

喷雾热解制备高能量密度尖晶石 $\text{LiCr}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$ 正极材料

陈明哲, 郭孝东, 钟本和, 闫慧敏, 张继斌, 刘俊

(四川大学 化学工程学院, 成都 610065)

摘 要: 以喷雾热解法制备出了能量密度高, 电化学性能优异的 $\text{LiCr}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$ 正极材料。采用热重分析、X 射线衍射、扫描电镜、循环伏安、交流阻抗等手段进行了测试与表征, 并且在现有市售高电压电解液耐受条件下, 对不同截止电压(3.6~5.0 V, 3.6~5.2 V)的电化学特性做了详细的研究。结果表明: 此法所得材料峰形尖锐结晶良好, 且无杂质相生成, 粒度分布较为均一, 为微米-亚微米级颗粒。在 5.2 V 充电截止电压下, 0.5C 倍率下首次放电容量高达 142.9 mAh/g, 且 0.5C 及 1C 下二者的能量密度均在 600 Wh/kg 以上。当截止电压为 5.2 V, 放电深度增大, 低倍率比容量提高, 但大倍率容量, 循环稳定性及放电电压工作平台下降均较为明显。

关 键 词: 喷雾热解; 尖晶石 $\text{LiCr}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$; 截止电压; 电化学性能

中图分类号: TQ152 文献标识码: A

High Energy Density Spinel $\text{LiCr}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$ Cathode Material Prepared by Spray Pyrolysis Method

CHEN Ming-Zhe, GUO Xiao-Dong, ZHONG Ben-He, YAN Hui-Min, ZHANG Ji-Bin, LIU Ju

(College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Cathode material of $\text{LiCr}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$ with high energy density and superior electrochemical properties was fabricated by means of spray pyrolysis. The material was characterized *via* thermogravimetric analysis (TG), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in detail, and within the tolerance of current available electrolyte the discrepancy of different cut-off voltages (3.6–5.0 V, 3.6–5.2 V) was investigated. The results demonstrate that the obtained material is crystallized well without any formation of impurities, and a relative uniform particle size distribution is within micron and sub-micron. In the voltage window of 3.6–5.2 V, the initial discharge capacity can reach as high as 142.9 mAh/g at 0.5C, and its values of energy density at 0.5C and 1C surpass 600 Wh/kg. If the cut-off voltage is set at 5.2 V, the degree of discharge and low-rate capacity are increased, while its high-rate capacity, cycling stability and working voltage platform are deteriorated seriously.

Key words: spray pyrolysis; spinel $\text{LiCr}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$; cut-off voltage; electrochemical property

随着传统能源的日益枯竭, 锂离子电池作为一种新型环保、可快速充放电的二次能源, 持续受到各方关注。目前, 对于锂离子电池特别是动力型锂离子电池的要求越来越高, 例如高能量及功率密度

更高的可逆比容量、更好的循环稳定性、更低廉的价格、更长的寿命等^[1]。现今市场保有量较大正极材料, 如: LiCoO_2 、 LiFePO_4 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 等, 但是这些正极材料的可逆充放电平台

收稿日期: 2013-12-11; 收到修改稿日期: 2014-02-01

基金项目: 四川大学青年基金(2011SCU11081); 教育部高校博士学科点科研基金(20120181120103)

Youth Foundation of Sichuan University (2011SCU11081); Research fund for the Doctoral Program of Higher Education, the Ministry of Education (20120181120103)

作者简介: 陈明哲(1990–), 男, 硕士研究生. E-mail: c706000364@126.com

通讯作者: 郭孝东, 副教授. E-mail: xiaodong2009@scu.edu.cn

均低于 4 V, 这势必影响电池的功率密度及能量密度^[2-3]。因此, 具有尖晶石结构的新型正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 开始受到重视。该材料的理论比容量为 146.7 mAh/g, 且具有 4.7 V 的高电位可逆工作平台, 在组成电池组时可以在单位体积内串联更少的电池, 对于提高电池组工作一致性与稳定性, 简化电池组管理系统, 提高其寿命十分有利。该材料是由具有尖晶石结构的 LiMn_2O_4 发展而来, 随着适量 Ni 的取代, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 晶体中所有 Mn 元素的化合价均提升至 +4 价, 能够很好的抑制由于 Mn^{3+} 存在所造成的 Jahn-Teller 效应, 具有良好的电化学性能^[4]。然而, Song 和 Cabana 等^[5-6]报道了在其表面容易生成贫镍相的杂质, 极易引起放电容量不可逆下降。适量 Cr 元素的掺杂可以提高循环稳定性, 这是由于 Cr-O 键的键能 (461 kJ/mol) 比 Ni-O 键 (382 kJ/mol) 和 Mn-O 键 (402 kJ/mol) 均要强, 并且 Cr^{3+} 在 3d 能级上只有 3 个电子, 其参与氧化还原时无 Jahn-Teller 效应发生^[7]。因此在本研究中我们制备了掺 Cr 的 $\text{LiCr}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$ 正极材料。

