

# 锂离子电池正极材料的制备方法

姚耀春, 戴永年, 任海伦, 崔檬佳, 李伟红  
(昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 综述了锂离子电池正极材料的工作原理、应具备的结构与性质以及目前最具有吸引力的三种正极材料  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 。通过比较这三种正极材料的制备方法和电化学性能, 讨论了这些材料存在的问题和相应的解决方法。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 制备方法

中图分类号: TG14 文献标识码: A 文章编号: 1007- 855X(2003)05- 0024- 05

## Preparation Methods of Cathode Materials in Lithium-ion Battery

YAO Yaochun, DAI Yongnian, REN Hailun, CUEN Mengjia, LI Weizhong

(Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The working principles, indispensable structures and characteristics of cathode materials in lithium-ion battery, as well as the three attractive cathode materials  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , are reviewed. Through comparing the preparation methods and electrochemical performance of these materials, the existent problems and the corresponding solutions are discussed.

Key words: lithium-ion battery; cathode materials; preparation methods

## 0 引言

锂离子电池是在锂电池的基础上发展起来的一种新型绿色高能电池, 由于具有工作电压高、比能量大、循环寿命长、自放电率低、无记忆效应及对环境友好等优点, 自 1992 年商品化以来得到空前的发展。不仅被广泛应用于移动电话、摄像机、笔记本电脑等便携式设备, 还被列为电动汽车、航天、军事及大型储能设备的候选电源<sup>[1]</sup>。锂离子电池正极材料不仅作为电极材料参与电化学反应, 而且还是锂离子的贮存库。因此, 锂离子电池正极材料研究进展直接制约着锂离子电池的发展。

锂离子电池正极材料与负极材料相比, 发展稍显缓慢, 其原因在于尽管理论上可以嵌锂的物质很多, 但要将其制备成能实际应用的材料却并非易事, 制备过程中的微小变化都可能导致材料结构和性能的巨大差异。因此许多研究者在合成方法、优化合成工艺以及对材料进行改性方面作了大量的工作。目前, 锂离子电池正极材料的研究热点主要集中在层状  $\text{LiMO}_2$  和尖晶石型  $\text{LiM}_2\text{O}_4$  结构化合物上 ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{V}$ )。其中研究较多的正极材料是三种富锂的过渡金属氧化物  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$  和  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ <sup>[2]</sup>。

## 1 锂钴氧化物

$\text{LiCoO}_2$  属于  $A-\text{NaFeO}_2$  型层状岩盐结构, 理论比容量 274 mAh/g, 由于其本身结构上的限制, 只有部分的锂能够可逆嵌入与脱出, 因此目前实际容量只能达到 140 mAh/g。以  $\text{LiCoO}_2$  作为锂离子电池的正极材料, 具有合成条件宽松, 制备工艺简单、比能量高、循环寿命长、性能稳定等优点, 所以率先商品化。 $\text{LiCoO}_2$  的合成方法可以分为固相法和液相法两种。固相法又分为高温固相法和低温固相法, 液相法有溶胶-凝胶法、离子交换法、草酸沉淀法、酒石酸法等。

高温固相法以  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  或  $\text{LiOH}$  和  $\text{CoCO}_3$  等钴盐为原料, 按  $\text{Li}/\text{Co}$  的摩尔比为 1B1 配制, 在 700~ 900 e 下焙烧成  $\text{LiCoO}_2$ . 低温合成法是将混合均匀的  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  和  $\text{CoCO}_3$  在空气气氛中匀速升温至 300~ 400 e, 保温数日, 以生成单相产物. 低温合成法合成的  $\text{LiCoO}_2$  具有较为理想的层状中间体和尖晶石型中间体结构.

Jeong E. D<sup>[3]</sup> 等采用复合成型获得  $\text{LiCoO}_2$  的前驱体, 先在 350~ 450 e 下进行预热处理, 然后在空气中加热到 700~ 850 e 合成  $\text{LiCoO}_2$ . 在合成前的预处理能使晶体生长更为完美, 从而获得具有高结晶度的层状结构的  $\text{LiCoO}_2$ , 提高电池的循环寿命.

