

尖晶石型 LiMn_2O_4 正极材料的最新研究进展

杨占旭, 乔庆东, 康晓雪

(辽宁石油化工大学石油化工学院, 辽宁抚顺 113001)

摘要:尖晶石型锰酸锂以成本低廉、资源丰富和良好的安全性能,成为动力锂离子电池的理想正极材料。但尖晶石 LiMn_2O_4 高温循环性能差限制了其应用。阐述了尖晶石 LiMn_2O_4 容量衰减的机理;详细介绍了国内外在 LiMn_2O_4 正极材料体相掺杂和表面包覆改性的研究进展,并对体相掺杂和表面包覆改性 LiMn_2O_4 正极材料电化学性能提高的机理进行了讨论。最后对尖晶石 LiMn_2O_4 正极材料今后的发展方向进行了展望。

关键词:锂离子电池;正极材料;尖晶石;掺杂;包覆

中图分类号:O646.5;TM912.6

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2012)01-0014-05

Recent developments in spinel LiMn_2O_4 cathode material

YANG Zhan-xu, QIAO Qing-dong, KANG Xiao-xue

(College of Petrochemical Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

Abstract: Spinel LiMn_2O_4 has been considered as a potential cathode material for power Li-ion batteries because of its low cost, rich resource and high safety. However, spinel LiMn_2O_4 shows poor cycling performance at elevated temperatures, which restricts its application. In this paper, the capacity degradation mechanism of spinel LiMn_2O_4 is introduced. The progress in ion substitution and surface coating treatment for spinel LiMn_2O_4 at home and abroad are described in detail. The reason of enhanced electrochemical performance of ion substitution and surface treatment for spinel LiMn_2O_4 are discussed as well. Finally, some future directions for spinel LiMn_2O_4 are pointed out.

Key words: lithium-ion batteries; cathode material; spinel; ion substitution; surface coating treatment

尖晶石 LiMn_2O_4 具有热稳定性高、耐过充性好、资源丰富、价格低廉、环境友好等优点,被认为是锂离子电池最有前途的正极材料。但是,尖晶石 LiMn_2O_4 高温循环性能差,从而阻碍了尖晶石 LiMn_2O_4 的发展。因此,对尖晶石锰酸锂的改性研究是目前研究的热门课题。笔者将介绍尖晶石 LiMn_2O_4 的高温容量衰减机理及改性研究现状。

1 尖晶石 LiMn_2O_4 衰减机理

1.1 锰的溶解

锰的溶解主要原因包括:电解液中 HF 对 LiMn_2O_4 的腐蚀造成锰的溶解,由于电解液中含有少量水,导致与电解液锂盐反应生成 HF,从而与电极活性物质反应,尤其在高电压和高温条件下更容易造成电解质的氧化分解,加速锰的溶解。Fu 等^[1]采用二氟草酸硼酸锂 (LiODFB) 为电解液锂盐,在 60°C 下贮藏 1 周后,测试表明 Mn 的溶解不到 $0.1 \mu\text{g/g}$,并且电化学性能也有了明显提升,而采用 LiPF_6 为锂盐的电解液中锰的溶解量为 $12.9 \mu\text{g/g}$ 。

另外,锰的歧化反应也会造成锰的溶解^[2],

$$2\text{Mn}^{3+}(\text{s}) \longrightarrow \text{Mn}^{4+}(\text{s}) + \text{Mn}^{2+}(\text{l})。$$

1.2 Jahn-Teller 畸变^[3]

尖晶石 LiMn_2O_4 在充放电过程中发生立方晶系向四方晶系转化,导致一部分锰离子进入四面体的 $8a$ 位置,而锂离子进入八面体的 $16c$ 位置,造成尖晶石中阳离子混排,引起不可逆容量,并且这种转化伴随着晶格较大的压缩和拉伸应变, LiMn_2O_4 的晶胞中 z 轴伸长了 15%, x 和 y 轴收缩了 6%。由于 Jahn-Teller 效应比较严重, c/a 比例变化达到 16%,晶胞单元体积增加 6.5%,从而导致晶体表面产生裂缝,进而造成与电解液接触面积增大,也会加速锰的溶解。

1.3 氧的缺陷^[4]