动力型锂离子电池电极材料要求有优良的倍率放电性能及循环性能, 且合适的合成方法、较为简便的合成手段以及较低的成本均需考虑在内。已报道的方法多为固相法^[8-9]、共沉淀法^[10-11]、溶胶-凝胶法^[12]、溶胶-喷雾热解法^[13]、熔盐法^[14]、热聚合^[15]等; 然而, 固相法合成材料杂相较多, 易存在多个电化学曲线; 共沉淀法对设备要求高, 且操作复杂, 流程较长; 溶胶-喷雾法需要价格昂贵的有机溶剂, 成本较高。因此, 本研究采用了液相-喷雾热解的方法制备 $\text{LiCr}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$, 并研究了其不同截止电压 (3.6~5.0 V, 3.6~5.2 V) 下的电化学性能, 对其材料本身也进行了详细的表征。

1 实验方法

1.1 样品制备与组装

按摩尔比 $n(\text{Li}):n(\text{Cr}):n(\text{Ni}):n(\text{Mn})=1.0:0.2:0.4:1.4$ 分别称取 LiNO_3 (分析纯, 99%)、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 99%)、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 98.5%) 和 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 99%), 其中锂盐过量 5%, 再称取和金属离子总量相同的蔗糖 (分析纯, 99.9%) 混合后充分搅拌配置成 0.2 mol/L 的溶液待用。将混合溶液使用喷雾干燥热解机以 0.7 mL/s 的速率进样, 其出口温度设定为 350℃, 离心雾化器转速为 190 r/s。粉体颗粒瞬间干燥, 同时较高的加热温度将溶液中的有机酸根引燃及蔗糖碳化, 其释放的热量又可以将剩余的碳单质引燃, 即达到自行热解

的效果。将所得的前驱体粉末在管式炉内 900℃ 下煅烧 1 h, 自然冷却至室温即得 $\text{LiCr}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$ 正极材料供测试用。

正极片是由 80wt% 的活性材料 ($\text{LiCr}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$), 7wt% 的聚偏二氟乙烯 (PVDF, 粘接剂) 和 13wt% 的乙炔黑 (导电剂) 制备而得。电解液是由新宙邦公司生产并销售的高电压电解液, 型号: LBC3045B, 主要成分为: EC (碳酸乙烯酯)、其它溶剂、添加剂。Celgrad 2300 作为隔膜。所有的电池均在充满氩气的手套箱内制得。

1.2 仪器与设备

喷雾热解机由四川川大干燥科技工程有限责任公司 (LPG-25) 提供。TG 分析数据是以 10℃/min, 在 NETZSCH, TG-2091F 上获得。XRD (DX-1000 Cu K α , 10°~70°) 测试数据是以 0.026°/s 的扫描速率获得。SEM (HITACHI S-4800) 用来观察形貌。粒度测试 (湿法) 在 JL-6000 激光粒度分布测试仪上进行。电化学测试数据是在 Neware BTS-610 测试仪上获得, 且设定 1C=140 mA/g。EIS 是在电化学工作站进行, 频率范围 100 kHz~10 mHz, 直流电流为 5 mV。CV 测试的扫描速率为 0.1 mV/s。

2 结果与讨论

图 1 为喷雾热解后所得的前驱体样品的 TG-DTG-DTA 曲线。该前驱体在 358.4℃ 处有一个强放热峰, 对应着此时最剧烈的质量损失 (如 DTG 曲线所示), 且可归因于未完全分解的残留碳。随着温度继续升高, 此时样品经历了一个先增重再失重的过程。在 400~625℃ 范围内, 尖晶石结构开始初步形成, 且有如下反应发生^[16]:

$\alpha\text{Li}_2\text{O} + \beta(\text{NiMnCr})_x\text{O}_y + \gamma\text{O}_2 \rightarrow \delta\text{LiCr}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$ (1)

O_2 参与反应, 因此样品增重。当超过 625℃ 时, 开始出现失重, 这可能是氧缺失所致^[5, 17]。

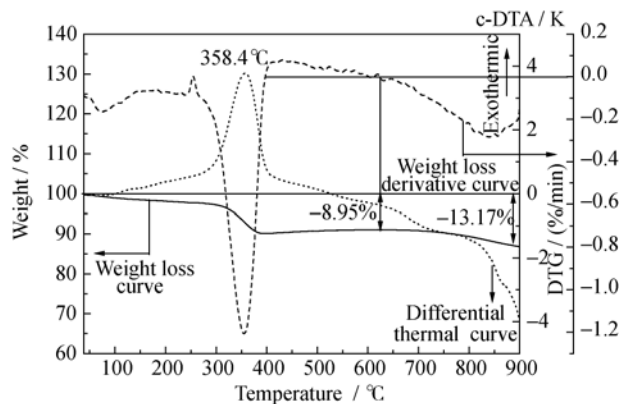
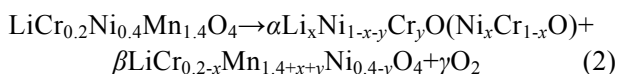