Gummow R. J<sup>[4]</sup> 等用低温合成法将  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  和  $\text{CoCO}_3$  原料在 400 e 下, 保温一周, 得到的  $\text{LiCoO}_2$  除了和高温合成产物具有相同的结构外, 大约 6% 的钴在 Li 层.  $\text{LiCoO}_2$  在 400 e 下合成过程中氧化很少, 故在电解液中比较稳定, 具有较为理想的层状中间体和尖晶石型中间体结构.

Peng Z. S<sup>[5]</sup> 等在 140 e 下将  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  和  $\text{LiCH}_3\text{COO}$  以化学计量比与柠檬酸在乙二醇溶液中混合, 制得的凝胶在 170~ 190 e 下真空干燥形成凝胶前驱体, 然后再高温煅烧合成  $\text{LiCoO}_2$ . 其在 750 e 下制备的  $\text{LiCoO}_2$  初次放电容量高达 154 mAh/g.

D. Larcher<sup>[6]</sup> 等研究了低温阳离子交换法在高压釜中将  $\text{CoOOH}/\text{LiOH}\#\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$  混合物, 加热到 160 e 下反应 48 h 获得了单相的  $\text{LiCoO}_2$ . 然后在 300 e 下进行热处理后, 其初始容量和高温制备的产品相当, 但循环过程存在着容量损失.

Yoshio M 等<sup>[7]</sup> 用钴的有机络合物为原料合成了  $\text{LiCoO}_2$ , 初始放电容量达 132 mAh/g, 工作电压高达 4.5 V. 虽然在充放电过程中, 会发生三方晶型到六方晶型的转变, 但这种转变只伴随很小的晶胞参数的变化, 故仍具有良好的可逆性. 但其工作电压一般被限制于 125 mAh/g, 否则, 过充电将导致不可逆容量损失和极化电压增高.

但由于锂钴氧化物中钴的世界储量相当有限(830 万 t), 资源短缺, 因而价格昂贵, 其金属价格为镍的 8 倍, 锰的 16 倍, 加之钴有毒, 对环境有一定污染, 并且由于  $\text{LiCoO}_2$  结构的影响, 在  $\text{LiCoO}_2$  中只有部分的锂可以可逆的嵌脱, 活性物质的利用率不高(50%~ 70%). 因此, 迫切需要开发和利用少用钴或不用钴的质优价廉的其他正极材料.

## 2 锂镍氧化物

$\text{LiNiO}_2$  结构和  $\text{LiCoO}_2$  相同, 属于  $\text{A- NaFeO}_2$  层状结构, 理论比容量为 275 mAh/g 与  $\text{LiCoO}_2$ , 实际比容量可达 180 mAh/g. 但是  $\text{LiNiO}_2$  存在制备不宜、热稳定性差、高温易分解的缺点, 不过锂镍氧化物与锂钴氧化物相比, 也有价格便宜, 比容量大的优点, 所以也引起了许多研究者的关注.

$\text{LiNiO}_2$  的制备与  $\text{LiCoO}_2$  相比要困难的多, 材料的重现性也差. 研究表明主要原因在于在高温制备过程中  $\text{LiNiO}_2$  的热稳定性差,  $\text{Ni}^{3+}$  极易还原成  $\text{Ni}^{2+}$  引起可逆比容量的急剧下降. 另外镍极易占据锂的位置, 阻止锂离子的扩散, 使锂离子的扩散系数减少, 可逆比容量降低. 因此,  $\text{LiNiO}_2$  的制备条件比较苛刻(一般需要在氧气气氛下反应, 并要严格控制好反应温度), 制备工艺复杂. 如采用低温合成技术, 则可避免  $\text{LiNiO}_2$  的高温分解反应; 如将  $\text{LiNiO}_2$  中的部分镍用其他元素 M 代替 ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ti}, \text{Co}, \text{Mn}$  等), 不仅可以改善制备  $\text{LiNiO}_2$  所要求的苛刻条件, 还可以提高电极材料的电化学性能.

