

# 高功率型镍锰酸锂正极材料的研究进展

解静 李世友\* 李春雷 耿珊 李宏亮

(兰州理工大学石油化工学院, 兰州 730050)

**摘要** 尖晶石结构的镍锰酸锂( $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ )具有三维扩散通道,有利于锂离子的传输且结构稳定,具有高的能量密度与功率密度,是未来最具实用价值的功率型锂离子电池正极材料之一。其中倍率是评价锂离子电池功率性能的重要标准。综述了形貌控制、体相掺杂、表面包覆等多种提升  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  倍率性能的方法,阐述了不同方法在改善锂离子电池电化学性能方面的作用,并指出高功率型  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  正极材料目前需要解决的问题和研究方向。

**关键词** 高功率, 正极材料, 镍锰酸锂, 倍率性能

## Research progress on $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ anode material with high power

Xie Jing Li Shiyong Li Chunlei Geng Shan Li Hongliang

(College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

**Abstract** The spinel lithium nickel manganese oxide ( $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ) has a three-dimensional diffusion channel that facilitates the transport of  $\text{Li}^+$  and stable structure, which has become one of the most practical power lithium ion battery anode material due to its high energy density and power density. Rate capacity is an important criterion for evaluating the performance of Li ion battery. The method for improving the rate capability of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  was reviewed from the aspect of morphology control, element doping and surface coating etc., the role of different methods in improving the electrochemical performance of lithium ion battery were summarized, And the problem and research direction of high power  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  were pointed out.

**Key words** high power, anode material,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , rate capability

锂离子电池因具有记忆效应小、比能量大、使用寿命长等优势成为电池研究发展的热点方向,具有广阔的发展前景。高功率动力型锂离子电池在电动汽车、混合动力汽车等新能源领域的广泛应用受到了研究人员的关注<sup>[1]</sup>。研究表明,锂离子电池的电化学性能主要由正极材料本身性质决定。目前已商业化的正极材料主要有  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  和  $\text{LiFePO}_4$ , 工作电压均低于 4.5V, 无法满足人们对于高功率、高能量密度电池的要求<sup>[2]</sup>。因此,寻求一种高电压正极材料成为当前锂离子电池发展的重点。

尖晶石  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  因具有工作电压高(可达 4.7V)、能量密度大和环境友好等优点,成为最具实用价值的功率型锂离子电池正极材料之一。但其倍率性能仍不能满足人们实际应用的要求。笔者综述了多种改善  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  正极材料倍率性能的方法,主要是从形貌控制、体相掺杂、导电性包覆

及复合等方面提升锂离子电池中锂离子及电子的传输速率,进一步提升材料的倍率性能,使其更好地满足人们对于高功率型储能设备和运输设备的需求。

## 1 形貌控制

形貌对材料的性能有着很大影响。通过改变实验条件,调控材料形貌可以使材料结构更加稳定,加快锂离子嵌入/脱出,达到提升材料电化学性能的目的。

有研究者发现<sup>[3]</sup>将材料纳米化可使锂离子在更短时间内完成嵌入/脱出过程。Hong 等<sup>[4]</sup>以  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  为氧化剂通过水热法合成八面体结构的  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  纳米颗粒。经测试,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  纳米颗粒在 50C 倍率下的放电比容量为 84mAh/g, 10C 倍率下经 1000 次循环后仍具有 105mAh/g 的放电比容量,具有优良的循环性能。其优异的电化学性能可归结为纳米化材料缩短了锂离子的扩散路

基金项目:国家自然科学基金(21566021)

作者简介:解静(1993-),女,硕士研究生,主要研究方向为电化学储能技术。

联系人:李世友(1980-),男,教授,主要研究方向为电化学储能技术。

径,提升了锂离子的传输速率。但纳米化也有自身缺陷,其过高的比表面积会加速材料与电解液间的副反应,导致容量衰减。

除了将材料纳米化,还可将材料做成具有多孔形貌,自身比表面积大的物质,这种情况下材料与电解液接触充分,更有利于锂离子的嵌入/脱出。Zhu 等<sup>[6]</sup>以  $\text{LiCO}_3$  为锂源,采用水热法合成了多孔结构微球,50C 倍率下的放电比容量高达 100.8mAh/g。但孔径过大会加速材料与电解液接触而产生副反应,因此选择适宜的孔径十分重要。

