

# 尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 中掺杂 Fe 的作用机理

刘国强, 李雪萍, 厉英

(东北大学, 辽宁 沈阳 110819)

**摘要:**利用湿化学法结合固相反应法制备了尖晶石  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  和掺杂 Fe 的  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$  材料, 从晶体结构、表面形貌、充放电曲线特点、倍率性能等方面比较了掺杂 Fe 以后对材料的影响, 并结合热重实验, 通过测试失重量, 进而分析了材料中的氧缺陷含量, 推导出掺杂 Fe 的作用机理: 尖晶石  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  材料中掺杂 Fe 元素, 能够使材料晶体中保持一定的氧缺陷, 从而使得材料含有一定量的  $\text{Mn}^{3+}$ , 提高了材料充放电倍率性能。

**关键词:** 锂离子电池; 尖晶石晶体; 正极材料; 铁掺杂; 充放电性能

中图分类号: Q646

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)07-1755-05

尖晶石  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  的理论容量约为  $148 \text{ mAh g}^{-1}$ , 工作电压约为  $4.7 \text{ V}$ , 是  $200 \text{ Wh kg}^{-1}$  级动力电池的重要候选正极材料之一。近年来该材料引起了锂离子电池领域的广泛关注。纯相尖晶石  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  材料存在倍率性能差等缺点, 向  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  中掺杂元素改进其性能是采用最多的一个方法。例如, X. Nie<sup>[1]</sup>等掺杂 Cr, 以  $2\text{Cr}^{3+}=\text{Ni}^{2+}+\text{Mn}^{4+}$  的方式取代 Ni 和 Mn, 得到  $\text{LiCr}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$  材料, 能够在  $20 \text{ C}$  倍率下进行充放电, 容量能够达到  $111.6 \text{ mAh g}^{-1}$ 。M. W. Jang<sup>[2]</sup>进行了掺杂 Co 的研究, 同样以  $2\text{Co}^{3+}=\text{Ni}^{2+}+\text{Mn}^{4+}$  的方式取代 Ni 和 Mn, 得到  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$  材料, 能够在  $20 \text{ C}$  倍率下进行充放电, 容量能够达到约  $110 \text{ mAh g}^{-1}$ 。H. L. Wang<sup>[3]</sup>研究了掺杂 Ru 部分取代 Ni, 制备了  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Ru}_{0.05}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  材料, 该材料在  $10 \text{ C}$  倍率下, 容量可以达到  $135 \text{ mAh g}^{-1}$ 。此外, 还有掺杂 Mg、Zn<sup>[4]</sup>、Al、Cu、Fe、Sm<sup>[5]</sup>、Ga、Nb<sup>[6]</sup>和 Ti<sup>[7]</sup>等元素。在以往的研究中, 主要强调 M-O(M 为掺杂元素)化学键键能大, 例如 Cr-O 键的键能为  $461 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 高于 Mn-O 键的键能  $402 \text{ kJ mol}^{-1}$  和 Ni-O 键的键能  $382 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 所以掺杂这些元素以后能够稳定材料的晶体结构, 进而提高材料充放电循环性能。

事实上,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  的性能与制备方法有很大关系, 在以前的工作中, 研究了不同的加热和冷却方式对材料结构和性能的影响作用, 以及反应中的溶剂添加剂对材料性能的影响机理。以往的研究表明, 在

制备  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  材料的过程中, 通过调整反应温度和降温速度, 能够使材料中含有适量的氧缺陷和  $\text{Mn}^{3+}$ , 改善材料的倍率能力。当采用退火工艺时, 材料中氧缺陷和  $\text{Mn}^{3+}$  的量都减少, 倍率能力下降。由于  $\text{Fe}^{3+}$  的离子半径为  $0.064 \text{ nm}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  的离子半径为  $0.053 \text{ nm}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  的离子半径为  $0.069 \text{ nm}$ , 以  $2\text{Fe}^{3+}=\text{Ni}^{2+}+\text{Mn}^{4+}$  方式进行取代, 引起的晶格变化较小。所以在前面研究的基础上, 本研究拟掺杂过渡金属 Fe, 研究掺杂元素改进材料性能的作用机理。

