

# Ni-Cu 双掺 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 正极材料的制备及电化学性能研究

朱金玉<sup>1,2</sup>, 刘清<sup>1,2</sup>, 向明武<sup>1,2</sup>, 郭俊明<sup>1,2\*</sup>, 白红丽<sup>1,2</sup>, 刘晓芳<sup>1,2</sup>

(1. 云南民族大学, 生物基材料绿色制备技术国家地方联合工程研究中心, 云南昆明 650500;

2. 云南民族大学, 云南省高校绿色化学材料重点实验室, 云南昆明 650500)

**摘要:**通过简易的无焰燃烧法合成了  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$  和  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$  3 种正极材料。利用 XRD、SEM、恒电流充放电测试等手段对合成材料的结构、形貌和电化学性能进行了表征。结果表明, 所制备的 3 种正极材料均为立方尖晶石结构; Ni-Cu 共掺杂提高了  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$  材料的晶体结构稳定性, 表现出比  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$  和  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  材料较好的倍率性能和循环寿命。在室温和 1 C 倍率下,  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$  样品的首次比容量为  $104.7 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ , 循环 200 次后的容量保持率为 81.38%; 在较高的倍率 5 C 循环 1 000 次后, 容量保持率为 68.23%; 即使在高温  $55^\circ\text{C}$  和 1 C 倍率下, 仍可获得较高的首次放电比容量, 为  $110.8 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ , 200 次循环后的容量保持率为 56.23%。CV 和 EIS 测试结果表明,  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$  具有较好的循环可逆性和较小的电荷转移阻抗。

**关键词:** Ni-Cu 双掺杂;  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ; 无焰燃烧法; 正极材料; 锂离子电池

中图分类号: TM912

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)05-0104-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.05.024

## Preparation of Ni-Cu co-doped $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ cathode material and study on its electrochemical properties

ZHU Jin-yu<sup>1,2</sup>, LIU Qing<sup>1,2</sup>, XIANG Ming-wu<sup>1,2</sup>, GUO Jun-ming<sup>1,2\*</sup>, BAI Hong-li<sup>1,2</sup>, LIU Xiao-fang<sup>1,2</sup>

(1. National and Local Joint Engineering Research Center for Green Preparation Technology of Biobased Materials,

Yunnan Minzu University, Kunming 650500, China; 2. Yunnan Provincial Higher Educational

Key Laboratory of Green-chemical Materials, Yunnan Minzu University, Kunming 650500, China)

**Abstract:**  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$  and  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$ , three kinds of cathode materials, are synthesized by a facile flameless combustion method. XRD, SEM and galvanostatic charge/discharge test are employed for the characterization and measurement of crystalline structure, morphology and electrochemical properties. Results show that these three as-prepared cathode materials have a cubic spinel structure. Ni-Cu dual-doping enhances the crystal structure stability of  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$  sample, which hence exhibits better rate performance and cycle life than  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$  and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . At a current rate of 1 C and room temperature,  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$  has a first-discharge specific capacity of  $104.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  and a capacity retention rate of 81.38% after 200 cycles. At a current rate of 5 C, its capacity retention rate can remain 68.23% after 1 000 cycles. Even at  $55^\circ\text{C}$  and 1 C rate,  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$  still delivers a first discharge specific capacity of  $110.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  and a capacity retention rate of 56.23% after 200 cycles. CV and EIS tests demonstrate that  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$  displays better cycling reversibility and smaller charge transfer impedance.

**Key words:** Ni-Cu dual-doping;  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ; flameless combustion method; cathode material; lithium ion battery

尖晶石型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极材料为立方晶系、Fd3m 空间点群, 其中 Mn 原子占据 16d 八面体位置, Li 原子主要占据四面体位置<sup>[1]</sup>,  $\text{Li}^+$  的传输路径为  $8a-16d-8a$ , 这种结构大大增加了  $\text{Li}^+$  的扩散速率。 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  具有  $148 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$  的高理论容量、较低的成本和环境友好等优点, 受到越来越多关注, 被视为最有前途的正极材料之一<sup>[2]</sup>。但由于  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  在循环过程中发生 Jahn-Teller 效应, 材料由立方晶系向