由于尖晶石 LiMn_2O_4 中锰的价态与氧的含量有关,氧的缺失造成锰的平均价态下降,使得 LiMn_2O_4 电化学性能受到影响。氧缺陷的原因包括:高温合成材料时造成尖晶石中氧相对于标准化学计量数的偏差;高温时 LiMn_2O_4 对电解液有一定的催化作用,

它可以引起电解液的催化氧化,造成尖晶石 LiMn_2O_4 溶解失氧。

目前在提高尖晶石 LiMn_2O_4 电化学性能方面,主要采用体相掺杂和表面包覆改性两种方法。

2 尖晶石 LiMn_2O_4 的掺杂改性研究

体相掺杂改性主要是通过离子掺杂到尖晶石 LiMn_2O_4 的晶格中,提高尖晶石 LiMn_2O_4 的结构稳定性,从而提高电极材料的电化学性能。体相掺杂的离子主要包括阳离子和阴离子。掺杂金属元素种类比较多,如 Li、Mg、Al、Ti、Cr、Co、Ni、Zn、Ga 等,而掺杂的非金属元素有 F、S、Se 和 I 等。

2.1 金属离子掺杂

锂掺杂 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 形成的 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 正极材料,在常温和 55°C 下循环性能均要优于未掺杂的 LiMn_2O_4 。掺入过量的锂能使锰的平均氧化态在充放电过程中始终保持大于 3.5 V ,降低了 Mn^{3+} 含量,从而使得锰溶解反应和 Jahn-Teller 效应受到抑制,提高其晶格的稳定性,进而改善电极材料的可逆性,提高了电极材料的循环性能^[5]。

镁掺杂到 LiMn_2O_4 中的作用原理与加入过量锂相似,即提高锰的平均价态,抑制锰的溶解和 Jahn-Teller 效应。改性的电极材料在经过 20 周循环后其容量基本没有衰减,仍然保持在 100 mAh/g 以上^[6]。

Choi 等^[7] 用燃烧法合成了 $\text{LiMn}_{1.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}$ 或 Y),虽然初始容量较 LiMn_2O_4 有所降低,但循环性能却得到很大的改善。 Cr^{3+} 和 Li^+ 同时掺入到 LiMn_2O_4 中,可以显著提高 LiMn_2O_4 的室温和高温循环性能, $\text{Li}_{1.02}\text{Cr}_{0.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 在室温下循环,每循环一次的容量衰减率仅为 0.1% ,在 50°C 下循环 50 周后,放电比容量仍可高达 114 mAh/g ,保持了初始容量的 95% 。这是由于用 Cr^{3+} 和 Li^+ 部分取代 Mn 不仅稳定了 LiMn_2O_4 的尖晶石结构,而且降低了 Mn^{2+} 在电解液中的溶解^[8]。

Co 掺杂到尖晶石 LiMn_2O_4 中,形成尖晶石化合物 $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x)\text{O}_4$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$),不仅提高了 LiMn_2O_4 结构稳定性和循环稳定性,而且不会降低原有的初始可逆容量^[9]。

另外,多种金属元素共同掺杂能够克服单一金属元素掺杂存在的缺点,如 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ 不仅提高了材料的初始容量,而且保持了材料原有的倍率特性,这是由于 Co 和 Ni 共掺杂可以有效抑制 LiMn_2O_4 的阳离子无序化^[10]。 LiMn_2O_4 中掺入

Al、Co、Cr 提高了 LiMn_2O_4 的循环稳定性, $\text{LiAl}_{1/12}\text{Cr}_{1/12}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ 循环 200 次后,仍保持初始容量的 90% ,只是初始容量有所降低。通过 Al、Co、Cr 对 Mn 的部分取代,不仅使锂离子在正极中的扩散系数提高一个数量级,而且 Jahn-Teller 畸变也得到了抑制,因此循环稳定性大大提高^[11]。

