5 给出了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料在不同温度下的电化学阻抗谱图, 拟合电路图如图 3 中的插图所示. 表 1 给出了 EIS 谱的一些拟合结果. 锂离子扩散系数(D_{Li}) 计算, $Z_{re}-\omega^{-1/2}$ 关系图如图 6 所示. 计算的锂离子扩散系数如表 1 所示.

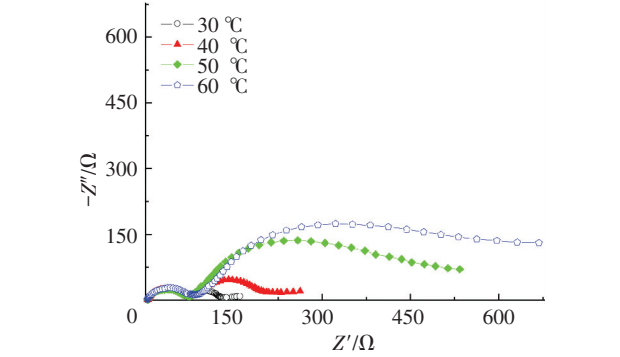


图 5 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 在不同温度下的 Nyquist 图

Fig.5 Nyquist plots of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ at different temperatures

注:彩图见电子版(<http://hit.alljournals.cn>) (2016 年第 8 期)

表 1 不同温度下测试的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的 EIS 谱的部分拟合结果及计算的锂离子扩散系数

Tab.1 Partial fitting results of EIS and lithium-ion diffusion coefficients of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ measured at different temperatures

温度/℃	R_s/Ω	R_f/Ω	R_{ct}/Ω	$D_{\text{Li}}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
20	9.488	67.26	1 855.00	7.89×10^{-17}
30	3.710	68.39	50.81	8.99×10^{-14}
40	3.610	74.36	104.90	2.54×10^{-14}
50	3.200	77.81	279.10	4.34×10^{-15}
60	3.120	90.40	314.40	1.71×10^{-15}

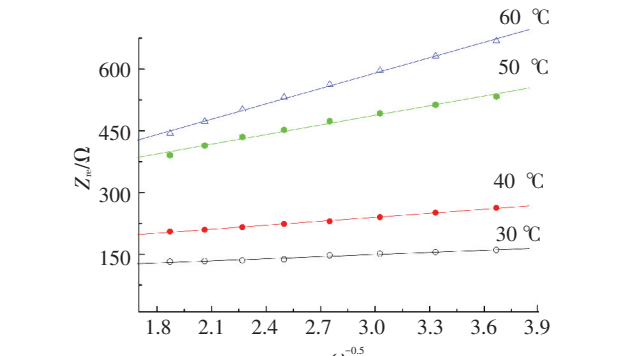


图 6 不同温度下 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 在低频区的 $Z_{re}-\omega^{-1/2}$ 关系

Fig.6 Graph of Z_{re} plotted against $\omega^{-1/2}$ at low-frequency region of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ at different temperatures

注:彩图见电子版(<http://hit.alljournals.cn>) (2016 年第 8 期)

从表 1 可以看出,随着温度的升高, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料具有更大的 SEI (solid electrolyte interphase) 膜层阻抗 R_{f} . 根据 SEI 模型及原理,SEI 膜层阻抗与 SEI 膜的电导率 ρ 有如下关系^[13]