此外,制备中空微球也是一种改善电池倍率性能的方法。空心微球在增大比表面积,使材料与电解液充分接触的同时,其具有的中空空腔结构可以很好地适应体积变化,减轻锂离子重复嵌入/脱出过程的体积应变。Li 等<sup>[6]</sup>通过共沉淀法合成的  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  中空微球在 20C 及 30C 倍率下的放电比容量分别为 101.9 和 94.2mAh/g,0.5C 倍

率下经 100 个循环后的容量保持率为 94.3%。Li 等<sup>[7]</sup>通过简单浸渍方法合成了空心微纳球,15C 倍率时的放电比容量为 134.6mAh/g。为了测定材料在高倍率下的循环性能,在 15C 倍率下进行 1000 次循环,其放电比容量仍可达 128.5mAh/g,容量保持率高达 95.5%。这是因为纳米颗粒组成的微米球具有更稳定的结构,不易受到电解液的侵蚀。然而,中空结构材料的振实密度较低,单位体积内活性物质含量减少,体积能量密度降低。

## 2 体相掺杂

体相掺杂是提高  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  结构稳定性的有效方法之一,倍率性能在很大程度上也会得到提升。目前,掺杂元素中的阳离子主要有  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{3+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Ru}^{4+}$  和  $\text{Mo}^{6+}$  等,阴离子主要有  $\text{F}^-$  和  $\text{S}^{2-}$  等。表 1 列出了部分掺杂元素对材料倍率性能的影响。

表 1 部分掺杂元素对材料倍率性能的影响

| 掺杂元素             | 对材料可能造成的影响                                                        | 实际掺杂后                                                                                                                                                                          |
|------------------|-------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{Na}^+$    | ①导带减小,引起带隙较小;②破坏了金属离子的有序性;③晶格参数增加                                 | Wang 等 <sup>[8]</sup> 通过固相法合成 Na 取代的 $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ,电极的倍率性能和循环稳定性比纯相 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 有较大改善 |
| $\text{Mg}^{2+}$ | ①晶格参数增加;②抑制杂质相的产生;③减小极化;④消除 4.0V 电压平台                             | Xiao 等 <sup>[9]</sup> 通过离子热法制备 Mg 掺杂的样品,倍率性能得到极大提高                                                                                                                             |
| $\text{Ga}^{3+}$ | ①破坏了金属离子的有序度;②抑制杂质相的产生;③ $\text{Ga}^{3+}$ 在材料表面富集,提供了坚固的正极电解质界面离子 | Dong 等 <sup>[10]</sup> 通过氢氧化物前体方法合成了 Ga 掺杂的 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.42}\text{Ga}_{0.08}\text{O}_4$ 粉末,显示出高容量和优异的循环性                                                     |
| $\text{Ru}^{4+}$ | ①导带变宽,电子转移容易;②抑制杂质相的产生;③Fd-3m 空间群数量增加                             | Chae 等 <sup>[11]</sup> 使用碳燃烧法合成的 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Ru}_{0.05}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 循环及稳定性良好                                                                         |
| $\text{F}^-$     | ①可以减少 Ni 和 Mn 侵蚀溶解;②抑制杂质相的产生;③使脱嵌过程中晶胞的体积变化及结构应力缩小                | Du 等 <sup>[12]</sup> 通过溶胶-凝胶法制备了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ ( $0.05 \leq x \leq 0.2$ ) 材料,具有稳定的循环和倍率性能                                         |
| $\text{S}^{2-}$  | ①晶格参数增加;②抑制颗粒增长,使颗粒尺寸减小                                           | Bakierska 等 <sup>[13]</sup> 采用溶胶-凝胶法合成 Ni 和 S 共掺杂的锰酸锂,具有良好的倍率性能                                                                                                                |