材料首次的充电容量对材料的性能影响很大, 以往的研究常常忽略这个问题, 使得很难客观地比较和评价这些材料性能的优势。为了更准确地评价材料的性能, 对材料中 Li 的含量进行了严格控制, 使首次充电容量接近理论容量  $148 \text{ mAh g}^{-1}$ 。本研究可为理解其他掺杂元素的作用机理提供参考。

## 1 实验

以  $\text{CH}_3\text{COOLi}$ 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  为反应物质, 按照化学计量比  $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Mn}=1.02:0.5:1.5$  称取上述反应物质, 溶解于去离子水中, 搅拌, 得到溶液 1。按照摩尔比金属离子  $(\text{Li}+\text{Ni}+\text{Mn})$ :柠檬酸=1:0.6 称取柠檬酸, 并且将它溶解于去离子水中, 得到溶液 2。将溶液 1 和溶液 2 混合、搅拌均匀, 然后在  $95 \text{ }^\circ\text{C}$  下将溶液中的水蒸发掉, 得到反应前驱物。将该反应前驱物放入空气炉中进行焙烧, 反应温度为  $910 \text{ }^\circ\text{C}$ , 时间为  $8 \text{ h}$ , 得到产物。按照同样

收稿日期: 2015-07-17

基金项目: 国家自然科学基金(51474057, 51574081); 辽宁省自然科学基金(2014020035)

作者简介: 刘国强, 男, 1966 年生, 博士, 副教授, 东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819, 电话: 024-83687731, E-mail: liuqq@smm.neu.edu.cn

的方法制备  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$  材料, 其中 Fe 盐采用  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。

产物的晶体结构采用 Philips X 射线衍射 (XRD) 仪分析, 采用铜靶, 波长为 0.154 nm, 扫描速度为  $4^\circ \text{min}^{-1}$ , 扫描范围为衍射角  $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$ 。产物的表面形貌采用 Hitachi 扫描电子显微镜进行分析。拉曼光谱采用 Renishaw 激光拉曼光谱仪, 光源波长为 442 nm。热重实验用 Perkin-Elmer TGA 7 热重分析仪进行, 通入空气。

将合成的正极材料与石墨、粘结剂 PVDF (溶解在 NMP, N-甲基吡咯烷酮) 按照质量比 0.85:0.10:0.05 混合均匀, 然后涂在铝箔上制成正极极片, 在干燥箱中  $100^\circ\text{C}$  下进行干燥, 然后冲成直径为 1.15 cm 的圆形极片, 用压力机压实。以金属 Li 为负极, Cellguard-2300 为隔膜, 1M  $\text{LiPF}_6$  溶解在 EMC (碳酸二甲酯)+EC (碳酸乙烯酯) (体积比 1:1) 为电解液, 在充有氩气的手套箱中组装成扣式电池。用 Land 电池测试仪进行恒流充放电性能测试, 电压范围为 3.5~4.9 V。

## 2 结果和讨论

### 2.1 晶体结构的比较

图 1 为  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  和  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$  的 XRD 图谱。可以看到 2 种材料的 XRD 图谱上没有岩盐相  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  的衍射峰, 表明岩盐相的含量低于 5%。与  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  相比,  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$  的衍射峰稍微向较小的衍射方向偏移, 但不明显。从离子半径的大小角度解释,  $\text{Fe}^{3+}$  的离子半径为 0.064 nm,  $\text{Mn}^{4+}$  的离子半径为 0.053 nm,  $\text{Ni}^{2+}$  的离子半径为 0.069 nm。当  $\text{Fe}^{3+}$  取代  $\text{Mn}^{4+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  时, 即  $2\text{Fe}^{3+} = \text{Mn}^{4+} + \text{Ni}^{2+}$ , 取代前后离子半径差别不大, 所引起的晶格常数变化较小, 从这个角度看, XRD 衍射峰的位置应该没有大的偏移, 与实验结果相符。