Shuji Yamada<sup>[8]</sup> 等用  $\text{LiOH}\#\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  按  $\text{Li}/\text{Ni} = 1.1$  的混合物分别在空气和氧气气氛中加热 5 h, 在 500~ 900 e 内制备了各种  $\text{LiNiO}_2$  化合物样品. 结果表明, 在 700 e 氧气气氛下, 保温 5 h 制备的  $\text{LiNiO}_2$  在 3~ 4 V 放电范围内, 初始容量为 200 mAh/g.

Brousseley M<sup>[9]</sup> 等以适当比例混合  $\text{LiOH}\#\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NiO}_2$  粉末在空气中加热到 700 e, 保温时间与处理量和炉子有关, 制得的  $\text{Li}_{0.97}\text{Ni}_{1.03}\text{O}_2$  为理想化合物, 特别适合于锂离子的嵌脱, 循环容量 135 mAh/g, 此法已经半工业化生产.

另外, 由于钴和镍的结构都属于  $\text{A- NaFeO}_2$  型层状结构, 因此可以将镍和钴以任意比例混合, 并保持原有的  $\text{A- NaFeO}_2$  型结构. 在  $\text{LiNiO}_2$  掺杂钴元素, 一方面, 可以使产物的电化学性能大大提高; 另一方面,

可以改善  $\text{LiNiO}_2$  的制备条件, 降低成本. 所以掺杂性镍钴氧化物是镍钴氧化物研究的热点.

蔡振平<sup>[10]</sup>等以  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NiO}$  和  $\text{Co}_3\text{O}_4$  为原料, 经过造粒预处理, 制备的  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  结晶良好, 具有规则的 A- $\text{NaFeO}_2$  层状结构. 首次充电容量为 170.1 mAh/g, 放电容量为 157.4 mAh/g, 20 次循环后保持初始容量的 92%, 稳定性较好.

应皆荣<sup>[11]</sup>等采用共沉淀法合成了  $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ , 以该前驱体与  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  共混热处理合成得到  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  然后再用溶胶-凝胶法在其表面包覆一层稳定的  $\text{SiO}_2$ . 分析表明, 经过表面修饰处理的  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  正极材料, 比容量可达 160 mAh/g, 充放电循环稳定性显著改善, 制成的电池自放电率也显著减小.

高虹<sup>[12]</sup>用  $\text{LiOH}$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$  以及钴、锰、钛的氧化物按一定比例混合后, 在氧气气氛中 800 e 加热 30 h 制成的  $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.79}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.69}\text{Mn}_{0.29}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.69}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$  电化学性能较好, 放电平台提高, 放电性能稳定, 循环性能也得到一定的改善.

从以上的研究来看, 目前一方面, 可以从合成方法与优化合成工艺入手, 制备出近乎化学计量的  $\text{LiNiO}_2$  活性材料; 另一方面, 可以通过掺杂其他离子对  $\text{LiNiO}_2$  活性材料进行改性, 来提高  $\text{LiNiO}_2$  结构的稳定性, 降低  $\text{Ni}^{2+}$  数量和无序占位, 从而提高材料的电化学性能.

### 3 锂锰氧化物

与前两种正极材料不同,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  具有层状和尖晶石两种结构. 尤其是尖晶石型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  因具有三维隧道结构, 更适宜于锂离子的脱嵌. 尖晶石型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的理论比容量为 148 mAh/g, 与  $\text{LiCoO}_2$  和  $\text{LiNiO}_2$  相比理论比容量要低的多. 但其可逆锂离子脱嵌率几乎可达到 90%, 因而实际比容量可达 135 mAh/g 以上, 只略低于  $\text{LiCoO}_2$  及  $\text{LiNiO}_2$ . 并且其成本相当低廉、耐过充、过放性以及对环境友好的优点, 而成为当前锂离子电池正极材料研究的热点, 被称为是最有希望替代锂钴氧化物的正极活性材料<sup>[13]</sup>.