2.2 非金属离子掺杂

用非金属氟取代部分氧形成 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{4-y}\text{F}_y$ ($0 < y < 0.5$)。由于氟的电负性比氧大,吸电子能力强,可以提高尖晶石立体骨架的稳定性,明显提高在较高温度的储存稳定性^[12]。此外,为了补偿往 LiMn_2O_4 中掺入金属离子 M 后, $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ 初始容量的降低,有人同时用金属离子 M 部分取代 Mn 和非金属离子 F 或 S 部分取代 O,提高 LiMn_2O_4 中 Mn^{3+} 的含量,从而提高材料的初始容量^[13]。用金属离子 Al 和非金属离子 F 对尖晶石 LiMn_2O_4 同时掺杂,得到的 $\text{LiMn}_2\text{Al}_{2-x}\text{O}_4\text{F}_{4-y}$ 正极材料,不仅具有良好的循环性能,而且表现出较高的初始容量^[14]。对 LiMn_2O_4 进行阴阳离子共掺杂,一定程度上可以解决 LiMn_2O_4 容量和循环稳定性之间的矛盾。

3 LiMn_2O_4 表面改性研究现状

经过表面包覆的尖晶石 LiMn_2O_4 正极材料性能改善的主要原因是减少了锰的溶解和电解液在电极上的分解,改善电极与电解液之间的界面性能,提高电极材料的结构稳定性,从而提高了尖晶石 LiMn_2O_4 的循环性能。

表面改性材料主要包括金属单质、氧化物、复合氧化物、氟化物、磷酸盐和有机化合物等。

3.1 金属单质

通常表面改性的金属物质有银和金等。Son 等^[15] 和 Zhou 等^[16] 用银对 LiMn_2O_4 材料表面进行热处理镀膜,银沉积在尖晶石 LiMn_2O_4 表面大大提高了表面导电性能,提高了材料的倍率性能和循环性能。Lim 等^[17] 利用金沉积在尖晶石 LiMn_2O_4 表面,同样也可以改进循环性能。

3.2 氧化物

表面包覆的氧化物比较多,如 ZnO 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Co_3O_4 、 SiO_2 、 VO_x 等。Liu 等^[18] 采用溶胶-凝胶法在尖晶石 LiMn_2O_4 表面包覆一层质量分数为 2% 的 ZnO ,在 55°C 循环,每周仅衰减 0.19% 。主要是由于包覆后可以减少锰的溶解,改善电极与电解液之间的界面性能,提高了尖晶石 LiMn_2O_4 的循环性能。

Lim 等^[19-20]用聚乙烯吡咯烷酮(PVP)辅助法在尖晶石 LiMn_2O_4 表面包覆一层 ZrO_2 、 MgO 或 Al_2O_3 , 即将 LiMn_2O_4 加到 PVP 溶液中, PVP 会吸附在 LiMn_2O_4 表面, 然后将一定量硝酸盐或草酸盐加到上述悬浊液中, 过滤, 焙烧, 得到金属氧化物包覆 LiMn_2O_4 , ZrO_2 包覆 LiMn_2O_4 的包覆过程如图 1 所示。1% ZrO_2 包覆 LiMn_2O_4 首次放电比容量为 134 mAh/g, 库仑效率为 98%, 而原材料放电比容量为 127 mAh/g, 库仑效率为 93%, 并且在 65℃ 循环 55 周, 包覆改性后材料的容量保持率为 95%, 而原料的容量保持率仅为 45%。在高温条件下, LiMn_2O_4 原材料中锰的溶解量大于 5 000 $\mu\text{g/g}$, 而采用 ZrO_2 包覆 LiMn_2O_4 锰溶解量只有 85 $\mu\text{g/g}$ 。 ZrO_2 包覆 LiMn_2O_4 材料表现出优良的循环性能, 这主要是由于表面包覆层 ZrO_2 可以清除电解液中的酸, 进而减少了锰从 LiMn_2O_4 晶格中的溶解, 并且包覆层可以有效减少尖晶石表面活性点与电解液间接触, 从而减少锰的溶解。 Lim 等^[20]采用相似方法分别制备了