图 1 所得前驱体的 TG-DTG-DTA 曲线

Fig. 1 TG-DTG-DTA curve of as-prepared precursor



且由电中性原理, 氧位缺失导致了部分 Mn^{4+} 向 Mn^{3+} 发生转变, 晶体结构由面心立方结构($\text{P4}_3\text{32}$)向简单立方结构(Fd-3m)转变^[18]。合适的 Mn^{3+} 含量有助于电化学性能的提高^[4]。因此本研究选择最终煅烧温度为 900°C 。最终失重为 13.17%。

图 2 是前驱体及煅烧后所得材料的 XRD 图谱。在图 2(a)中, 可以看出代表尖晶石结构的强特征峰。经 Jade6.5 软件检测, 该图谱与编号(JCPDS#80-2162)($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, Fd-3m)能够很好地吻合, 说明所有的 Cr 元素均进入了 Ni 位和 Mn 位, 取代的较为完全。(111)与(311)峰已较为明显, 说明前驱体已

基本形成尖晶石结构, 但杂峰较多, 即结晶度不高。经 900°C 煅烧后(图 2(b))所有样品的最强衍射峰均与尖晶石结构的特征衍射峰一致, 且峰强度较高, 说明结晶度良好且经最小二乘法拟合之后所得晶胞参数为 $a=0.81832(2) \text{ nm}$, 较理论值 $a=0.8173 \text{ nm}$ 偏大^[19]。这主要是因电中性所导致的+3 价 Cr 的掺杂使得部分+4 价的 Mn 降为+3 价, 而 Mn^{3+} 的半径 (0.0645 nm)较 Mn^{4+} (0.0530 nm)大, 因此所有特征峰左移^[7]。这亦可从图 2(c)中 $35^\circ\sim 40^\circ$ 区域与未掺杂 Cr 的同种方法制备的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 比较中获得印证。图 2(b)中未检测出明显的杂质相, 说明该方法合成的材料纯度较高。

图 3(a~c)是煅烧后材料的 SEM 照片。从图中可以看出, 材料的尖晶石结构特征非常明显, 分散均

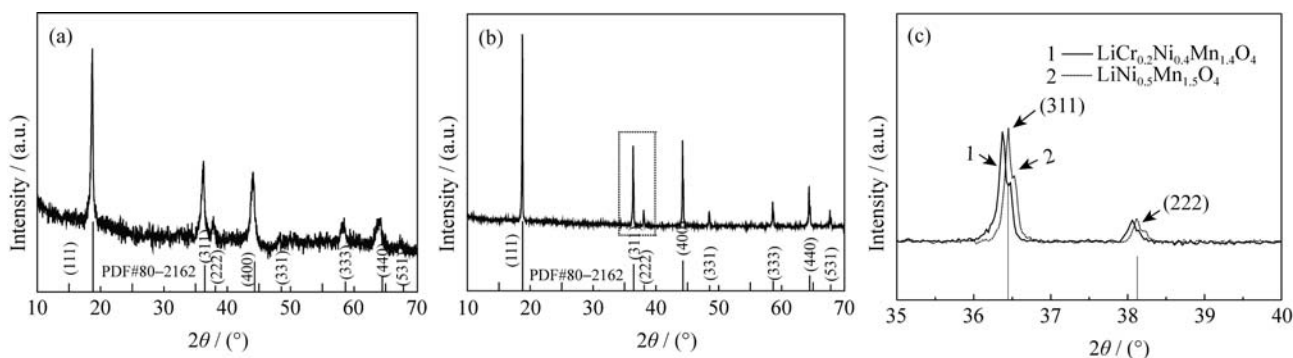


图 2 前驱体样品(a)、煅烧后样品(b)与未掺 Cr 样品(c) ($35^\circ\sim 40^\circ$)的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of precursor sample (a), sintered sample (b) and the comparative sample of non-doped of Cr (c)