$$R_{\text{f}} = \frac{\rho l}{S}.$$

式中: S 为电极表面积, l 为 SEI 膜层厚度. 假设 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 在温度升高过程中 ρ 、 S 变化较小且可忽略, 则说明温度升高后, SEI 膜的厚度也增大. 这可能是因为温度升高后 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料的溶解速度加快, 从而导致 SEI 膜的厚度增大, 因此这也是 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料高温性能差的原因. 由于溶液电阻 R_{s} 随温度变化的幅度很小, 因此在电池循环过程中, 欧姆电阻可被视为一个可以忽略的区域^[14]. 这是由于在电池的储存过程中, 电解液的锂离子的浓度基本不随存储温度的变化而变化, 且电极材料中锂离子并不影响电解液的电导率^[15]. 相对于 20 ℃ 测试的结果(图 3 循环前的阻抗谱图为 20 ℃ 测试的结果), 电荷转移电阻 R_{ct} 明显增大和锂离子扩散系数明显减小, 温度升高至 30 ℃ 后, R_{ct} 明显减小, D_{Li} 明显增大. 这可能是因为温度较低时, 没有锂离子嵌入过程, SEI 膜的形成导致 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料的电子电导率的下降, 因此具有较大的电荷转移电阻和较小的锂离子扩散系数. 随着温度的升高, 电解液逐渐进入 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的晶格, 可能会导致材料自放电的加剧, 进而导致少量锂离子嵌入, 进而降低了电荷转移电阻并增大了锂离子扩散系数. 但随着温度升高, 电荷转移电阻逐步增大, Li^+ 扩散系数也逐渐减小, 这可能是由于温度升高后, SEI 膜的厚度增大, 从而导致了电荷转移电阻的增大, 锂离子扩散系数减小. 此外, 高温下碳酸酯体系的电解液稳定性较差, 含有 LiPF_6 电解质盐和 EC、DMC 溶剂的电解液, 在高温下会一系列的复杂热分解反应. 此外, DMC 与 LiPF_6 的分解产物 PF_5 同样发生了系列化学反应, 释放大反应热与气体^[16-17], 并导致 SEI 膜在逐渐增厚, 从而进一步增大了电荷转移电阻 R_{ct} , 降低了锂离子扩散系数.

3 结 论

1) 采用水热辅助共沉淀法成功制备了尖晶石型 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料. 所合成的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 成规则的球形, 表面有微孔, 粒径分布窄, 有利于电解液的与活性物质的接触.

2) 在循环过程中, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 溶解产生的氟化物会沉积在活性物质表面, 阻碍了锂离子的迁移, 导致电荷转移电阻增大, 锂离子扩散系数减小, 进而

电子电导率和离子电导率下降. 温度升高后 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料的溶解速度加快,

3) 从而导致 SEI 膜的厚度增大. 在电池存储过程中, 电解液的锂离子的浓度几乎不随存储温度变化而变化, 电极材料中锂离子的浓度并不影响电解液的电导率. 但是, 电荷转移电阻逐渐增大, 锂离子扩散系数逐渐减小.

参考文献

[1] 邓海福, 聂平, 申来法, 等. 锂离子电池用高电位正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ [J]. 化学进展, 2014, 26 (6): 939 - 949. DOI: 10.7536/PC131160.
DENG Haifu, NIE Ping, SHEN Laifa, et al. High voltage spinel-structured $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ as cathode materials for Li-ion batteries [J]. Progress in Chemistry, 2014, 26 (6): 939 - 949. DOI: 10.7536/PC131160.

[2] SANTHANAM R, RAMBABU B. Research progress in high voltage spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ material [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195 (17): 5442 - 5451. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.03.067.

[3] 伊廷锋, 朱彦荣, 沈浩宇, 等. Mn^{2+} 掺杂对 LiFePO_4 正极材料结构、性能及嵌锂动力学的影响[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2013, 45(7): 121 - 125. DOI: 10.11918/j.issn.0367-6234.2013.07.022.
YI Tingfeng, ZHU Yanrong, SHEN Haoyu, et al. Effects of Mn^{2+} doping on structure, performance and kinetic of lithium-ion insertion of LiFePO_4 positive-electrode material [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2013, 45(7): 121 - 125. DOI: 10.11918/j.issn.0367-6234.2013.07.022.