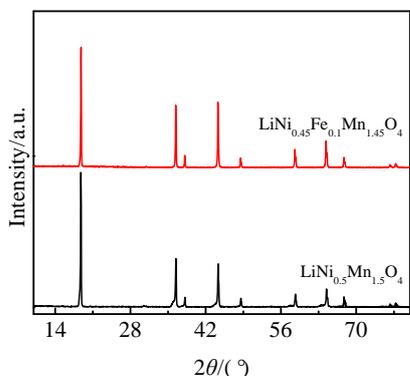


图 1  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  和  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$  的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  and  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$

### 2.2 表面形貌的比较

图 2 为  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  和  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$  的 SEM 形貌。从图中可以看到, 2 种材料都呈多面体形貌, 其中产物  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  的粒度大小不均匀, 为 1~4  $\mu\text{m}$ , 而且有一定程度的团聚; 而  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$  的颗粒大小差别较小, 团聚程度较轻。

### 2.3 拉曼光谱的比较

拉曼光谱是检测材料中离子有序排列程度的有效工具。材料  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  和  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$  表面的 Ni/Mn 有序排列程度通过拉曼光谱检测, 结果如图 3 所示。其中  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  材料在 217、238、396、487、582、601 和 629  $\text{cm}^{-1}$  处出现拉曼峰。629  $\text{cm}^{-1}$  处的峰是  $\text{Mn}(\text{Ni})\text{O}_6$  八面体中 Mn-O 伸缩振动的结果, 为  $A_{1g}$  模式; 396  $\text{cm}^{-1}$  和 487  $\text{cm}^{-1}$  处的峰为  $F_g$  模式, 对应  $\text{Ni}^{2+}\text{-O}$  键的伸缩振动。由于 217、238、582、601  $\text{cm}^{-1}$  处拉曼峰的出现, 指示为 Ni/Mn 有序排列<sup>[8]</sup>。对于  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$  材料, 缺少 217、238 和 601  $\text{cm}^{-1}$  处的拉曼峰。因此为 Ni/Mn 无序排列。

### 2.4 充放电曲线特点

图 4 为材料  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  和  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$  在 0.2、0.5、1 和 10 C 条件下的充放电曲线。对于  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  材料, 首次在 0.2 C 倍率下的放电容量为 119.2  $\text{mAh g}^{-1}$ , 充放电库仑效率为 78.4%, 第 2 次为 121.5  $\text{mAh g}^{-1}$ ; 然后在 0.5 C 倍率下的放电容量为 115.5  $\text{mAh g}^{-1}$ , 1 C 倍率下为 107.6  $\text{mAh g}^{-1}$ , 10 C 倍率下为 50.6  $\text{mAh g}^{-1}$ 。对于  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$  材料,

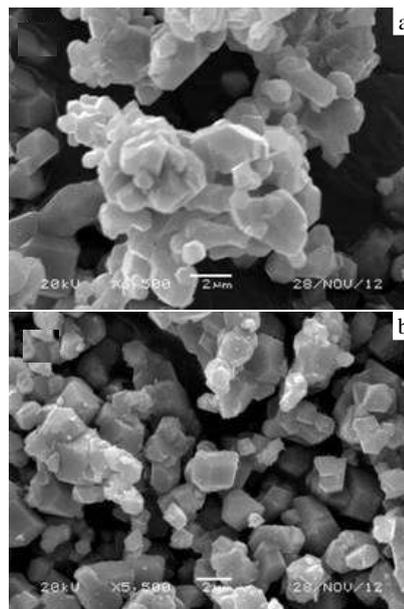


图 2  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  和  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$  的 SEM 形貌

Fig.2 SEM images of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (a) and  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$  (b)