由表可知,通过元素掺杂可改善材料的倍率性能,同时对材料其他电化学性能也有较大的影响。

离子掺杂影响着材料中离子的排序以及离子在材料表面和内部的分布,决定着样品的最终形态,影响材料的电化学性能。此外,某些掺杂剂还具有向颗粒表面偏析的倾向,会对电池在电化学循环期间固体电解质界面膜(SEI 膜)的形成以及金属离子的溶解产生影响<sup>[14]</sup>。

## 3 导电性包覆/复合

### 3.1 导电性包覆

研究者通常采用金属或非金属氧化物对材料进行表面包覆处理。在早期报道的文献中,大多数

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  的涂层材料集中在  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZrO}_2$  等金属氧化物上,其中大部分金属氧化物表现出较高的电阻率,导致材料的倍率性能降低,且极化增加。因此,研究人员开始使用各种导电物质包覆材料,进一步优化材料性能,如金属单质、碳或复合材料等。

用导电性金属单质包覆是一种十分有效的方法。Sun 等<sup>[15]</sup>采用电子束气相沉积技术制备了金属 Al 涂层的  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ,在 5C 倍率下有接近 110mAh/g 的放电比容量。电化学交流阻抗(EIS)谱图结果显示,Al 涂层可减小电子传递过程中的阻抗,改善材料的倍率性能。其主要原因可归结为:一是表面涂覆的金属 Al 具有高导电性,降低了充/放

电过程中活性材料颗粒间的晶界电阻;二是金属 Al 具有良好的耐氧化性,可在材料表面形成冷凝钝化层,改善了倍率及循环性能;三是研究人员所使用的电子束气相沉积技术具有沉积速率快、操作方便和厚度易控等优点,相较于传统涂布方法难以控制涂布层的厚度和均匀性而言有所改进<sup>[16-18]</sup>,有助于材料性能的提升。但是,金属单质包覆会对锂离子的嵌入/脱出过程产生阻碍作用,倍率性能也会相对降低。

部分研究者采用锂盐作为涂层材料,Xu 等<sup>[19]</sup>报道了用  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  涂覆的  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  作为超导离子导体, $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  中较多的锂离子与四面体形成的锯齿形链状  $\text{SiO}_4$  构成三维网络结构,有助于锂离子的快速扩散和材料容量的增大<sup>[20]</sup>。同时无定形  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  膜具有较高的锂离子传导性 ( $1.2 \sim 10.8 \text{ S/cm}$ )<sup>[20]</sup> 和电子传导性 ( $3.36 \sim 10.6 \text{ S/cm}$ )<sup>[21]</sup>,可很好改善材料的倍率性能。此外, $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  能够吸收和消化电解质中的少量 HF,减少 HF 对阴极材料的侵蚀,改善材料的循环性能。

Lin 等<sup>[22]</sup>则使用了一种新型超导复合物  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (YBCO) 对材料进行包覆。在 20C 倍率下有  $90 \text{ mAh/g}$  的放电比容量,同时循环稳定性增强。YBCO 在较宽温度范围内表现出稳定的低电阻率,且电阻率随温度降低而不变<sup>[23]</sup>。因此, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -YBCO 复合材料对于更宽温度范围内锂离子电池的应用十分理想,且 YBCO 在复合材料中能够在颗粒间提供高导电纳米层,减少 HF 侵蚀,显示出优异的电化学性能。

此外,基于石墨烯优良的导电性,Tang 等<sup>[24]</sup>制备了石墨烯纳米片包裹有序  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  纳米棒,具有高能量及高功率。在 10C 倍率下的放电比容量为  $80.8 \text{ mAh/g}$ ,在 1C 倍率下经 200 次循环后显示出 94% 的容量保持率,大大优于裸露的  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  纳米棒正极材料。受益于石墨烯纳米片提供的高导电性基质,同时石墨烯的包裹抑制了高电压下的副反应,进一步提高了电子传输速率,极大改善了材料的倍率及循环稳定性。但此法工艺复杂,石墨烯成本较高,不利于市场化应用。

### 3.2 导电性复合

除对材料的导电性包覆法之外,将导电性物质与材料复合也是近年来的研究热点。此方法可增大两者的接触面积,且不易分散,更有利于材料电化学性能的改善。目前,含碳类物质因优良的导电性成为良好的复合材料,如氧化石墨烯(GO)、碳纳米管

