

# Fe 掺杂对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料的改进

曾存勇 张海朗\*

(江南大学化学与材料工学院,无锡 214122)

**摘 要** 通过溶胶-凝胶法合成了高电压  $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) 尖晶石锂离子电池正极材料。采用 X 射线衍射仪(XRD)和恒电流充放电测试来研究样品的结构和电化学性质。结果表明,在  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  样品中掺 Fe 可以提高样品的结构稳定性,从而改善其循环性能。电化学测试结果表明, $\text{LiNi}_{0.35}\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_4$  具有最佳循环稳定性,并且在 0.2C 倍率下,初始放电比容量达 136.8mAh/g,循环 50 次后容量保持率为 98.7%。

**关键词** 锂离子电池,溶胶-凝胶法,正极材料, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ,Fe 掺杂

## Influence of Fe doping on improving property of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ anode material

Zeng Cunyong Zhang Hailang

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122)

**Abstract**  $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) spinels anode materials for Li-ion battery were synthesized by a sol-gel method. Their structures and electrochemical properties were studied by X-ray powder diffraction(XRD) and galvanostatic charge-discharge testing. The results shown that the introduction of Fe in the  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  samples can improve the structural stability, thereby improving their cycling performance. The electrochemical testing results demonstrated that  $\text{LiNi}_{0.35}\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_4$  material had the best cycling stability and its initial discharge capacity was 136.8mAh/g at 0.2C rate with a capacity retention of 98.7% after 50 cycles.

**Key words** Li-ion battery, sol-gel method, anode material,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_4$ , Fe doping

锂离子电池广泛应用于插电式混合动力车辆(PHEV)和电动车辆(EV)领域,因此,提高锂离子电池的能量密度和安全性对电动汽车商业化有着关键性作用<sup>[1]</sup>。锂离子电池性能的优劣主要取决于电极活性材料特别是正极材料<sup>[2]</sup>的电化学性能。为了得到电化学性能优异的正极材料,许多研究者正在努力研究开发具有新结构材料的正极材料<sup>[3]</sup>,其中高压尖晶石  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  材料是下一代锂离子电池极具吸引力的正极材料<sup>[4]</sup>。高电压尖晶石  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  正极材料 650Wh/kg 的高能量密度和 4.7V 的高工作电位,远远优于  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiFePO}_4$  或  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  等常见正极材料<sup>[5-9]</sup>。而且, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  比使用钴的材料更经济,毒性更低<sup>[10]</sup>。

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  表现出 4.7V 左右的高电位是由  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$  氧化还原引起的,而 4.0V 的低电位来自

$\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  氧化还原对。对于理想的  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  组成,Mn 的氧化态应固定为 +4,在充放电过程中仅产生  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$  氧化还原对<sup>[11]</sup>。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  的尖晶石结构具有两种不同的多晶型物,一种是有序结构( $\text{P4}_332$ ),其中 Mn 和 Ni 离子占据不同的晶格位置(分别为 12d 和 4a);另一种是无序结构( $\text{Fd-3m}$ ),其中过渡金属离子随机分布在 16d 位点<sup>[12-14]</sup>。

然而, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  的商业化受到许多尚未解决的性能问题的阻碍,主要是由于材料与电解质的副反应,导致循环寿命较低<sup>[15]</sup>。研究发现, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  的循环容量衰减主要是由于材料中 Mn 离子在电解质界面处发生表面溶解,使材料的结构发生改变,造成材料的晶格被破坏,导致容量衰减<sup>[16]</sup>。一般通过掺杂和包覆对其改性,改善材料的电化学性能。Yang 等<sup>[16]</sup> 通过溶胶-凝胶法合成

作者简介:曾存勇(1992-),男,硕士研究生,主要从事锂离子电池正极材料  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  的制备及改性研究。