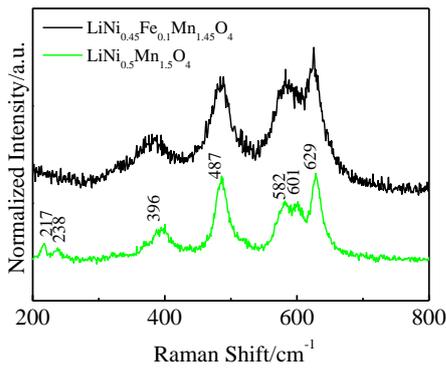


图 3  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  和  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$  的拉曼光谱

Fig.3 Raman spectra of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  and  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$

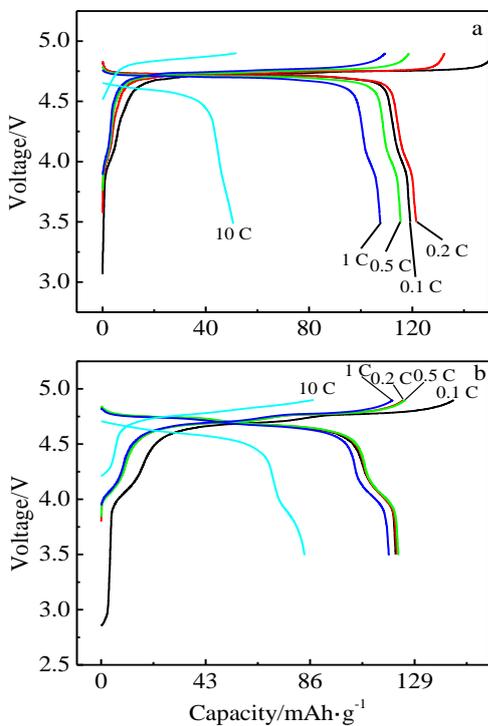


图 4  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  和  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$  的充放电曲线

Fig.4 Charge-discharge curves of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (a) and  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$  (b)

首次在 0.2 C 倍率下的放电容量为  $121.2 \text{ mAh g}^{-1}$ ，充放电效率为 83.4%，第 2 次为  $121.7 \text{ mAh g}^{-1}$ ；然后在 0.5 C 倍率下的放电容量为  $122.3 \text{ mAh g}^{-1}$ ，1 C 倍率下为  $118.5 \text{ mAh g}^{-1}$ ，10 C 倍率下为  $83.7 \text{ mAh g}^{-1}$ 。这里的首次充电容量接近材料的理论比容量  $148 \text{ mAh g}^{-1}$ ，所以放电容量能够比较可靠的反映材料的性能。由实验结果还可以知道，掺杂 Fe 元素，有利于材料进行嵌入/脱嵌 Li 的反应。如果将 3.5~4.4 V 区间定义为 4 V 电位区间，则  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  在 4 V 电位区间的容量为  $7.4 \text{ mAh g}^{-1}$ ， $\text{LiNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$  材料在 4 V 电位区间

的容量为  $14.6 \text{ mAh g}^{-1}$ 。根据法拉第定律可以计算出  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  和  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$  中  $\text{Mn}^{3+}$  的含量分别为 0.05 和 0.1。

图 5 为对材料  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  和  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$  的充放电曲线做的差分计时电位曲线。从 3.75~4.25 V 电位区间的氧化/还原峰可以看到， $\text{LiNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$  材料在该区间的氧化/还原峰较强，由于这个区间是  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  的反应区间，表明  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$  材料有较多的  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  转变。

图 6 为材料  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  和  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$  的热重曲线。热重实验是从室温开始，以  $10 \text{ }^\circ\text{C/s}$  的升温速度升温至  $910 \text{ }^\circ\text{C}$ ，再以同样的速度降温至  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  以下。从图中可以看到对于  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  材料，最后得到约 0.73% 的增重；而对于  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$  材料，最后增重为 2.4%。增重的原因有 2 个，1 个是岩盐相的长大，另 1 个是材料中已有氧缺陷与  $\text{O}_2$  的复合<sup>[9]</sup>，如下面方程式所示：