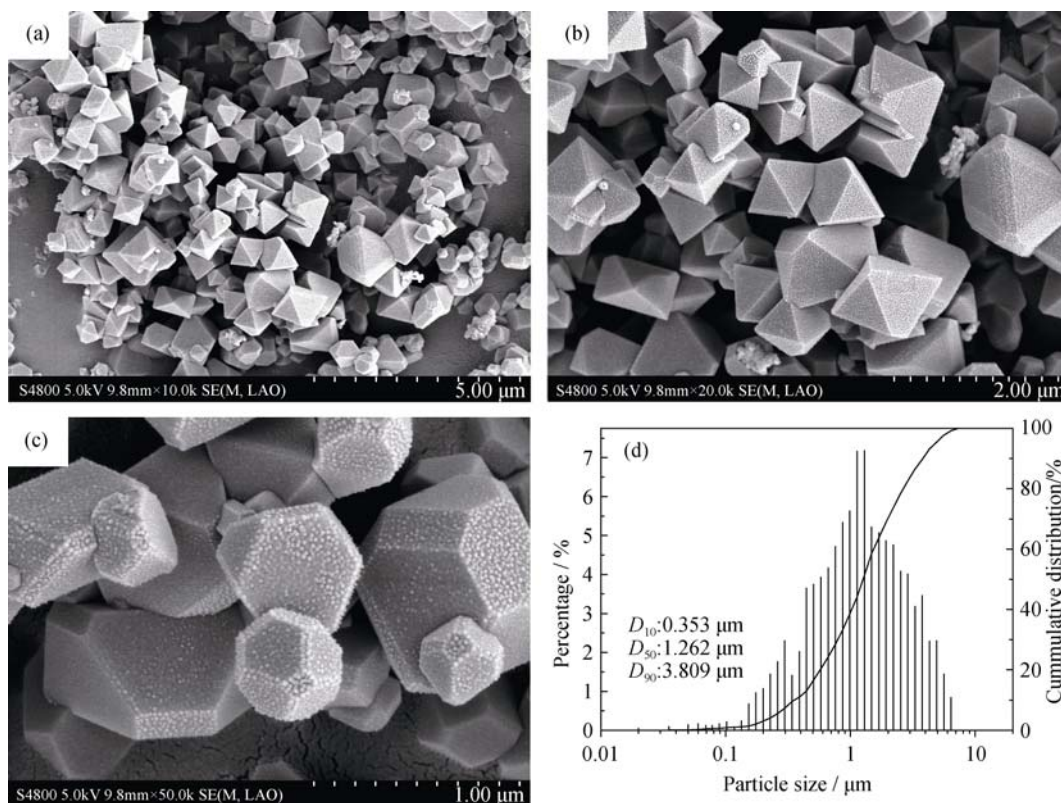


图 3 煅烧后材料不同放大倍数的 SEM 照片(a~c)及粒度分布曲线(d)

Fig. 3 Different magnification SEM images of calcined sample (a-c) and corresponding particle size histogram (d)

匀,且具有每个小尖晶石颗粒均有多个棱面,无团聚现象,这极有利于 Li^+ 的快速嵌入和脱出,因此该材料应具有优异的高倍率电化学性能。图 3(d) 粒度分布结果显示,尖晶石颗粒的粒径分布较为集中,类似正态分布。 D_{50} 为 $1.262\ \mu\text{m}$,为微米级颗粒,且适中的颗粒粒径可以减少材料表面与电解液的接触面积^[20],一定程度上减缓在充电尽头因高氧化态 Ni^{4+} 引起的颗粒表面与电解液的副反应^[21]。

图 4(a~d) 显示了通过上述方法获得的正极材料在不同充电截止电压下(3.6~5.0 V, 3.6~5.2 V, 下同)的电化学性能。从图 4(a) 可以看到,若充电截止电压为 5.2 V,放电电流密度为 70 mA/g 时,首圈及 2~5 圈容量均在 140 mAh/g 以上,已极为接近理论值(146.7 mAh/g),显示了极佳的电化学容量。当截止电压为 5.0 V 时,放电容量稍低,但仍有 135 mAh/g 左右。二者在 1C 循环 30 次后达到相同的数值,说明截止电压高的衰减较快。随着放电电流密度的增加,高截止电压的电池容量下降更为明显,从 3C 之后均比 5.0 V 的低。图 4(b) 中无论是放电电流为 1C 还是 10C, 5.0 V 的 100 次循环容量保持率均比 5.2 V 高(1C: 94.4%, 89.6%; 10C: 87.7%; 75.7%)。随着放电