联系人:张海朗(1964-),男,教授,博士,主要从事锂离子电池研究。

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{4x}\text{Mn}_{1.5-3x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.03$ ), 实验发现, 当  $x = 0.02$  时, 在 2C 的倍率下放电比容量达到 110 mAh/g; 在 1C 的倍率下, 经过循环 100 次后, 放电比容量保持率高达 99.9%, 其优越的电化学性能得到充分的展现。Aklalouch 等<sup>[17]</sup>通过蔗糖辅助燃烧法合成  $\text{LiCr}_{2Y}\text{Ni}_{0.5-Y}\text{Mn}_{1.5-Y}\text{O}_4$  ( $0 < Y \leq 0.2$ ), 结果显示, 当  $Y \leq 0.15$  时, 在 55℃ 的测试温度下材料具有优良的高温循环性能。

本实验利用低价的 Fe 为掺杂元素, 通过溶胶-凝胶法制备尖晶石结构的  $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) 正极材料, 利用 X 射线衍射仪和电池测试系统等检测手段分析材料的电化学性能, 从而找出电化学性能最优时的 Fe 取代量。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

柠檬酸、醋酸锂、醋酸镍、硝酸铁和醋酸锰均为分析纯, 来自国药集团化学试剂有限公司; 氨水 (AR), 宜兴试剂厂。

X 射线衍射仪分析仪 (XRD, Advanced D8 型), 德国 Bruker 公司; 马弗炉 (SKX-23-12 型), 沈阳节能仪器厂; 烘箱 (SHY-18-01 型), 上海精宏仪器公司; 电池测试仪 (CT2001A 型), 武汉蓝电公司。

### 1.2 材料的制备

按化学计量比  $n(\text{Li}):n(\text{Ni}):n(\text{Fe}):n(\text{Mn})$ :  
 $n(\text{柠檬酸}) = 1.03:(0.5-x):0.15:x$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ):2, 称取  $\text{LiAC} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ni}(\text{AC})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Mn}(\text{AC})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和柠檬酸分别溶于去离子水中, 依次加入大烧杯中, 柠檬酸最后加入; 然后加入氨水将 pH 调为 7.00, 将溶液转移到 80℃ 水浴中加热搅拌得到凝胶; 将凝胶转移至坩埚内, 在 120℃ 的烘箱内烘干 12h; 将坩埚移至马弗炉中, 在 600℃ 下煅烧 8h; 冷却至室温后, 将材料研磨, 然后移至马弗炉中在 800℃ 下煅烧 12h, 得到最终产品  $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_x\text{O}_4$ 。

### 1.3 表征与分析

采用德国 Bruker 公司生产的 Advanced D8 型 X 射线衍射仪分析材料的晶格参数, 测试以 Cu K $\alpha$  作辐射源 ( $\lambda = 0.15418$ ), 管电压和管电流依次为 40kV、40mA, 扫描速率用 4°/min, 扫描范围为  $2\theta = 10 \sim 90^\circ$ 。

把材料组装成纽扣电池, 然后测试样品的电化学性能。纽扣电池正极片按  $m(\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_x\text{O}_4)$ :

$m(\text{乙炔黑}):m(\text{PVDF}) = 0.8:0.12:0.08$  的质量比混合, 研磨后加入 3.5 倍的 N-甲基吡咯酮, 研磨制成料浆, 将料浆均匀涂抹在铝膜上; 将制好的电极片在 80℃ 真空干燥箱烘 24h, 然后制成直径为 14mm 的圆片, 作为正极极片; 用锂片作负极, 聚丙烯多孔膜作隔膜, 1mol/L  $\text{LiPF}_6/(\text{EC} + \text{DMC} + \text{EMC})$  作为电解液, 在充满氩气的手套箱中组装成出 2032 纽扣电池。采用武汉金诺电子有限公司生产的 LANHE 电池测试系统测试纽扣电池的充放电曲线, 测试温度为室温, 采用恒电流方式, 电压区间设置为 3.5~5.1V。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相分析

图 1 为  $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) 样品的 XRD 谱图。从图中可以观察到, 所有样品的 XRD 图形与标准 (PDF # 80-2162) 谱图相似, 都显示出尖晶石  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  材料明显的衍射峰, 而且都属于无序 Fd-3m 空间群, 说明 Fe 掺杂不会改变材料的晶格结构。并且随着 Fe 掺杂量的增多没有观察到衍射峰的明显位移, 说明 Fe 掺杂没有使  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  材料产生杂质相。因为没有杂质的产生, 所以材料与电解液发生副反应的可能性偏低, 可以提高材料的循环稳定性<sup>[18]</sup>。同时, Fe 掺杂的材料仍然能够保持完整的尖晶石结构和较高的结晶度。