当温度升高至  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  以上时，材料产生了岩盐相，同时发生失氧反应。当温度升高至  $910 \text{ }^\circ\text{C}$ ，再降至  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  时，失氧反应可逆进行。但是岩盐相会长大，导致温度降至室温时，发生增重现象。另外，材料中也有可能已存在一定量的氧缺陷，当在氧气气氛下，从  $910 \text{ }^\circ\text{C}$  降至室温的过程中，环境中的氧气与材料中的氧缺陷空位复合，也是增重的一个原因。

结合材料充放电曲线 4 V 平台的容量大小可知，掺 Fe 材料  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$  中有较多的  $\text{Mn}^{3+}$ ，即有较多的氧缺陷。 $\text{Mn}^{3+}$  的离子半径较大，本应该使晶格常数增大，但是由于存在氧缺陷，使晶格常数减小，它们的综合作用使得材料的晶格常数变化不大，与实验结果吻合。

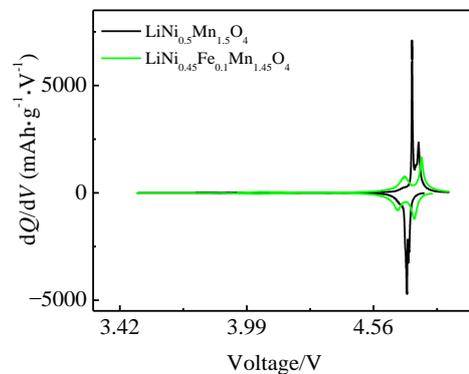


图 5  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  和  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$  的差分计时电位曲线

Fig.5 Difference chronopotentiograms of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  and  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$

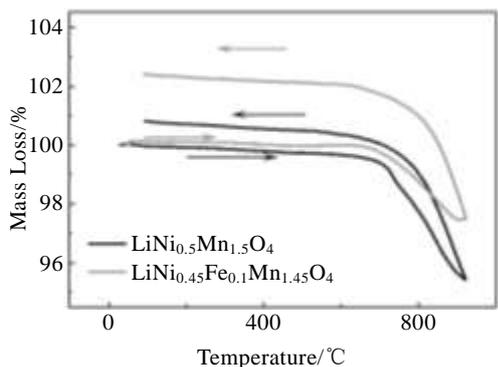


图 6 材料  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  和  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$  的 TGA 曲线  
Fig.6 TAG curves of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  and  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$

图 7 为材料  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  和  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$  在 1 C 倍率下的循环性能。可以看到，经过 100 次循环以后，掺 Fe 的材料的容量保持率为 95.4%，而  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  材料的容量保持率为 88.8%。从这个结

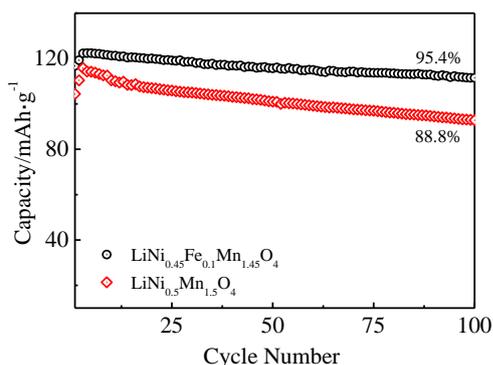


图 7 材料  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  和  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$  在 1 C 倍率下的循环性能  
Fig.7 Cycling performance of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  and  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$  at 1 C