四方晶系转变,  $\text{Mn}^{3+}$  在电解液中的溶解等因素导致其容量衰减较快, 限制了尖晶石型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极材料的应用<sup>[3-5]</sup>。

为了克服尖晶石型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极材料的 Jahn-Teller 效应, 主要通过掺杂  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等阳离子提高尖晶石型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极材料的结构稳定性, 改善其电化学性能<sup>[6-11]</sup>。如 Jiang 等<sup>[12]</sup> 采用固相法制备了  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.10$ ) 正极材料,

收稿日期: 2019-07-31; 修回日期: 2020-03-10

基金项目: 国家自然科学基金(U1602273, 51972282)

作者简介: 朱金玉(1994-), 女, 硕士研究生, 研究方向为锂离子电池正极材料, 649067356@qq.com; 郭俊明(1962-), 男, 硕士, 教授, 博士生导师, 主要从事锂离子电池正极材料研究, 通讯联系人, guojunming@tsinghua.org.cn。

$\text{LiNi}_{0.04}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_4$  在 1 C 下的初始放电比容量和 200 次循环后容量保持率分别为  $105.8 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$  和 90.93%。Duan 等<sup>[13]</sup>合成的  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$  在 1 C 下的首次放电比容量为  $101.3 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ , 循环 2 000 次后的容量保持率为 56%, 比纯  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  提高了 25%。Cu 作为一种成本低、环境友好的材料, 也是一种优良的掺杂金属元素。Yang 等<sup>[14]</sup>采用溶胶-凝胶法合成高电压的复合掺杂型  $\text{LiNi}_x\text{Cu}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$  ( $0 < x < 0.5, 0 < y < 0.5$ ) 正极材料, 研究表明 Ni-Cu 双掺提高了材料的循环稳定性, 显著改善了材料的倍率性能。Milewska 等<sup>[4]</sup>采用溶胶-凝胶法制备的  $\text{LiNi}_{0.48}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  在 0.1 C 下, 高电压范围内的放电比容量为  $99.8 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。以上研究表明, 复合掺杂可以通过阳离子间的协同效应进一步改善材料的倍率性能和循环稳定性。

笔者采用无焰燃烧法快速制备  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$  正极材料, 研究尖晶石型锰酸锂 Ni-Cu 共掺改性对正极材料晶体结构、形貌和电化学性能的影响。同时对合成的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  和  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$  进行了对比研究。

## 1 实验部分

### 1.1 材料的制备

按  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$  中 Li:Mn:Ni:Cu 的化学计量比计算  $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的量, 先称取  $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 然后外加 9 mol/L 的  $\text{HNO}_3$  (3 mL 15 mol/L  $\text{HNO}_3$  + 2 mL 去离子水) 于 300 mL 坩埚中, 最后加入  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 在微波炉中微波加热溶解 30 s 得到均匀的溶液, 置于  $500^\circ\text{C}$  马弗炉中无焰燃烧反应 1 h, 得到蓬松的黑色产物, 冷却, 研磨, 最后置于  $700^\circ\text{C}$  马弗炉中焙烧保温 3 h, 得到最终产物  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$  (LNCMO)。为了与 LNCMO 作对比, 在同样的实验方法和实验条件下合成了  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO) 和  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$  (LNMO)。

### 1.2 材料的表征方法

样品的晶体结构采用 XRD (Bruker D8 Advance A25X 型, Cu-K $\alpha$  为辐射源, 工作电压为 40 kV, 管电流为 40 mA, 扫描速率为  $12^\circ/\text{min}$ , 扫描角度为  $10 \sim 80^\circ$ ) 测定。通过 Jade 5.0 软件计算晶体的晶胞参数, 运用 origin 软件对 XRD 数据作图, 分析样品的物相、结晶度。样品的晶体形貌采用 FEI 公司生产的 NOVA NANOSEM-450 型 SEM 进行扫描测试。

利用 XPS (PHI5000 Versaprobe-II 型) 对 Mn 元素进行价态分析, 电压为 15 kV, 并利用 XPS PEAK 软件拟合特征谱线, 计算  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  相对物质的量分数。