尖晶石型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的合成方法与  $\text{LiCoO}_2$  和  $\text{LiNiO}_2$  大体相同, 也可分为固相法和液相法两类. 从合成的难易程度来说,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的合成难度介于  $\text{LiCoO}_2$  和  $\text{LiNiO}_2$  之间, 比前者要困难, 而比后者容易许多. 固相合成法有高温固相法、熔融浸渍法、微波化学法等, 液相法包括溶胶-凝胶法、离子交换法、水解沉淀法、Pechini 法等.

高温固相合成法是将锂盐和锰的氧化物混合后在 700~900 e 下煅烧数小时, 即可得到尖晶石型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . 由于锂盐和锰的氧化物接触不充分, 造成了产物结构的非均匀性, 所得产物的电化学性能较差. 如果采用两步固相合成法, 即先压块低温焙烧, 然后冷却研磨, 再高温焙烧的方法, 制得的产物初始比容量可达 110~120 mAh/g, 循环 200 次后放电容量仍能 100 mAh/g 以上.

Yongyao Xia<sup>[14]</sup>等采用熔融浸渍法, 将  $\text{MnO}_2$  或其他 Mn 的氧化物与低熔点的锂盐  $\text{LiNO}_3$  或  $\text{LiOH}$  的混合物首先加热到锂盐的熔点, 让锂盐充分浸润锰氧化物的表面微孔, 以形成均匀的混合物, 然后再将其在一定的温度下进行热处理得到  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . 这样可以降低热处理的温度, 缩短反应时间. 他们所制备的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  初始放电容量可达 135 mAh/g, 前 50 次的循环平均容量达 120 mAh/g.

杨书延<sup>[15]</sup>等采用微波) 高分子网络法, 吸收了以高分子网络为载体骨架和微波快速合成的特点, 以  $\text{LiCO}_3$  和  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  为原料, 以聚丙烯为高分子网络剂制得前驱体后, 用微波合成技术得到了纳米级尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粉体, 合成的材料粒度细分散均匀, 无团聚现象. 通过电性能测试表明, 该材料的电化学比容量为 120 mAh/g, 循环 50 次后容量衰减率为 4.7%.

杨文胜<sup>[16]</sup>等采用柠檬酸络合法制备的尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 首次充放电比容量可达 120 mAh/g, 循环 50 次后其充放电容量为 115 mAh/g. 并考察了合成条件对产物电化学性能的影响, 发现合成原料的 Li/Mn 比及焙烧温度是合成产物电化学性能的主要影响因素. 杨文胜得出在 Li/Mn 比为 1/2 及焙烧温度为 800 e 时, 产物具有完美的尖晶石结构和良好的电化学性能.

Sun-ho Kang<sup>[17]</sup>等采用水解沉淀法, 将  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  水溶液加入到  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  水扰乱中, 然

后在连续搅拌的作用下加热干燥, 所得粉未经研磨后在 500 e 下处理 2 d, 制得尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 其可逆放电容量可达 115~126 mAh/g.

Pechini 法是一种基于某些弱酸能与某些阳离子形成螯合物, 而螯合物可与多羟基醇聚合物形成固体聚合物树脂的原理制备金属氧化物的方法. Liu W<sup>[18]</sup> 等将柠檬酸在乙二醇中以 1B4 的摩尔比溶解, 再将硝酸盐以化学计量比加入到该溶液中进行螯合, 在 140 e 酯化, 然后进行聚合反应并干燥以消除多余的乙二醇, 最后将聚合物前驱体在空气中焙烧得到  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  细粉. 所制备的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  初始容量可达 135 mAh/g, 前 10 次容量保持率为 94%.

锂锰氧化物虽具有价格低廉、安全性好及对环境友好的优点, 但其在高温下 (> 55 e) 循环寿命差和容量衰减快的问题还没得到满意的解决. 造成此问题的主要原因有: 锰发生歧化反应而溶解到电解液中以及深度放电时发生 Jahn-Teller 效应导致晶格结构的变化. 为了解决该问题, 许多研究者通过优化工艺, 表面修饰等取得了一定的效果, 但不大明显. 目前最有希望的解决办法就是通过掺杂来提高尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的电化学性能.