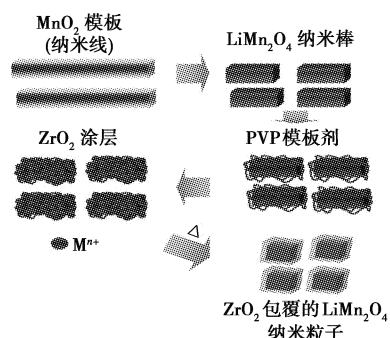
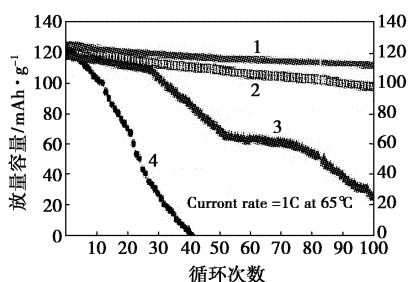


图 1 ZrO_2 包覆 LiMn_2O_4 包覆过程示意图^[19]



1—PVP 辅助法 MgO 包覆 LiMn_2O_4 ;
2—PVP 辅助法 Al_2O_3 包覆 LiMn_2O_4 ;
3—未用 PVP 辅助法 MgO 包覆 LiMn_2O_4 ; 4—原材料 LiMn_2O_4

图 2 在 65℃ 下, 原材料 LiMn_2O_4 , PVP 辅助法 MgO 包覆和 Al_2O_3 包覆 LiMn_2O_4 , 未用 PVP 辅助法 MgO 包覆 LiMn_2O_4 在 1 C 倍率下的循环性能曲线^[20]

MgO 和 Al_2O_3 包覆 LiMn_2O_4 , 这 2 种材料也表现出了优异的高温循环性能和倍率性能, 如图 2 所示。在 65℃ 下循环, MgO 包覆 LiMn_2O_4 和 Al_2O_3 包覆 LiMn_2O_4 经过 35 周循环, 其容量保持率分别为 95% 和 90%, 而原材料经过 35 周循环之后几乎没有容量。

Arumugam 等^[21]采用质量分数为 1% CeO_2 包覆 LiMn_2O_4 , 在 60℃ 下进行循环, 其首次放电比容量为 125 mAh/g, 经过 100 周循环后其容量保持率为 93.0%, 原材料首次放电比容量为 125 mAh/g, 而经过 100 周循环后其容量保持率仅为 49.6%。并且质量分数为 1% CeO_2 包覆 LiMn_2O_4 的倍率性能也非常优异, 即使在 20 C 放电倍率下, 其放电比容量仍然可以达到 102 mAh/g。包覆材料高温性能和倍率性能提高的原因是由于 CeO_2 包覆层可以提供一个稳定的高导电性的化学界面, 并且包覆层可以有效地减少活性物质与电解质的反应, 从而降低锰的溶解量。

Cho 等^[22]将醋酸钴溶于甲醇中, 然后将 LiMn_2O_4 加入到上述溶液中, 在 400℃ 煅烧 8 h 得到 Co_3O_4 包覆 LiMn_2O_4 , 该材料首次放电比容量为 105 mAh/g, 比原材料 113 mAh/g 要低, 其不可逆容量分别为 3 mAh/g 和 17 mAh/g。并且在 60℃ 循环 50 周容量基本没有任何衰减, 而原材料衰减了 41%。这主要归因于 LiMn_2O_4 粒子表面的 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ 和 Co_3O_4 包覆层完全屏蔽了 HF 对 LiMn_2O_4 粒子的腐蚀, 从而阻止了锰的溶解。 Lee 等^[23]将 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 电极材料加入到含有谷氨酸的氢氧化钴溶液中, 并用氨水调节 pH, 使溶液 pH 保持为 7, 再经焙烧得到 Co_3O_4 包覆 LiMn_2O_4 , 在 55℃ 循环 100 周, 容量保持率高达 97.1%, 表现出良好的高温循环稳定性。

3.3 复合氧化物

表面包覆的复合氧化物比较多, 如 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiAlO_2 、 CoAl-MMO 、 LBO 、 Li_2ZrO_3 、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_2$ 等。

Liu 等^[24]分别采用物质的量浓度为 2% 和 5% $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 包覆 LiMn_2O_4 , 在 55℃ 循环, 每周分别衰减 0.62% 和 0.45%, 而原材料每周衰减 0.99%, 可见包覆改性材料的高温循环性能有一定的提高。这主要是由于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 包覆层抑制了电极与电解液之间的副反应, 减少了锰的溶解量和电解液的分解量。