(CNT)、碳纳米纤维(CNF)等,对物质倍率性能的改善十分显著。

Jia 等<sup>[25]</sup>制备了  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{GO}$  复合材料,在 10C 放电倍率下有  $105 \text{ mAh/g}$  的放电比容量。GO 不仅提高了材料的电子传导性,而且缩短了锂离子的扩散距离,使复合电极具有优异的电化学性能。

Fang 等<sup>[26]</sup>采用了 CNT 作为复合材料。通过固相法合成了  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  颗粒,之后与多壁碳纳米管(MWCNT)进行混合并通过真空过滤得到  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{MWCNT}$  复合电极。电化学测试结果显示,CNT 含量为 30% (wt,质量分数) 时(CNT30)具有最佳倍率性能,在 20C 倍率下放电比容量为  $107.9 \text{ mAh/g}$ 。Wang 等<sup>[27]</sup>进一步设计改进将 CNT 与  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  中空微球复合,其中于  $850^\circ\text{C}$  下烧结得到的  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -850/CNT 在 20C 倍率下的放电比容量为  $121 \text{ mAh/g}$ ,显著高于其他样品。分析认为  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -850/CNT 优异的倍率性能可归因于中空球形结构以及 CNT 在表面的改性。CNT 的高导电性可改善迟钝的电子传输,减小电极极化。而中空多孔结构可促进电解质浸润,容纳更多的锂离子,提高材料的倍率性能。

此外,Fang 等<sup>[28]</sup>报道了  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{CNF}$  的复合电极。不使用任何其他导电添加剂、聚合物粘结剂或金属集电器,使电极的能量/功率密度得到极大提高。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  颗粒均匀分布在独立的 CNF 网络中,有利于材料与电解质的直接接触,促进电子的传输。经测试,以 0.5C 的常规倍率下循环 100 次, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{CNF}$  复合电极的容量保持率为 98.3%,在 20C 高倍率下, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{CNF}$  复合电极有  $99.3 \text{ mAh/g}$  的放电比容量。CNF 与传统的粘合剂(通常是绝缘的)相比具有良好的导电性,同时连续和多孔 CNF 网络除加速电子传输之外可促进电解质渗透,提升材料的电化学性能。

## 4 结语

循环稳定与大电流倍率性能是目前制约  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  应用的主要瓶颈。综述了几种改进  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  正极材料倍率性能的方法,通过形貌控制、体相掺杂和导电性包覆/复合等措施,可提升锂离子及电子的传输速度,改善锂离子电池的倍率性能,进而实现电池的快速充放电。在  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  实际应用中,还需研发出与之相匹配的高电压电解液,解决电解液在高电压下的分解问题,同

时进一步简化生产工艺,降低成本,才能最终实现  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  在锂离子电池方面的市场化应用。