Lourdes<sup>[19]</sup> 等按照  $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Co}) = 1B2$  和  $\text{Co}/\text{Mn} = 0.11$  的比例将  $\text{Mn}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Co}(\text{acac})_3$  加入到沸腾的丙酸溶液中猛烈搅拌, 在 140 e 下加热至干, 然后在加入液氮, 继续搅拌到前体转变成粉末形式, 在 600 e 下加热 24 h 得到  $\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  具有良好的循环性.

Yoshio<sup>[20]</sup> 发现掺杂  $\text{Cr}^{3+}$  仅能改变  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  高电位区的电化学性能, 掺杂  $\text{Li}^+$  则可以影响两个电位区;  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Li}^+$  同时掺杂, 则可使  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  在高温下具有最佳的循环性能和储存性能, 合成的  $\text{Li}_{1.05}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$  在 55 e 下, 循环 50 次后容量仅从 110 mAh/g 衰减到 103 mAh/g.

### 3 结论

锂离子电池自商品化以来应用迅速扩展, 已取代了传统的镍镉电池和镍氢电池成为小型民用电子产品的主要电源, 并且随着锂离子电池技术的不断完善和改进, 锂离子电池应用领域还将扩大到军事设备、电动交通工具及空间国防和一些特殊工业电子用途, 其应用前景十分广阔. 这就迫切需要相关材料的研究开发快速跟上, 尤其是对电池性能起决定作用的正极材料的研制更是刻不容缓.

以上几种锂离子电池正极材料各有优缺点, 都有待以提高性能的方面. 大部分研究者都是通过合成工艺的优化、表面修饰、掺杂阴、阳离子的办法, 来改善现有材料性能的缺陷. 但都是以牺牲材料的一部分性能来满足另一部分性能, 迄今为止, 尚未开发出各方面都能兼备的正极材料. 因此, 我们期待着随着新技术和设备的不断进展, 能开发出一种质优、价廉的正极材料, 使锂离子电池技术得到进一步提高.

### 参考文献:

- [1] Nagasubramanian G, Ingersill D, Doughty D. Electrical and electrochemical performance characteristics of large capacity lithium-ion cells[J]. J Power sources, 1999, 80: 116.
- [2] 汪艳, 冯熙康, 杜友良等. 锂离子蓄电池材料的研究现状[J]. 电源技术, 2001, 25(3): 242~245.
- [3] Jeong E. D, Won M. S, shin Y. B. Cathodic properties of a lithium-ion secondary battery using  $\text{LiCoO}_2$  prepared by a complex formation reaction[J]. J power sources, 1998, 70(1): 70~77.
- [4] 钟俊辉. 锂离子电池的正极材料[J]. 电源技术, 1997, 21(4): 174~177.
- [5] Z. S. Peng, C. R. Wan, C. Y. Jiang. Synthesis by sol-gel process and characterization of  $\text{LiCoO}_2$  cathode materials[J]. Jpower Sources, 1998, 72: 215~220.
- [6] D. Larcher. Electrochemically active  $\text{LiCoO}_2$  and  $\text{LiNiO}_2$  made by cationic exchange under hydrothermal conditions[J]. Electrochim Soc, 1997, 144(2): 408~417.
- [7] Yoshio M, Tanaka H, Tominaya K, et al. Synthesis of  $\text{LiCoO}_2$  from cobalt-organic acid complexes and its electrode behavior in a lithium secondary[J]. J Power Sources, 1992, 40: 347~353.

氧化铝等原料输送, 已取得很好的效果。

目前, 平果铝厂、白银铝厂、云南铝厂等大型铝厂已运用浓相技术。苹果 GP-320 工程使用瑞士 ALE2 SA 公司的压力容器双管浓相输送技术, 各项技术参数比单管输送技术要好得多。双管浓相输送技术具有能耗低, 效益高, 维修量小, 固气比高等优点较稀相技术更具有应用前景。

## 4 结论

(1) 氧化铝浓相输送的原理, 物料在管道中以一小段料柱、一小段气柱的方式运动, 降低了输送管道两端的总压降;