[4] 丁燕怀, 张平, 高德淑. 测定 Li^+ 扩散系数的几种电化学方法 [J]. 电源技术, 2007, 31 (9): 741 - 744. DOI: 10.3969/j.issn.1002-087X.2007.09.019.
DING Yanhuai, ZHANG Ping, GAO Deshu. Several electrochemical methods for measurement of chemical diffusion coefficient of lithium-ion [J]. Chinese Journal of Power Sources, 2007, 31 (9): 741 - 744. DOI: 10.3969/j.issn.1002-087X.2007.09.019.

[5] 朱彦荣, 伊廷锋, 岳彩波, 等. $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ 正极材料锂离子嵌脱动力学研究 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2009, 41 (3): 165 - 168.
ZHU Yanrong, YI Tingfeng, YUE Caibo, et al. Kinetics of lithium ion insertion-extraction for $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ cathode material [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2009, 41 (3): 165 - 168.

[6] HOWELING A, GLATTHAAR S, NOTZEL D, et al. Evidence of loss of active lithium in titanium-doped $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ /graphite cells [J]. Journal of Power Sources, 2015, 274: 1267 - 1275. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.10.199.

[7] 应皆荣, 高剑, 姜长印, 等. 控制结晶法制备球形锂离子电池正极材料的研究进展 [J]. 无机材料学报, 2006, 21 (2): 291 - 297. DOI: 10.3321/j.issn:1000-324X.2006.02.005.
YING Jirong, GAO Jian, JIANG Changyin, et al. Research and development of preparing spherical cathode materials for lithium ion batteries by controlled crystallization method [J]. Journal of Inorganic Materials, 2006, 21 (2): 291 - 297. DOI: 10.3321/j.issn:1000-324X.2006.02.005.

[8] 庄全超, 徐守冬, 邱祥云, 等. 锂离子电池的电化学阻抗谱分析 [J]. 化学进展, 2010, 22 (6): 1044 - 1057.