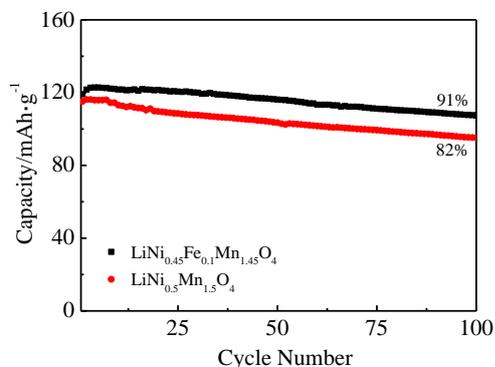


图 8 材料  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  和  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$  在 55 °C 下的循环性能  
Fig.8 Cycling performance of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  and  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$  at 55 °C

果可知，对于经过退火处理的  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  材料，由于它含有较少的  $\text{Mn}^{3+}$ ，不利于 Li 离子在晶体中传输，倍率性能较差。而掺入 Fe 以后，即使使用了退火工艺，材料  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$  中仍然含有氧缺陷，因而含有较多的  $\text{Mn}^{3+}$ ，使得其具有较好的倍率性能，所以在 1 C 倍率充放电的条件下，也能展示较好循环性能。

图 8 为材料  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  和  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$  在 55 °C 的循环性能。温度升高，容量开始有所增加，但是衰减较快， $\text{LiNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$  循环 100 次以后容量保持率为 91%， $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  为 82%。

### 3 结 论

1) 采用液相和固相结合的方法制备了尖晶石材料  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  和掺 Fe 材料  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$ ，利用 XRD、SEM、Raman 光谱、氧缺陷和充放电曲线特征等揭示了掺杂 Fe 的作用机理。

2) 掺杂 Fe 对晶格常数没有明显的影响，但是影响了 Ni/Mn 的有序排列程度。掺杂 Fe 能够增加材料中的氧缺陷，同时使材料中的  $\text{Mn}^{3+}$  含量提高，有利于改进材料的倍率性能。

3) 掺杂 Fe 使材料呈现更明显的多边形形貌。在 1 C (充电/1 C (放电) 条件下，掺 Fe 材料经过 100 次循环以后，容量保持率达到 95.4%。

### 参考文献 References

[1] Nie X, Zhong B H, Chen M Z. *Electrochim Acta*[J], 2013, 97: 184  
 [2] Jang M W, Jung H G, Scrosati B *et al. J Power Sources*[J], 2012, 220: 354  
 [3] Wang H L, Tan T A, Yang P *et al. J Phys Chem C*[J], 2011, 115: 6102  
 [4] Yang Z, Jiang Y, Kim J H *et al. Electrochim Acta*[J], 2014, 117: 76  
 [5] Mo M Y, Hui H S, Hong X T *et al. Appl Surf Sci*[J], 2014, 290: 412  
 [6] Yi T F, Xie Y, Zhu Y R *et al. J Power Sources*[J], 2012, 211: 59  
 [7] Noguchi T, Yamazaki I, Numata T *et al. J Power Sources*[J], 2007, 174: 359  
 [8] Amdouni N, Zaghib K, Gendron F *et al. Ionics*[J], 2006, 12: 117  
 [9] Song J, Shin D W, Lu Y H *et al. Chem Mater*[J], 2012, 24: 3101

## Affecting Mechanism of Fe Doping in Spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

Liu Guoqiang, Li Xueping, Li Ying

(Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**Abstract:** Spinel  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  and Fe-doped  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$  were synthesized by a wet chemical method combined with a solid state reaction process. Spinel  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  and  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_4$  were compared from the aspects of crystal structure, surface morphology, charge-discharge characteristics and rate capability. The mechanism of Fe doping was deduced based on the measured oxygen deficiency amount from the TGA experiment. It is that the doped Fe can maintain some oxygen deficiency, and thus spinel  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  contains some  $\text{Mn}^{3+}$  to improve the rate capability.

**Key words:** lithium ion batteries; spinel  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ; cathode materials; Fe doping; charge-discharge characteristics

---

Corresponding author: Li Ying, Ph. D., Professor, School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, P. R. China, Tel: 0086-24-83687731, E-mail: liying@mail.neu.edu.cn