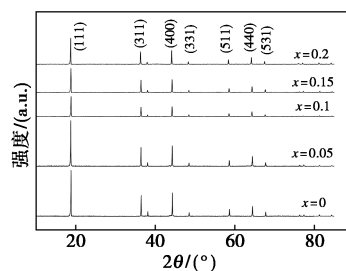


图 1  $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) 样品的 XRD 谱图

表 1 为 jade 计算  $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_x\text{O}_4$  材料的晶胞参数和晶胞体积。由表可知, 随着 Fe 掺杂量的增加, 材料的晶胞参数和晶胞体积越来越小, 可能是因为  $\text{Fe}^{3+}$  的离子半径 (0.055nm) 比  $\text{Ni}^{2+}$  的离子半径 (0.069nm) 小, 从而使材料的晶胞参数变小。而材料的颗粒尺寸越小, 材料与电解液的接触面积越大, 从而使材料的 Li 离子的传递速率增加, 使材料的导电率增加<sup>[19]</sup>。

表 1 样品  $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) 的晶胞参数

| 材料                                                            | $a/b/c/\text{nm}$ | $V/\text{nm}^3$ |
|---------------------------------------------------------------|-------------------|-----------------|
| $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$                  | 0.8187            | 0.5487          |
| $\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$ | 0.8175            | 0.5463          |
| $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$   | 0.8174            | 0.5461          |
| $\text{LiNi}_{0.35}\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_4$ | 0.8162            | 0.5437          |
| $\text{LiNi}_{0.3}\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_4$   | 0.8161            | 0.5434          |

## 2.2 电化学性能测试

图 2 是用溶胶-凝胶法制备的材料在 3.5~5.1V、0.2C 倍率下的首次充放电曲线。由图可见,材料在 4.7V 左右存在两个连续的充放电平台,依次对应着  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$  和  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  的氧化还原对;在 4.1V 左右存在两个分开的低电压充放电平台,表明  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  氧化还原对的存在<sup>[18,20]</sup>。 $\text{Mn}^{3+}$  的活性比  $\text{Mn}^{4+}$  更高,适量的  $\text{Mn}^{3+}$  可以提高材料的放电比容量,而 Fe 掺杂可以抑制  $\text{Mn}^{3+}$  的氧化。由图还可以看出,  $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_x\text{O}_4$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) 的首次放电比容量依次为 127.0、128.3、132.1、136.8 和 134.7mAh/g,说明 Fe 掺杂可以提高材料的首次放电比容量;当  $x = 0.15$  时,材料的放电比容量出现最大值(136.8mAh/g),可能是随着 Fe 掺杂量的增加,材料颗粒尺寸减小,材料与电解液的接触面积增大, Li 离子的传递速率增加,从而使材料的首次放电容量增大。但随着颗粒尺寸的减小,副反应也会随之增多,首次放电容量减小,所以  $x = 0.2$  时,材料的放电比容量呈减小趋势,为 134.7mAh/g。

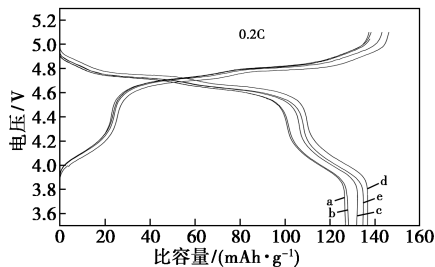


图 2 0.2C 倍率下样品  $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_x\text{O}_4$  的首次充放电曲线

(a:  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ; b:  $\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$ ;  
c:  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$ ; d:  $\text{LiNi}_{0.35}\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_4$ ;  
e:  $\text{LiNi}_{0.3}\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_4$ )

不同 Fe 含量的正极材料  $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_x\text{O}_4$  在 0.2C 倍率下前 50 次的循环性能图见图 3。