### 1.3 电池的组装及电化学性能测试

以 *N*-甲基-2-吡咯烷酮为溶剂, 活性物质、导电炭黑、粘接剂 (PVDF) 按质量比 8:1:1 混合均匀后涂布于铝箔上得到正极片, 以金属锂片为负极, 聚丙烯微孔膜 Celgard 2320 为电池隔膜, 1 mol/L  $\text{LiPF}_6$  [碳酸乙烯酯 (EC): 碳酸甲乙酯 (EMC): 1,2-二甲氧基碳酸酯 (DMC) 体积比为 1:1:1] 为电解液, 组装成 CR 2032 型模拟扣式电池。采用 LAND 电池测试系统和上海辰华仪器有限公司生产的 CHI604D 型电化学工作站对组装电池进行恒电流充放电测试、循环伏安 (CV) 测试 (扫描电压范围为 3.6~4.5 V, 扫描恒定速率为 0.1 mV/s) 和交流阻抗 (EIS) 测试 (测试频率范围为 0.01~1 000 kHz, 交流幅值为 10 mV)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构与形貌表征

无焰燃烧合成产物 LMO、LNMO 和 LNCMO 的 XRD 谱图如图 1 所示, 其晶胞参数如表 1 所示。

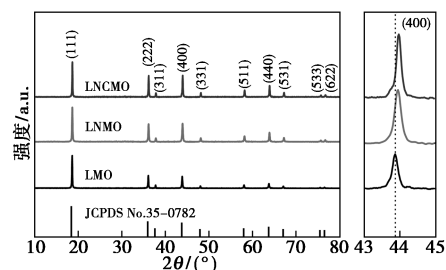


图 1 无焰燃烧合成产物 LMO、LNMO 和 LNCMO 的 XRD 图

表 1 LMO、LNMO 和 LNCMO 的晶胞参数

样品	晶胞常数/ $\text{\AA}$	晶胞体积/ $\text{\AA}^3$	(400) FWHM/ $^\circ$
LMO	8.2487	561.25	0.211
LNMO	8.2334	558.13	0.253
LNCMO	8.2308	557.61	0.179

从图 1 中可以看出, 无焰燃烧法制备的 LMO、LNMO 和 LNCMO 的特征衍射峰与  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的标准图谱 (JCPDS No.35-0782) 相对应, 且无任何杂相峰存在, 表明单掺 Ni 和 Ni-Cu 双掺杂均没有改变尖晶石型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的立方结构。3 个样品均具有良好的结晶性且都为单相。从 3 个样品的 (400) 衍射峰的对比放大图中可观察到, 单掺杂 Ni 和 Ni-Cu 共掺杂

均可引起(400)衍射峰发生不同程度的偏移。其中,LNMO样品的(400)衍射峰向更大角度偏移,峰强度较高,峰形尖锐,根据布拉格公式 $2d\sin\theta=n\lambda$ 推导出,晶粒尺寸会变小<sup>[15]</sup>。从表1中可以看出,单掺杂Ni和Ni-Cu共掺杂样品的晶格常数呈现轻微的减小,晶胞体积收缩,这与图1中(400)衍射峰偏移方向相对应,由于掺杂后Mn—O及Mn—Mn键长减小<sup>[16]</sup>。LNMO(400)衍射峰的FWHM最小,表明Ni-Cu共掺杂有利于提高材料的结晶性。