Sun 等^[25]通过调 pH 制备 LiAlO_2 溶胶, 而后将 LiMn_2O_4 加入到溶胶中, 在 600℃ 空气下焙烧 5 h, 制备 LiAlO_2 包覆 LiMn_2O_4 。在高温 55℃ 下, 1 C 倍率

进行充放电循环,经过 200 周循环后其容量保持率为 90.0% 以上。性能提高的主要原因是表面形成了一层约 12 nm 的 $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 包覆层,在表面层中 Al^{3+} 取代了部分 Mn^{3+} ,阻止了结构进一步被破坏,从而提高了材料结构的稳定性。

Yang 等^[26]采用共沉淀方法制备了 CoAl-MMO 包覆 LiMn_2O_4 ,考察了热处理温度和包覆量对 LiMn_2O_4 电化学性能的影响。研究表明,采用 CoAl-MMO 包覆量为 Co 和 Al 分别占 LiMn_2O_4 的 3% 和 0.5%,热处理温度为 400°C 时,包覆改性材料的电化学性能最佳。在 55°C ,经过 50 周循环其容量保持率为 92.2%。高温电化学性能提高的主要原因是包覆层有效屏蔽了电极与电解液之间的接触,抑制了电解液的分解和锰的溶解,从而稳定了电极材料的结构。

3.4 氟化物

表面包覆的氟化物主要有 AlF_3 ^[27]、 YF_3 ^[28]、 SrF_2 ^[29]、 BOF ^[30] 等。由于氟化物不溶于 HF,所以将氟化物包覆在正极材料表面可以防止 HF 对电极材料的侵蚀,从而降低锰的溶解,进而提高材料的电化学性能。Lee 等^[27]采用 AlF_3 包覆 $\text{Li}_{1.1}\text{Al}_{0.05}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$,在 55°C 下循环 100 周,其容量保持率高达 96.2%,如图 3 所示。

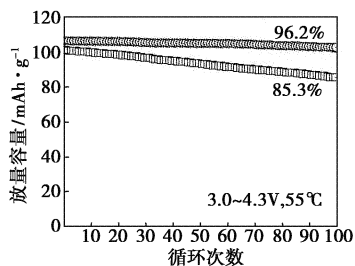


图3 $\text{Li}_{1.1}\text{Al}_{0.05}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ (a) 和 AlF_3 包覆 $\text{Li}_{1.1}\text{Al}_{0.05}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ (b) 循环性能曲线^[27]

3.5 磷酸盐

表面包覆的磷酸盐主要有 AlPO_4 、 FePO_4 等。Liu 等^[31]采用共沉淀法制备 AlPO_4 包覆 LiMn_2O_4 ,该材料在 55°C 循环 50 周,其容量保持率为 92.4%,电化学性能提高主要由于 AlPO_4 包覆层可以稳定尖晶石 LiMn_2O_4 的结构。Qing 等^[32]采用共沉淀法制备 FePO_4 包覆 LiMn_2O_4 ,该材料的电化学性能较原材料也有明显提高,主要是由于包覆层 FePO_4 隔离电解液与活性物质之间接触,减少锰的溶解量,从而提高材料的稳定性。另外, FePO_4 包覆层提高了 SEI 膜的电导率,进而提高了锂离子的扩散能力。

3.6 导电化合物

表面包覆的有机物主要包括乙酰丙酮、聚吡咯、聚噻吩、聚(3,4-乙氧基噻吩)和聚(二烯丙基二甲基氯化胺)(PDDA)等^[33-36]。用乙酰丙酮处理尖晶石 LiMn_2O_4 的表面,可以提高尖晶石 LiMn_2O_4 在高温下的循环稳定性。这主要是由于表面包覆的乙酰丙酮可以提高抗酸腐蚀性,阻止锰的溶解。将尖晶石 LiMn_2O_4 浸渍在聚(二烯丙基二甲基氯化胺)(PDDA)溶液中,一层聚合物吸附在尖晶石 LiMn_2O_4 的表面。该吸附层可以起保护膜的作用,抑制表面反应,防止锰的溶解,提高正极材料的稳定性和容量保持率。