电流密度的增加,截止电压为 5.2 V 的电池电压平台下降的较为严重,且容量也急剧下降(图 4(c))。放电电流为 10C 时 5.0 V 的电池工作电压平台仍在 4.55 V 左右,但是 5.2 V 的已下降至 4.4 V 左右。二者的极化程度也在随着放电电流密度的增加而增加。极化现象是由电子电导率以及 Li^+ 迁移速率的限制所导致的高倍率下的电池容量的恶化^[22]。Cr 的掺杂增加了晶格中阳离子的混排程度,促进了该材料 Li^+ 的迁移及传输速率^[23]。其次,图 4(c) 还显示了该正极材料特有的工作电压曲线。由于 Ni 和 Mn 的混排,在 4.6 V 附近的放电平台主要由 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 和 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ 电对提供,这和 P4₃32 晶型所表现的单一 4.66 V 平台($\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{4+}$) 不同,说明材料应以 Fd-3m 晶型为主^[24]。在 4.0 V 附近,是 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 平台。截止电压为 5.2 V 时,该平台所提供的容量占比较 5.0 V 时的要大,说明此时材料中参与氧化还原的 Mn 元素较 5.0 V 的多。但据文献报道,过多的 Mn 参与氧化还原易使其发生歧化反应^[4]: $2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$,使得 Mn 元素易过多丧失在电解液中,造成容量不可逆下降;另一方面,在材料中存在过多 Mn^{3+} 易引起较为严重的 Jahn-Teller 效应(d_4 电子畸变效应),

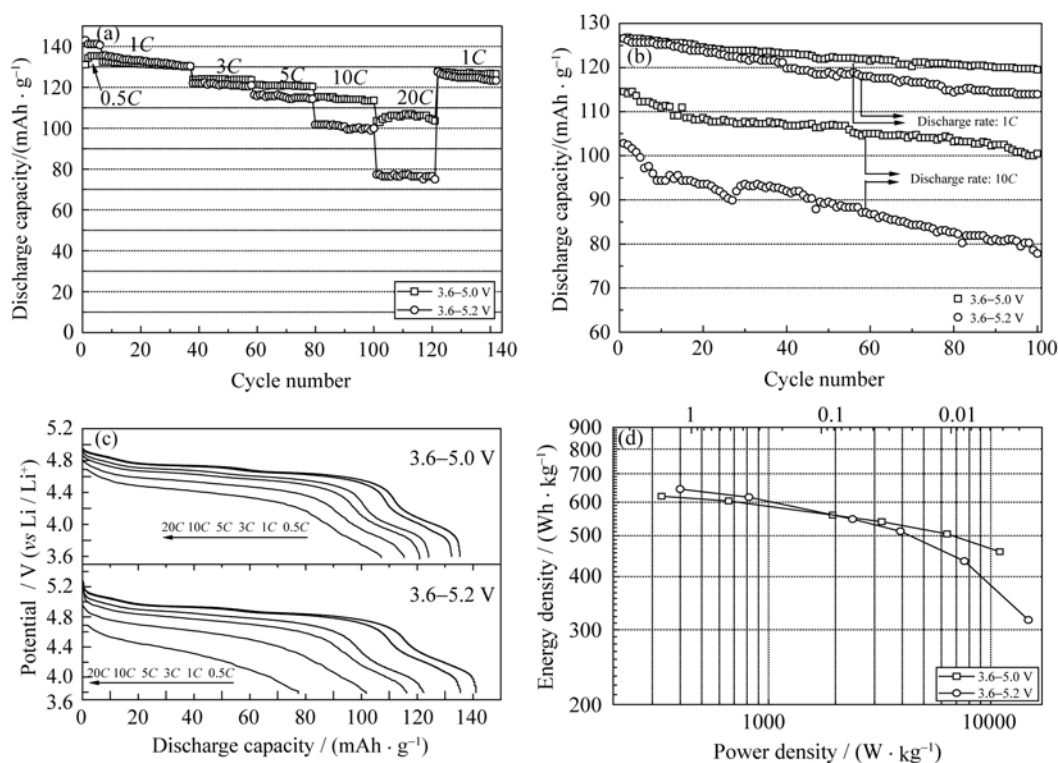


图 4 材料在不同电压区间(3.6~5.0 V 与 3.6~5.2 V, 下同)电池的倍率性能(a), 1C 及 10C 下二者的循环稳定性(b)、放电容量曲线(c)和能量-功率密度图(d)

Fig. 4 Rate performances of as-fabricated cells (3.6~5.0 V and 3.6~5.2 V, similarly hereinafter) at different discharge rates(a), cyclic stability performances of two batteries at 1C and 10C(b), discharge curves at different rates of two cells(c) and Ragone plots for both batteries (d)

使晶体结构从四方相向六方相转变, 从而严重阻碍 Li^+ 的脱出与嵌入。因此这些文献很好地解释了本实验充电截止电压高的电池反而在高倍率及循环性能测试时表现不佳。图 4(d) 是上述两种不同截止电压电池的能量及功率密度图。二者在 0.5C 和 1C 下的能量密度均在 600 Wh/kg 以上(1C 理论能量密度为 686 Wh/kg)^[25], 10C 仍有 504.7 Wh/kg。如此之高的能量密度使得此材料具有非常广泛的应用前景, 可以成为新一代锂离子动力电池的首选正极材料。