LMO、LNMO和LNCMO的SEM图如图2所示。

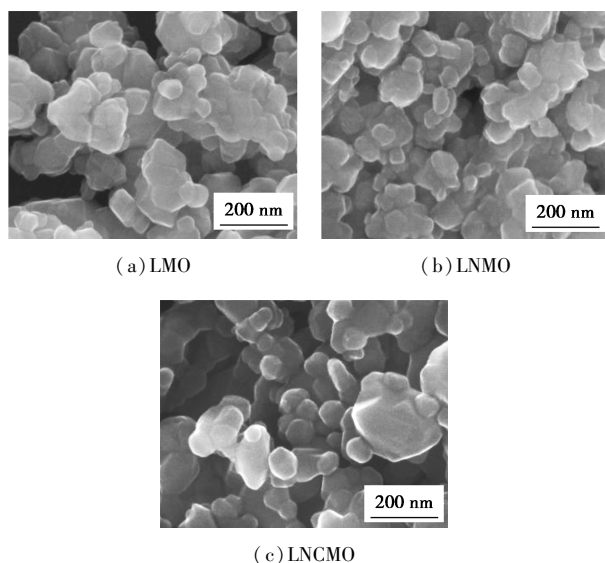


图2 无焰燃烧合成产物的SEM图

从图2中可以看出,3个样品颗粒均为纳米级,未掺杂LMO样品团聚较严重,且团聚的颗粒较大,结晶性相对较差;LNMO样品结晶性也相对较差,颗粒较分散且较小,这是由于 $\text{Ni}^{2+}$ 的加入促进了晶核的形成,在一定程度上抑制了晶体的团聚效应<sup>[17]</sup>;LNCMO样品颗粒界面较清晰,其颗粒较小,尺寸分布为60~100 nm,结晶性较好,这与XRD的分析结果一致。因此,Ni-Cu复合掺杂有利于改善材料的结晶性。

LNCMO样品的XPS分析如图3所示。

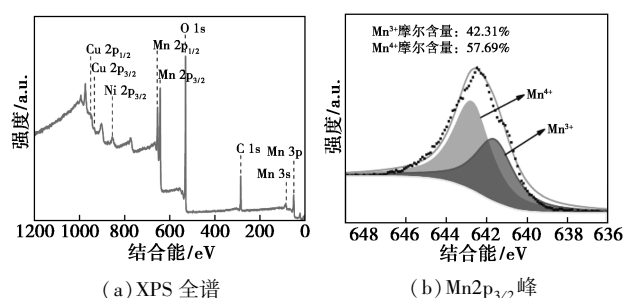


图3 LNCMO样品的XPS分析

由图3(a)中可以观察到Cu、Ni、Mn和O元素等特征谱线信号,表明LNMO样品中Ni、Cu掺杂元素的存在。为了进一步探究Ni-Cu共掺杂对LNMO材料中锰元素化学态的影响,进行了 $\text{Mn}2p_{3/2}$ 的高分辨XPS分析。由图3(b)中可以看出, $\text{Mn}^{3+}$ 与 $\text{Mn}^{4+}$ 物质的量分数分别为42.31%和57.69%,与理论值相接近,锰的平均化合价提高到+3.58。据文献<sup>[18]</sup>中报道, $\text{Mn}^{4+}$ 与 $\text{Mn}^{3+}$ 的物质的量分数比值( $r = [\text{Mn}^{4+}]/[\text{Mn}^{3+}]$ )通常被用来确定 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 材料尖晶石晶格结构的扭曲度,当 $r \geq 1.18$ 时,有利于抑制Jahn-Teller畸变的产生。根据图3(b)的拟合结果,LNMO样品的 $r$ 值为1.36,表明Ni-Cu双掺杂可抑制Jahn-Teller效应,提高材料的电化学性能。

## 2.2 材料的电化学性能分析

LMO、LNMO和LNCMO样品的电化学性能如图4所示。

由图4(a)中可以看出,LMO、LNMO和LNCMO的首次放电比容量分别为124.6、113.9、104.7  $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ ,循环200次后的容量保持率分别为65.16%、72.34%、81.38%。结果表明,Ni-Cu共掺杂显著提高了材料的容量保持率,但其首次比容量相对降低,这是由于Ni-Cu共掺杂取代了尖晶石结构中部分活性Mn。从图4(b)中可以看出,所有样品在4.2 V/4.1 V、4.0 V/3.9 V位置呈现2个充放电平台,正好符合尖晶石型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 中 $\text{Li}^+$ 典型的两步脱嵌过程。样品的首次比容量逐渐减小,且观察到LNMO样品在4.0 V区的平台不明显,这是由于尖晶石结构锰氧化物的4.0 V区容量由 $\text{Mn}^{3+}$ 的量决定,Cu<sup>2+</sup>和Ni<sup>2+</sup>掺杂取代 $\text{Mn}^{3+}$ ,导致其含量减少,则容量相应降低<sup>[19]</sup>。由图4(c)和图4(d)中可以看出,LMO、LNMO和LNCMO的放电比容量分别为113.4、108.3  $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 和91.9  $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ ,经过1000次的长循环后,其容量保持率分别为50.88%、53.55%和68.23%。LNMO正极材料仍然表现出较好的循环稳定性能,表明Ni-Cu共掺提高了材料的晶体结构稳定性。由图4(e)中可以看出,随着充放电倍率从0.2 C增加到20 C,所有样品的放电比容量均逐渐降低。与LNMO和LNCMO相比,未掺杂LMO在较低倍率条件下释放出较高的放电比容量,但在高倍率10 C到20 C,其容量发生急剧的下降,表现出较差的倍率性能。在更高的倍率20 C,LMO、LNMO和LNCMO的放电比容量分别为7.1、33.6  $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 和46.3  $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ ,LNCMO的放电比容