(2) 双管浓相输送的特点: 输送等量的氧化铝时动力消耗减少 2/3 以上; 固气混合比高(达 60B1 以上), 管径可相应缩小; 输送压力低, 排出废气少, 过滤面积减小, 过滤器投资少; 输送速度低, 对管道磨损小, 运行噪音小; 设备简单, 维修工作量很小; 输送高度大, 距离长, 能力大; 物料在输送中破损小, 并且在管子弯道也不结垢; 易于实现全自动控制, 操作人员少。

## 参考文献:

- [1] 余璐璐. 氧化铝的气力输送[J]. 轻金属, 2000, (6): 35~ 37.
- [2] 王勇. 浓相输送技术[J]. 轻金属, 1994, (1): 15~ 20.
- [3] 李璉、郭海龙. 关于电解铝厂应用浓相输送技术的研讨[J]. 轻金属, 2000, (6): 38~ 41.
- [4] 周建刚, 沈颐身, 马恩祥. 粉体高浓度气力输送控制与分配技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1996.
- [5] 敖云珍. 浓相输送氧化铝粉方案比较[J]. 轻金属, 1990, (6): 16~ 19.

## (上接第 27 页)

- [8] Shuji Yamada, Masashi Fujiwara, Motoya Kanda, Synthesis and properties of  $\text{LiNiO}_2$  as cathode materials for secondary batteries [J]. J Power Sources, 1995, 54: 2109~ 2113.
- [9] Broussely M, Peiron F, Labat J. Li/LiNiO<sub>2</sub> and rechargeable systems: comparative study and performance of practical cells[J]. J Power Sources, 1993, 43~ 44: 209~ 216.
- [10] 蔡振平, 刘人敏, 吴国良等. 锂离子电池正极材料  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  的制备及性能[J]. 电池, 2002(增刊), 58~ 60.
- [11] 应皆荣, 万春荣, 姜长印. 用溶胶凝胶法在  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  表面包裹  $\text{SiO}_2$  [J]. 电源技术, 2001, 25(6): 401~ 404.
- [12] 高虹.  $\text{LiNi}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$  (M= Co, Mn, Ti,  $0 < y < 1$ ) 的制备和性能[J]. 电源技术, 2001, 25(4): 264~ 267.
- [13] Tarascon J M, McKinnon W R, Cowar F, et al. Synthesis conditions and oxygen stoichiometry effects on Li insertion into spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [J]. J electrochem Soc, 1994, 141: 1421~ 1431.
- [14] Yongyao Xia, Masaki Yoshio. An investigation of lithium ion insertion into spinel structure Li-Mn-O compounds [J]. J Electrochem Soc, 1996, 143 (3): 825~ 833.
- [15] 杨书延, 张焰峰, 吕庆章等. 微波- 高分子网络法制备可充锂离子电池正极材料  $\text{LiM}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  (M= La, nD, Y) [J]. 功能材料, 2001, 32(4): 399~ 401.
- [16] 杨文胜, 刘庆国, 仇卫华等. 柠檬酸络合反应方法制备尖晶石型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [J]. 电源技术, 1999, 23(增刊): 49~ 52.
- [17] Sun- Ho Kang and John B. Goodenough.  $\text{Li}[\text{Li}_y\text{Mn}_{2-y}] \text{O}_4$  spinel cathode material prepared by a solution method [J]. Electrochemical and Solid-state Letters, 2000, 3(12): 536~ 539.
- [18] Liu W, Farrington G C, Chaput F, et al. Synthesis and electrochemical studies of spinel phase  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode materials prepared by the pechini process [J]. J Electrochem Soc, 1996, 143(3): 879~ 884.
- [19] Lourdes Herman, Julian Morales, Luis Sanchez, et al. Use of Li-Mn-O spinels prepared by a sol-gel method as cathodes in high-voltage lithium batteries [J]. Solid State Ionics, 1999, 118: 179~ 185.
- [20] Yoshio M, Xia Y. Storage and cycling performance of metal ion-modified spinel at elevated temperatures [A]. Meeting Abstracts of the 1999 Joint international meeting [C]. 193.