从以上分析可以得出, 在小电流密度下, 高充电截止电压(5.2 V)确能获得更高的放电容量, 但这是以循环稳定性变差及大电流极化程度增加、工作电压平台下降为代价的。当充电截止电压为 5.0 V 时, 能够获得更好的倍率性能和循环稳定性, 以及更高的能量密度。

为了进一步研究两种不同截止电压下的 $\text{LiCr}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$ 样品脱出与嵌入的可逆性, 对二者进行了循环伏安测试。该测试是在 1C 放电倍率下循环第 30 次之后进行的。首先, 值得注意的是在图 5 中出现了三个较为明显的峰和一个高电位下微小的峰, 即 4.6 V 附近的 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, 4.7 V 附近的 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$, 4.85 V 附近 $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{4+}$ 以及 4.0 V 附近的 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 。Cr 的加入在一定程度上提高了材料放电平台中值电压^[26]。其它三个氧化还原峰能够与电压-容量特性曲线很好的吻合。其次, 充电截止电压提高, 相应电对的峰强度增强, 表明其电化学活性有了明显的增加, 充放电深度有所增加, 有利于提高充放电比容量。但需要特别注意的是, 在高的截止电压下, 原本作为晶体骨架支撑结构的 Mn 也更多地参与到电化学反应中。 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 峰越强, 说明具有电化学活性的 Mn 越多, 其晶体结构越容易遭到破坏, 副反应进行程度也越大。这也与之前图

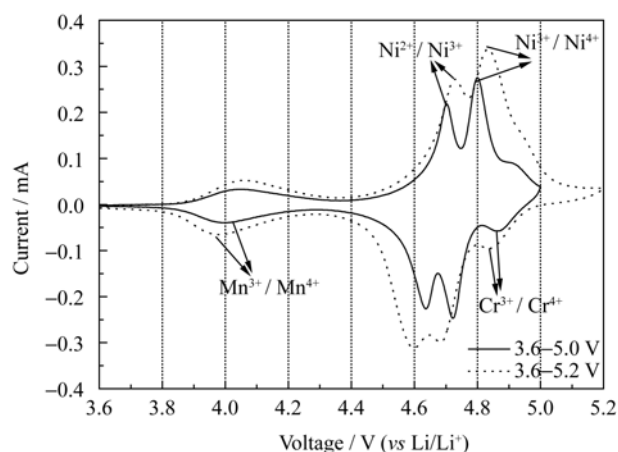


图 5 不同电压区间下的循环伏安(CV)曲线

Fig. 5 Cyclic voltammetry (CV) curves of two batteries

4(a~d)的分析结果相一致。此外, 随着截止电压的提高, 每组电对的峰值电压间距也在增大, 其均值分别为 0.06 V 和 0.09 V, 说明极化现象有所加剧。图 6(a) 是不同截止电压下两组电池的电化学交流阻抗图谱, 是在 1C 放电倍率下循环第 30 次之后进行的测试。表 1 是根据其内嵌的等效电路图拟合后得出的相关参数。图中两个图谱都是由高频区的半圆和低频区的直线所组成。高频区域反映的是固液电极反应界面的电荷传输的阻抗值, 而低频区的直线则是锂离子在固相中的扩散所引起的 Warburg 阻抗^[27]。电解质溶液和集流体与正极材料之间的电阻 (R_1) 一般都较小, 为几欧姆左右。而拟合出的不同截止电压下材料的电荷转移阻抗(R_2)分别为 32.15 Ω 和 89.67 Ω , 表明高充电截止电压下的材料界面阻抗更大, 所发生的副反应进行的程度也越高, Li^+ 的迁移也就更困难。由公式(3)

$$D_{\text{Li}} = \frac{R^2 T^2}{2 A^2 n^4 F^4 C^2 s^2} \quad (3)$$

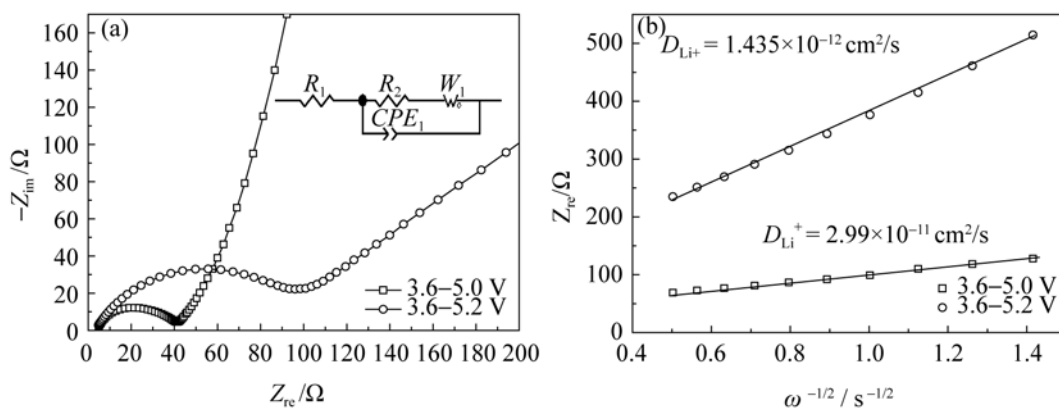


图 6 不同电压区间电池的交流阻抗图谱(a)与低频区域实部阻抗值及其 Li^+ 扩散系数(b)