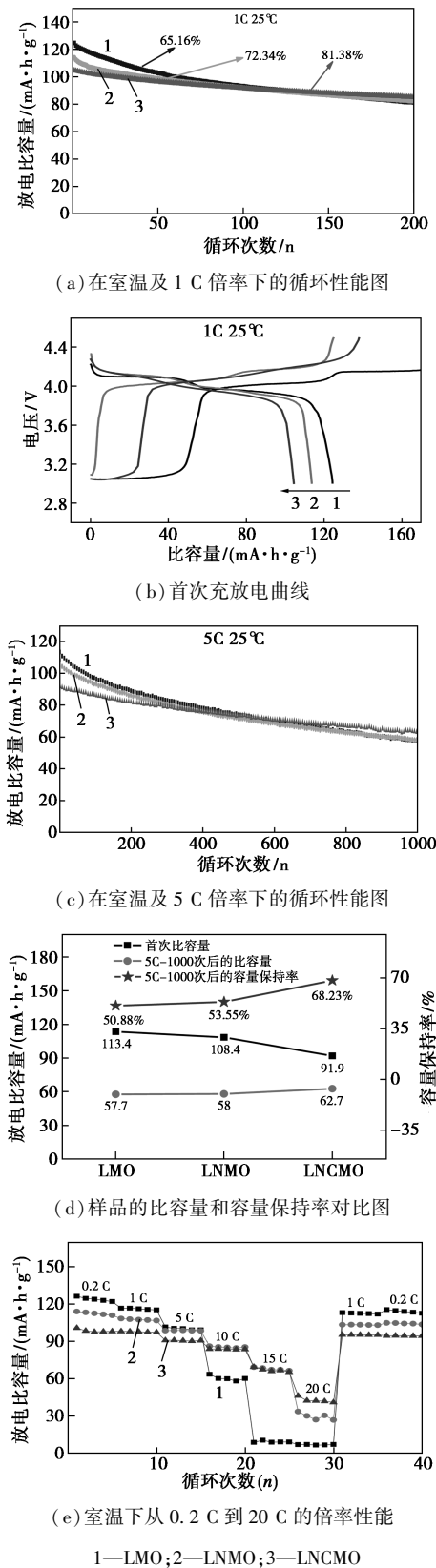


图 4 LMO、LNMO 和 LNCMO 样品的电化学性能图量较高,揭示其良好的倍率容量。LNCMO 正极材料从 0.2~20 C 各充放电循环 5 次后,再返回到 0.2 C 倍率时,其容量能恢复到 95.2  $\text{mA} \cdot \text{h}/\text{g}$ ,表明

LNCMO 正极材料具有良好的倍率性能和循环可逆性。

为了进一步研究 Ni-Cu 共掺杂对合成材料结构稳定性的影响,对 LMO、LNMO 和 LNCMO 在 55°C 和 1 C 倍率下进行了高温循环性能测试,如图 5 所示。由图 5(a)可以看出,LMO、LNMO 和 LNCMO 分别释放出 131.9、109.9  $\text{mA} \cdot \text{h}/\text{g}$  和 110.8  $\text{mA} \cdot \text{h}/\text{g}$  的初始放电比容量,循环 200 次后,LNCMO 具有 56.23% 的容量保持率,明显高于 LMO(41.17%) 和 LNMO(53.05%),表明 LNCMO 正极材料具有较好