4 展望

近年来,随着信息产业、便携式电子产品和电动汽车的迅速发展,锂离子电池的需求量也在逐年迅猛增长。尖晶石 LiMn_2O_4 具有价格低、易于合成、安全性能和倍率特性好等优点被认为是动力电源的理想材料,但尖晶石 LiMn_2O_4 高温循环性能差限制了其应用。通过体相掺杂改性和表面包覆改性提高尖晶石 LiMn_2O_4 高温循环稳定性的研究,已经取得了非常大的进展。随着对该材料研究的深入,尖晶石 LiMn_2O_4 高温循环稳定性差的问题一旦解决,其必将成为动力锂离子电池的主要正极材料,这将使动力锂离子电池的发展迈入一个崭新的发展阶段。

参考文献

- [1] Fu M H, Huang K L, Liu S Q, *et al.* Lithium difluoro(oxalato) borate/ethylene carbonate + propylene carbonate + ethyl(methyl) carbonate electrolyte for LiMn_2O_4 cathode [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195: 862-866.
- [2] Ma S, Noguchi H, Yoshio M. Cyclic voltammetric study on stoichiometric spinel LiMn_2O_4 electrode at elevated temperature [J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 97-98: 385-388.
- [3] Morales J, Sánchez L, Tirado J L. New doped Li-Mn-O (M = Al, Fe, Ni) spinels as cathodes for rechargeable 3 V lithium batteries [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 1998, 2: 420-426.
- [4] Deng B, Nakamura H, Yoshio M. Capacity fading with oxygen loss for manganese spinels upon cycling at elevated temperatures [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 180: 864-868.
- [5] Saitoh M, Sano M, Fujita M, *et al.* Studies of capacity losses in cycles and storages for a $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ positive electrode [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, 151: A17-A22.
- [6] Deng B, Nakamura H, Zhang Q, *et al.* Greatly improved elevated-temperature cycling behavior of $\text{Li}_{1+x}\text{Mg}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_{4+\delta}$ spinels with controlled oxygen stoichiometry [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49: 1823-1830.