Fig. 6 A C impedance spectra of two cells (a) and the relationship between impedance and low frequency region, and the diffusion coefficients of Li^+ of both (b)

表 1 计算所得不同电阻值及 Li^+ 扩散系数Table 1 The calculated values of different resistances and diffusion coefficients of Li^+

| Cut-off voltage | R_1/Ω | R_2/Ω | $D_{\text{Li}^+}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ |
|-----------------|--------------|--------------|---|
| 5.0 V | 4.15 | 32.15 | 2.990×10^{-11} |
| 5.2 V | 3.62 | 89.67 | 1.435×10^{-12} |

计算所得的 Li^+ 扩散系数如表 1 所示。5.0 V 截止电压下的系数要比 5.2 V 时的大一个数量级左右。图 6(b) 是二者在低频区域的实部阻抗图, 可以看出高截止电压下其阻抗值急剧增加, 且初始阻抗也较大, 充分说明了在此条件下 Li^+ 的脱出和嵌入过程受到了较大的阻碍。而 5.0 V 的充电截止电压下具有较小的电荷转移阻抗, 更利于克服充放电过程中的动力学限制, 从而表现出更好的电化学性能^[28]。

3 结论

本研究通过喷雾热解的方法成功制备出了 5.0 V 级尖晶石 $\text{LiCr}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$ 正极材料。经 XRD 检测结晶度良好, 无杂质相生成。其尖晶石颗粒形貌特征明显, 粒度分布均一。该材料在 0.5C 及 1C 下能量密度高达 619.2 和 603.3 Wh/kg, 显示出了极为优异的电化学性能。同时, 发现其在高截止电压下 (5.2 V) 放电深度增大, 较低电流密度下比容量有进一步提高, 0.5C 时首圈放电容量高达 142.9 mAh/g, 已极为接近其理论值 (146.7 mAh/g)。但在充电尽头, 如此高的电位使得材料-电解液界面副反应程度急剧增大, 电荷转移阻抗增加, 尖晶石结构一定程度上发生了不可逆转变。因此其高倍率性能与循环稳定性恶化程度明显, 不同倍率下工作电压平台下降幅度也增大, 能量密度亦剧烈下降。总之, 在现有电解液耐受条件下, 综合放电比容量、高倍率性能、容量保持率来看, 充电截止电压不宜过高, 本研究所采用的 5.0 V 较为适宜。

参考文献:

- [1] KRAYTSBERG A, HIGHEREIN-ELI Y, STRONGER BETTER. A review of 5 volt cathode materials for advanced lithium-ion batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2012, **10**(2): 922–939.
- [2] CLARK J M, NISHIMURA S, YAMADA A, *et al.* High-voltage pyrophosphate cathode: insights into local structure and lithium-diffusion pathways. *Angew. Chem.*, 2012, **51**(5): 13149–13153.
- [3] ETACHERI V, MAROM R, ELAZARI R, *et al.* Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review. *Energy Environ. Sci.*, 2011, **9**(4): 3243–3262.