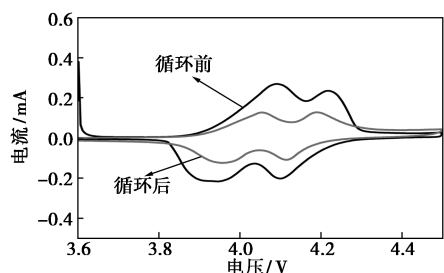
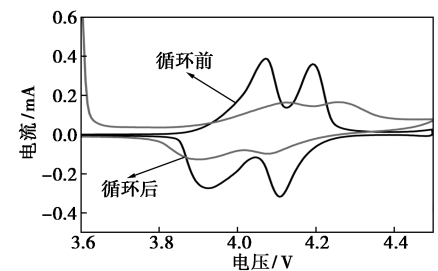
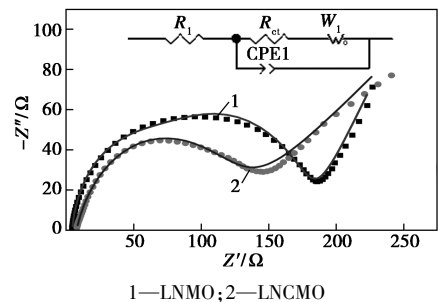
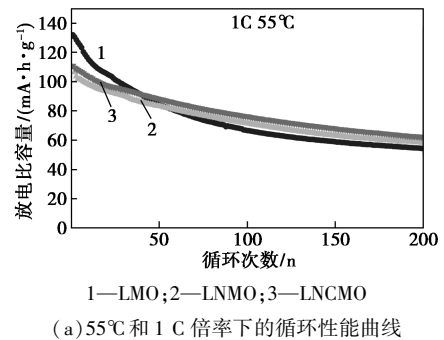


图 5 LMO、LNMO 和 LNCMO 的高温循环性能

的热稳定性和高温循环性能。从图 5(b) 中可以看出, 2 个电极的 Nyquist 曲线均由 1 个半圆和 1 条斜线组成: 在高频区半圆与横坐标的截距代表欧姆阻抗( $R_s$ ), 反映的是电解液阻抗和电池的接触阻抗; 在高中频区的半圆与斜线的交点代表电荷转移阻抗( $R_{ct}$ ); 低频区的斜线代表 Warburg 阻抗( $W_1$ ), 反映  $\text{Li}^+$  的扩散控制过程。LNMO 和 LNCMO 的  $R_{ct}$  值分别为  $190 \Omega$  和  $150 \Omega$ , 证明 LNCMO 材料具有较好的电化学性能。从图 5(c) 和图 5(d) 可以看出, LNMO 和 LNCMO 均具有 2 对氧化还原峰, 与图 4(b) 的首次充放电曲线上的 2 个充放电平台相对应, 揭示了  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  材料在锂化过程的两步脱嵌机理。LNMO 和 LNCMO 循环后的峰面积均减小, 对应其放电比容量的降低, 但 LNCMO 循环后的 CV 曲线具有较尖锐且对称性较好的氧化还原峰, 因此 LNCMO 正极材料具有良好的电化学活性和循环可逆性。充分证明 LNCMO 具有比 LMO 和 LNMO 更好的循环稳定性和倍率性能。

### 3 结论

(1) 采用简易的无焰燃烧法成功合成了尖晶石型  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$  正极材料, 且无杂相生成, 颗粒尺寸为  $60\sim 100 \text{ nm}$ 。

(2)  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$  材料中  $\text{Mn}^{4+}$  与  $\text{Mn}^{3+}$  物质的量分数分别为 57.69% 和 42.31%, 其比值为 1.36, Mn 的平均化合价为 +3.58, 有效抑制了 Jahn-Teller 效应。

(3)  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$  具有较好的结构稳定性、高倍率性能和长循环寿命。

(4) CV 和 EIS 的测试结果表明,  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Cu}_{0.05}\text{Mn}_{1.87}\text{O}_4$  正极材料有更好的电化学可逆性和较小的电荷转移阻抗。