### 参考文献

- [1] Xu J, Dou S, Liu H, et al. Cathode materials for next generation lithium ion batteries[J]. *Nano Energy*, 2013, 2(4): 439-442.
- [2] Riley L A, Lee S H, Gedvilas L, et al. Optimization of  $\text{MoO}_3$  nanoparticles as negative-electrode material in high-energy lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(2): 588-592.
- [3] Shaju K M, Bruce P G. Nano- $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  spinel: a high power electrode for Li-ion batteries[J]. *Dalton Trans*, 2008, 63(40): 5471-5475.
- [4] Hong S K, Mho S I, Yeo I H, et al. Structural and electrochemical characteristics of morphology-controlled  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4]$  cathodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 156: 29-37.
- [5] Zhu X, Li X, Zhu Y, et al. Porous  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  microspheres with different pore conditions: preparation and application as cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 261: 93-100.
- [6] Li S, Ma G, Guo B, et al. Kinetically controlled synthesis of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  micro- and nanostructured hollow spheres as high-rate cathode materials for lithium ion batteries[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(35): 9352-9361.
- [7] Li J, Wan L, Cao C. A high-rate and long cycling life cathode for rechargeable lithium-ion batteries: hollow  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  nano/micro hierarchical microspheres[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 191: 974-979.
- [8] Wang J, Lin W, Wu B, et al. Syntheses and electrochemical properties of the Na-doped  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 145: 245-253.
- [9] Xiao Z H, Cui Q Q, Li X L, et al. Ionothermal synthesis for Mg-doped  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  spinel with structural stability and high-rate performance[J]. *Ionics*, 2014, 21(5): 1261-1267.
- [10] Dong W S, 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[J]. *Electrochemistry Communications*, 2011, 13(11): 1213-1216.
- [11] Chae J S, Jo M R, Kim Y I, et al. Kinetic favorability of Ru-doped  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  for high-power lithium-ion batteries[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 21: 731-735.
- [12] Du G, Nuli Y, Yang J, et al. Fluorine-doped  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  for 5V cathode materials of lithium-ion battery[J]. *Materials Research Bulletin*, 2008, 43: 1607-1613.
- [13] Bakierska M, Świątosławski M, Gajewska M, et al. Enhancement of electrochemical performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel cathode material by synergetic substitution with Ni and S[J]. *Materials*, 2016, 9(5): 366.
- [14] Manthiram A, Chemelewski K, Lee E S. A perspective on the high-voltage  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  spinel cathode for lithium-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(4): 1339.
- [15] Sun P, Ma Y, Zhai T, Li H. High performance  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathode by Al-coating and  $\text{Al}^{3+}$ -doping through a physical vapor deposition method[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 191: 237-246.
- [16] Yoon W S, Chung K Y, Nam K W, et al. Characterization of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -coated  $\text{LiCoO}_2$  film electrode prepared by electrostatic spray deposition[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 163(1): 207-210.
- [17] Xia H, Tang S B, Lu L, et al. The influence of preparation conditions on electrochemical properties of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  thin film electrodes by PLD[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(8): 2822-2828.
- [18] Baggetto L, Unocic R R, Dudney N J, et al. Fabrication and characterization of  $\text{LiMnNiO}$  sputtered thin film high voltage cathodes for Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 211(3): 108-118.
- [19] Xu Y H, Zhao S X, Deng Y F, et al. Improved electrochemical performance of 5V spinel  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  microspheres by F-doping and  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  coating[J]. *Journal of Materials*, 2016, 2(3): 265-272.
- [20] Zhang Q, Jiang W, Zhou Z, et al. Enhanced electrochemical performance of  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ -coated  $\text{LiFePO}_4$  prepared by sol-gel method and microwave heating[J]. *Solid State Ionics*, 2012, 218(12): 31-34.
- [21] Adnan S B R S. Citrate sol-gel synthesised  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ : conductivity and dielectric behaviour[J]. *Material Research Innovations*, 2012, 16(4): 281-285.
- [22] Lin Y, Yang Y, Yu R, et al. Enhanced electrochemical performances of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  by surface modification with superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 259: 188-194.
- [23] Jin Y C, Lin C Y, Duh J G. Improving rate capability of high potential  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-x}$  cathode materials via increasing oxygen non-stoichiometries [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 69: 45-50.
- [24] Tang X, Jan S S, Qian Y, et al. Graphene wrapped ordered  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  nanorods as promising cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 11958.
- [25] Jia G, Jiao C, Xue W, et al. Improvement in electrochemical performance of calcined  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{GO}$ [J]. *Solid State Ionics*, 2016, 292: 15-21.
- [26] Fang X, Shen C, Ge M, et al. High-power lithium ion batteries based on flexible and light-weight cathode of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{carbon nanotube film}$ [J]. *Nano Energy*, 2015, 12: 43-51.
- [27] Wang L, Hu Z, Zhao K, et al. Hollow spherical  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  built from polyhedra with high-rate performance via carbon nanotube modification[J]. *Science China Materials*, 2016, 59(2): 95-103.
- [28] Fang Xing, Rong Jiepeng, Zhou Chongwu. Free-standing  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4/\text{carbon nanofiber network film}$  as lightweight and high-power cathode for lithium ion batteries article[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(5): 4876-4882.