- [4] XIAO J, CHEN X L, SUSHKO P V, *et al.* High-performance $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel controlled by Mn^{3+} concentration and site disorder. *Adv. Mater.*, 2012, **24** (16): 2109–2116.
- [5] SONG J, SHIN D W, LU Y, *et al.* Role of oxygen vacancies on the performance of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5+x}]\text{O}_4$ ($x=0, 0.05$, and 0.08) spinel cathodes for lithium-ion batteries. *Chem. Mater.*, 2012, **24**(15): 3101–3109.
- [6] CABANA J, CASAS-CABANAS M, OMENYA F O, *et al.* Composition-structure relationships in the Li-ion battery electrode material $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. *Chem. Mater.*, 2012, **24**(15): 2952–2964.
- [7] NIE X, ZHONG B H, CHEN M Z, *et al.* Synthesis of $\text{LiCr}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$ with superior electrochemical performance via a two-step thermo polymerization technique. *Electrochim. Acta*, 2013, **97**(1): 184–191.
- [8] SUN Q, LI X H, WANG Z X, *et al.* Synthesis and electrochemical performance of 5 V spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ prepared by solid-state reaction. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2009, **19**(1): 176–181.
- [9] ZHU Z, YAN H, ZHANG D, *et al.* Preparation of 4.7 V cathode material $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ by an oxalic acid-pretreated solid-state method for lithium-ion secondary battery. *J. Power Sources*, 2013, **224**(1): 13–19.
- [10] ZHANG X L, CHENG F Y, ZHANG K, *et al.* Facile polymer-assisted synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ with a hierarchical micro-nano structure and high rate capability. *RSC Adv.*, 2012, **13**(2): 5669–5675.
- [11] FENG J J, HUANG Z P, GUO C, *et al.* An organic coprecipitation route to synthesize high voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**(20): 10227–10232.
- [12] ZHAO SHI-XI, LI YING-DA, DING HAO, *et al.* Structure and electrochemical performance of LiFePO_4/C cathode materials coated with nano Al_2O_3 for lithium-ion battery. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(11): 136–140.
- [13] PARK S H, SUN Y K. Synthesis and electrochemical properties of 5V spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode materials prepared by ultrasonic spray pyrolysis method. *Electrochim. Acta*, 2004, **50**(2): 431–434.
- [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. *Electrochim. Acta*, 2004, **49**(2): 219–227.
- [15] ZHANG WEN-HUA, HE WEI, PEI FENG, *et al.* Improved electrochemical properties of Al^{3+} -doped $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3-0.5\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode for lithium ion batteries. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(11): 114–117.
- [16] SUN Y C, WANG Z X, HUANG X J, *et al.* Synthesis and electrochemical performance of spinel $\text{LiMn}_{2-x-y}\text{Ni}_x\text{Cr}_y\text{O}_4$ as 5 V cathode materials for lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 2004, **132**(1): 161–165.
- [17] SUSHKO P V, ROSSO K M, ZHANG J G, *et al.* Oxygen vacancies

- and ordering of d-levels control voltage suppression in oxide cathodes: the case of spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-\delta}$. *Adv. Funct. Mater.*, 2013(1): 205–210.
- [18] WANG L, LI H, HUANG X, *et al.* A comparative study of Fd-3m and P4₃32 “ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ”. *Solid State Ionics*, 2011, **193**(1): 32–38.
- [19] ZHANG X L, CHENG F Y, YANG J G, *et al.* $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ porous nanorods as high-rate and long-life cathodes for Li-ion batteries. *Nano Lett.*, 2013, **13**(6): 2822–2825.
- [20] AKLALLOUCH M, ROJAS R M, ROJO J M, *et al.* The role of particle size on the electrochemical properties at 25 and at 55 °C of the $\text{LiCr}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$ spinel as 5 V-cathode materials for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2009, **54**(28): 7542–7550.
- [21] AURBACH D, MARKOVSKY B, TALYOSSEF Y, *et al.* Studies of cycling behavior, ageing, and interfacial reactions of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and carbon electrodes for lithium-ion 5 V cells. *J. Power Sources*, 2006, **162**(2): 780–789.
- [22] SHA O, TANG Z Y, WANG S L, *et al.* The multi-substituted $\text{LiNi}_{0.475}\text{Al}_{0.01}\text{Cr}_{0.04}\text{Mn}_{1.475}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ cathode material with excellent rate capability and cycle life. *Electrochim. Acta*, 2012, **77**(5): 250–255.
- [23] AKLALLOUCH M, AMARILLA J M, ROJAS R M, *et al.* Sub-micrometric $\text{LiCr}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$ spinel as 5 V-cathode material exhibiting huge rate capability at 25 and 55 °C. *Electrochem. Commun.*, 2010, **12**(4): 548–552.
- [24] PATOUX S, DANIEL L, BOURBON C, *et al.* High voltage spinel oxides for Li-ion batteries: From the material research to the application. *J. Power Sources*, 2009, **189**(1): 344–352.
- [25] ZHONG G B, WANG Y Y, ZHANG Z C, *et al.* Effects of Al substitution for Ni and Mn on the electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. *Electrochim. Acta*, 2011, **56**(18): 6554–6561.
- [26] ZHONG G B, WANG Y Y, YU Y Q, *et al.* Electrochemical investigations of the $\text{LiNi}_{0.45}\text{M}_{0.10}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$ (M=Fe, Co, Cr) 5 V cathode materials for lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 2012, **205**(1): 385–393.
- [27] SHIN D W, MANTHIRAM A. Surface-segregated, high-voltage spinel $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.42}\text{Ga}_{0.08}\text{O}_4$ cathodes with superior high-temperature cyclability for lithium-ion batteries. *Electrochem. Commun.*, 2011, **13**(11): 1213–1216.
- [28] JU B W, WANG X Y, WEI Q L, *et al.* Synthesis and electrochemical performance of spherical high-voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, **23**(6): 1633–1639.