- ZHUANG Quanchao, XU Shoudong, QIU Xiangyun, et al. Diagnosis of electrochemical impedance spectroscopy in lithium ion batteries[J]. Progress in Chemistry, 2010, 22(6): 1044–1057.
- [9] WANG G G, ZHAN J Q, CAO C N, et al. Physical properties and electrochemical performance of LiMn_2O_4 cathode materials prepared by a precipitation method [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2005, 9(7): 524–530. DOI: 10.1007/s10008-004-0607-9.
- [10] CUI Wenyu, AN Maozhong, YANG Peixia, et al. Vinylene carbonate additive for EMITFSI-based electrolyte for Li/LiFePO_4 batteries [J]. Journal of Harbin Institute of Technology (New Series), 2011, 18(5): 44–48.
- [11] CHOU S L, WANG J Z, LIU H K, et al. Rapid synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ microspheres as anode materials and its binder effect for lithium-ion battery [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(32): 16220–16227. DOI: 10.1021/jp2039256.
- [12] GAO Xuanwen, DENG Yuanfu, WEXLER D, et al. Improving the electrochemical performance of the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel by polypyrrole coating as a cathode material for the lithium-ion battery [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(1): 404–411. DOI: 10.1039/C4TA04018J.
- [13] JAFTA C J, OZOEMENA K I, MATHE M K, et al. Synthesis, characterisation and electrochemical intercalation kinetics of nanostructured aluminium-doped $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ cathode material for lithium ion battery [J]. Electrochimica Acta, 2012, 85: 411–422. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.08.074.
- [14] FEY G T K, LU C Z, KUMAR T P. Preparation and electrochemical properties of high-voltage cathode materials, $\text{LiM}_y\text{Ni}_{0.5-y}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ($M=\text{Fe}, \text{Cu}, \text{Al}, \text{Mg}; y=0-0.4$) [J]. Journal of Power Sources, 2003, 115(2): 332–345. DOI: 10.1016/S0378-7753(03)00010-7.
- [15] 朱彦荣, 夏继才, 伊廷锋, 等. 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. DOI: 10.3969/j.issn.1008-7923.2010.04.003.
- ZHU Yanrong, XIA Jicai, YI Tingfeng, et al. 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. DOI: 10.3969/j.issn.1008-7923.2010.04.003.
- [16] 胡传跃, 李新海, 郭军, 等. 高温下锂离子电池电解液与电极的反应 [J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(4): 629–635. DOI: 10.3321/j.issn:1004-0609.2007.04.022.
- HU Chuanyue, LI Xinhai, GUO Jun, et al. Reactions between electrolyte and electrode of lithium ion batteries at elevated temperature [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(4): 629–635. DOI: 10.3321/j.issn:1004-0609.2007.04.022.
- [17] 尹成果, 马玉林, 程新群. 锂离子电池高温电解液 [J]. 化学进展, 2013, 25(1): 54–59. DOI: 10.7536/PC120630.
- YIN Chengguo, MA Yulin, CHENG Xinqun, et al. Elevated-temperature electrolytes for li-ion batteries [J]. Progress in Chemistry, 2013, 25(1): 54–59. DOI: 10.7536/PC120630.
- (编辑 张 红)
- (上接第 165 页)
- [8] 刘立虎, 陈述林, 刘凡, 等. 水热法制备锂电池正极材料 $\alpha\text{-LiMnO}_2$ 及其碳纳米管改性 [J]. 无机化学学报, 2015, 31(4): 703–709. DOI: 10.11862/CJIC.2015.100.
- LIU Lihu, CHEN Shulin, LIU Fan, et al. Hydrothermal preparation and carbon nanotube modification of $\alpha\text{-LiMnO}_2$ cathode materials for lithium battery [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2015, 31(4): 703–709. DOI: 10.11862/CJIC.2015.100.
- [9] YI Tingfeng, CHEN Bin, ZHU Yanrong, et al. Enhanced rate performance of molybdenum-doped spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode materials for lithium ion battery [J]. Journal of Power Sources, 2014, 247: 778–785. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.09.031.
- [10] YI Tingfeng, FANG Zikui, XIE Ying, et al. Synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode with excellent fast charge discharge performance for lithium-ion battery [J]. Electrochimica Acta, 2014, 147: 250–256. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.09.119.
- [11] YI Tingfeng, XIE Ying, ZHU Yanrong, et al. High rate micron-sized niobium-doped $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ as ultra high power positive-electrode material for lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2012, 211: 59–65. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.03.095.
- [12] SHAJU K M, Rao SUBBA G V, CHOWDARI B V R. Performance of layered $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ as cathode for Li-ion batteries [J]. Electrochim Acta, 2002, 48(2): 145–151. DOI: 10.1016/S0013-4686(02)00593-5.
- [13] OH S W, PARK S H, PARK Ch W, et al. Structural and electrochemical properties of layered $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ positive materials synthesized by ultrasonic spray pyrolysis method [J]. Solid State Ionics, 2004, 171(3/4): 167–172. DOI: 10.1016/j.ssi.2004.04.012.
- [14] 张继斌, 滑伟博, 郑卓. 高倍率性能锂离子电池 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 正极材料的制备及其电化学性能 [J]. 物理化学学报, 2015, 31(5): 905–912. DOI: 10.3866/PKU.WHXB201503091.
- ZHANG Jibin, HUA WeiBo, ZHENG Zhuo. Preparation and electrochemical performance of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode material for high-rate lithium-ion batteries [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2015, 31(5): 905–912. DOI: 10.3866/PKU.WHXB201503091.
- [15] 姜雪, 史楠楠, 张莹, 等. LiBOB 对 $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.68}\text{Mn}_{1.32}\text{O}_4$ 电极电化学行为的影响 [J]. 高等学校化学学报, 2015, 36(4): 739–744. DOI: 10.7503/cjcu20140836.
- JIANG Xue, SHI Nannan, ZHANG Ying, et al. Influence of LiBOB on the electrochemical performance of $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{0.68}\text{Mn}_{1.32}\text{O}_4$ electrode [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2015, 36(4): 739–744. DOI: 10.7503/cjcu20140836.
- (编辑 张 红)