### 参考文献

- [1] Thackeray M M, Kock A D, David W I F. Synthesis and structural characterization of defect spinels in the lithium-manganese-oxide system[J]. *Materials Research Bulletin*, 1993, 28(10): 1041-1049.
- [2] 杨婧, 尹周澜, 王志兴, 等. 液相  $\text{Al}^{3+}$  掺杂  $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  的化学合成及其电化学性能[J]. *中国有色金属学报*, 2013, (6): 1626-1632.
- [3] 周艺峰, 聂王焰, 陈春华, 等. 锂离子电池正极材料  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的改性研究[J]. *功能材料*, 2006, 37(9): 1381-1385.
- [4] Milewska A, Molenda M, Bakierska M, et al. Structural, transport and electrochemical properties of  $\text{LiNi}_{0.5-y}\text{Cu}_y\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-\delta}$  spinel cathode materials[J]. *Solid State Ionics*, 2014, (267): 27-31.
- [5] 张海朗, 安静. 锂离子电池正极材料  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的合成与性能改进[J]. *现代化工*, 2009, (S1): 249-250.
- [6] Iqbal A, Iqbal Y, Khan A M, et al. Low content Ni and Cr co-doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  with enhanced capacity retention[J]. *Ionics*, 2017, 23(8): 1995-2003.
- [7] Li G, Yu Y, Guo J M, et al. Study on electrochemical performance of  $\text{LiMg}_{0.06}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$  synthesized by solid-state combustion method[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2018, 13: 1495-1504.
- [8] Wu W, Qin X, Guo J L, et al. Influence of cerium doping on structure and electrochemical properties of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathode materials[J]. *Journal of Rare Earths*, 2017, 35(9): 887-895.
- [9] Thirunakaran R, Babu B R, Kalaiselvi N, et al. Electrochemical behaviour of  $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  ( $M = \text{Cu}, \text{Cr}; 0 \leq y \leq 0.4$ ) [J]. *Bulletin of Materials Science*, 2001, 24(1): 51-55.
- [10] Bai H L, Xu W Q, Li Q L, et al. Synthesis and electrochemical study of spinel  $\text{LiCu}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  via a solution combustion method as a cathode material for lithium ion batteries[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2016, 11: 2177-2184.
- [11] Normakhmedov O O, Brylev O A, Petukhov D I, et al. Cryochemically processed  $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{1.95}\text{Ni}_{0.025}\text{Co}_{0.025}\text{O}_4$  ( $y = 0, 0.1$ ) cathode materials for Li-ion batteries[J]. *Materials*, 2018, 11(7): 1162.
- [12] Jiang J B, Liang L W, Li D, et al. Synthesis of high-performance cycling  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $x \leq 0.10$ ) as cathode material for lithium batteries[J]. *Journal of Nanoscience & Nanotechnology*, 2017, 17(12): 9182-9185.
- [13] Duan Y Z, Guo J M, Xiang M W, et al. Single crystalline polyhedral  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  as high-performance cathodes for ultralong cycling lithium-ion batteries[J]. *Solid State Ionics*, 2018, 326: 100-109.
- [14] Yang M C, Xu B, Cheng J H, et al. Electronic, structural, and electrochemical properties of  $\text{LiNi}_x\text{Cu}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$  ( $0 < x < 0.5, 0 < y < 0.5$ ) high-voltage spinel materials[J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(11): 2832-2841.
- [15] 卢瑶, 白红丽, 刘晓芳, 等. 液相无焰燃烧法制备尖晶石型  $\text{LiNi}_{0.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$  及其电化学性能[J]. *电池工业*, 2018, 22(1): 21-26.
- [16] Yair Ein-Eli, Howard W F, Lu S H, et al.  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$  spinels ( $0.1 \leq x \leq 0.5$ ): A new class of 5 V cathode materials for Li batteries I. electrochemical, structural, and spectroscopic studies[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, 145(4): 1238-1244.
- [17] Xia Y G, Zhang Q, Wang H Y, et al. Improved cycling performance of oxygen-stoichiometric spinel  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_{4-\delta}$  at elevated temperature[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(14): 4708-4714.
- [18] Ariyoshi K, Iwata E, Kuniyoshi M, et al. Lithium aluminum manganese oxide having spinel-framework structure for long-life lithium-ion batteries[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006, 9(12): A557-A560.
- [19] 吕东生, 李伟善, 刘煦, 等. 一些金属阳离子的掺杂对尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的结构和电化学性质的影响[J]. *中国锰业*, 2002, 20(2): 30-35. ■