- [7] Choi H J, Lee K M, Lee J G. $\text{LiMn}_{1.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_4$ (M: Al, Co, Fe, Ni, Y) cathode materials prepared by combustion synthesis[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 103:154 – 159.
- [8] Yoshio M, Xia Y Y, Kumada N, *et al.* Storage and cycling performance of Cr-modified spinel at elevated temperatures[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 101:79 – 85.
- [9] Shen C H, Liu R S, Gundakaram R, *et al.* Effect of Co doping in LiMn_2O_4 [J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 102:21 – 28.
- [10] Hwang B J, Santhanam R, Hu S G. Synthesis and characterization of multidoped lithium manganese oxide spinel, $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$, for rechargeable lithium batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 108:250 – 255.
- [11] Song D, Ikuta H. The spinel phases $\text{LiAl}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($y = 0, 1/12, 1/9, 1/6, 1/3$) and $\text{Li}(\text{Al}, \text{M})_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ (M = Cr, Co) as the cathode for rechargeable Lithium batteries [J]. *Solid State Ionics*, 1999, 117:151 – 156.
- [12] Kang Y J, Kim J H, Sun Y K. Structural and electrochemical study of Li-Al-Mn-O-F spinel material for lithium secondary batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 146:237 – 240.
- [13] Molenda M, Dziembaj R, Podstawka E, *et al.* An attempt to improve electrical conductivity of the pyrolysed carbon- LiMn_2O_4 - S_y ($0 \leq y \leq 0.5$) composites [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 174:613 – 618.
- [14] He B, Bao S, Liang Y, *et al.* Electrochemical properties and synthesis of $\text{LiAl}_{0.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ by a solution-based gel method for lithium secondary battery [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2005, 178:897 – 901.
- [15] Son J T, Kim H G, Park Y J. New preparation method and electrochemical property of LiMn_2O_4 electrode [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 50:453 – 459.
- [16] Zhou W J, He B L, Li H L. Synthesis, structure and electrochemistry of Ag-modified LiMn_2O_4 cathode materials for lithium-ion batteries [J]. *Materials Research Bulletin*, 2008, 43:2285 – 2294.
- [17] Lim M R, Cho W I, Kim K B. Preparation and characterization of gold-codeposited LiMn_2O_4 electrodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 92:168 – 176.
- [18] Liu D, Liu X, He Z. Surface modification by ZnO coating for improving the elevated temperature performance of LiMn_2O_4 [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 436:387 – 391.
- [19] Lim S, Cho J. PVP-Assisted ZrO_2 coating on LiMn_2O_4 spinel cathode nanoparticles prepared by MnO_2 nanowire templates [J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10:1478 – 1481.
- [20] Lim S, Cho J. PVP-functionalized nanometre scale metal oxide coatings for cathode materials successful application to LiMn_2O_4 spinel nanoparticles [J]. *Chemical Communications*, 2008: 卷(期): 4472 – 4474.
- [21] Arumugam D, Kalaignan G P. Synthesis and electrochemical characterization of nano- CeO_2 -coated nanostructure LiMn_2O_4 cathode materials for rechargeable lithium batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55:8709 – 8716.
- [22] Cho J, Kim T J, Kim Y J, *et al.* Complete blocking of Mn^{3+} ion dissolution from a LiMn_2O_4 spinel intercalation compound by Co_3O_4 coating [J]. *Chemical Communications*, 2001:1074 – 1075.
- [23] Lee K, Myung S, Bang H, *et al.* Effect of protecting metal oxide (Co_3O_4) layer on electrochemical properties of spinel $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ as a cathode material for lithium battery applications [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189:494 – 498.
- [24] Liu D, Liu X, He Z. The elevated temperature performance of LiMn_2O_4 coated with $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for lithium ion battery [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, 105:362 – 366.
- [25] Sun Y, Wang Z, Chen L, *et al.* Improved Electrochemical performance of surface-modified spinel LiMn_2O_4 for long cycle life lithium ion batteries [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, 150:A1294 – A1298.
- [26] Yang Z, Yang W, Evans D G, *et al.* The effect of a Co-Al mixed metal oxide coating on the elevated temperature performance of a LiMn_2O_4 cathode material [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189:1147 – 1153.
- [27] Lee D, Lee K, Myung S, *et al.* Improvement of electrochemical properties of $\text{Li}_{1.1}\text{Al}_{0.05}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$ achieved by an AlF_3 coating [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196:1353 – 1357.
- [28] Cao J, Cao G, Yu H, *et al.* Synthesis and electrochemical performance of YF_3 -coated LiMn_2O_4 cathode materials for Li-ion batteries [J]. *Rare Metals*, 2011, 30:39 – 43.
- [29] Li J, He X, Zhao R. Electrochemical performance of SrF_2 -coated LiMn_2O_4 cathode material for Li-ion batteries [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2007, 17:1324 – 1327.
- [30] Lee K, Myung S, Amine K, *et al.* Dual functioned BiOF -coated $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{Mn}_{1.85}]\text{O}_4$ for lithium batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19:1995 – 2005.
- [31] Liu D, He Z, Liu X. Increased cycling stability of AlPO_4 -coated LiMn_2O_4 for lithium ion batteries [J]. *Materials Letters*, 2007, 61:4703 – 4706.
- [32] Qing C, Bai Y, Yang J, *et al.* Enhanced cycling stability of LiMn_2O_4 cathode by amorphous FePO_4 coating [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56:6612 – 6618.
- [33] Amatucci G G, Bliyr A, Sigala C. Surface treatment of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ spinel for improved elevated temperature performance [J]. *Solid State Ionics*, 1997, 104:13 – 25.
- [34] Arbizzani C, Balducci A, Mastragostino M, *et al.* $\text{Li}_{1.01}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4$ surface modification by poly(3,4-ethylenedioxythiophene) [J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 119 – 121:695 – 700.
- [35] Nishizawa M, Mukai K, Kuwabata S, *et al.* Template synthesis of polypyrrole-coated spinel LiMn_2O_4 nanotubes and their properties as cathode active materials for lithium batteries [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144:1923 – 1927.
- [36] Arbizzani C, Mastragostino M, Rossi M. Preparation and electrochemical characterization of a polymer $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_4/\text{PEDOT}$ composite electrode [J]. *Electrochemistry Communications*, 2002, 4:545 – 549. ■