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  的理论放电比容量为 146.7mAh/g,但在充放电中并没有达到这一理论值。为了更好地理解充放电过程中容量的变化,假设  $\text{Ni}^{2+}$  取代化合物中的  $\text{Mn}^{3+}$ ,则分子式为  $\text{Li}^+\text{Ni}^{2+x}\text{Mn}_{1-2x}^{3+}\text{Mn}_{1+2x}^{4+}\text{O}_4^{2-}$ ;在理论情况下,可以得到不含  $\text{Mn}^{3+}$  的  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。然而实际合成中,由于在高温加工过程中形成二次相和存在氧缺陷,导致  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  中会存在少量的  $\text{Mn}^{3+}$ <sup>[21]</sup>。在测试结果中,未掺杂的材料  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  首次放电比容量为 127mAh/g,50 次循环后容量保持率为 93.8%。另一方面,在 Fe ( $x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ ) 掺杂  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  的情况下,材料的首次放电比容量依次为 128.3、132.1、136.8 和 134.7mAh/g,容量保持率分别为 97.7%、98.0%、98.7% 和 97.6%。说明 Fe 掺杂可以显著提高材料的循环稳定性,并且当  $x = 0.15$  时,即  $\text{LiNi}_{0.35}\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_4$  存在最高的放电比容量和容量保持率。未掺杂和掺杂材料之间在容量保持率上存在明显的差异,可能是因为 Fe 和氧原子具有较高的化学亲和力,掺杂 Fe 离子进入晶格对尖晶石框架结构起到稳定作用,有利于材料中 Li 离子的可逆传输,起到稳定可逆锂源的作用,从而减小容量衰减,使材料的循环稳定性提升;同时,Fe 掺杂对材料的电子和离子导电性有所提升,所以材料展现出优异的电化学性能。

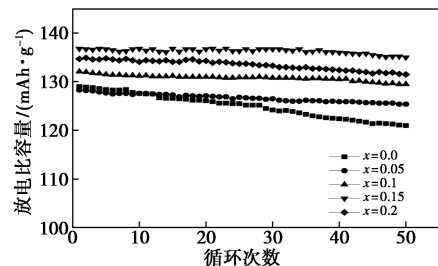


图 3 0.2C 倍率下样品  $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_x\text{O}_4$  的循环性能曲线

## 3 结论

采用溶胶-凝胶法制备了 Fe 掺杂  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  尖晶石材料,采用 XRD 和电化学测试等分析手段研究其电化学性能。可以得出以下结论:(1)通过 XRD 分析得出,不同 Fe 掺杂量的材料均具有 Fd-3m 空间群,说明 Fe 掺杂不会改变材料的空间结构;(2)Fe 掺杂可以稳定材料的晶格结构,保留适量  $\text{Mn}^{3+}$  的存在,从而使材料具有更好的导电性能;(3)Fe 掺杂可以减小材料的颗粒尺寸,提高材料与

电解液的接触面积,从而提高 Li 离子的传递速率;  
(4)  $\text{LiNi}_{0.35}\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_4$  材料表现出最佳的电化学性能,在 0.2C 下,50 次循环后,容量保持率可达 98.7%。

### 参考文献

- [1] Wen W C, Wang X Y, Chen S H, et al. Design and preparation of spherical high voltage  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  with anovel concentration gradient shell for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 281: 85-93.
- [2] Derrien G, Hassoun J, Panero S. Nanostructured Sn-C composite as an advanced anode material in high-performance lithium-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(17): 2336-2340.
- [3] Recham N, Chotard J, Dupont L. A 3.6V lithium-based fluorosulphate insertion positive electrode for lithium-ion batteries[J]. *Nature Materials*, 2010, 9(1): 68-74.
- [4] Zhu C Y, Han C G, Tomohiro Akiyama. Controlled synthesis of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathode materials with superior electrochemical performance through urea-based solution combustion synthesis[J]. *The Royal Society of Chemistry*, 2015, 5(62): 49831-49837.
- [5] Liu J, Manthiram A. Understanding the improvement in the electrochemical properties of surface modified 5V  $\text{LiMn}_{1.42}\text{Ni}_{0.42}\text{Co}_{0.16}\text{O}_4$  spinel cathodes in lithium-ion cells[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(8): 1695-1707.
- [6] Sharifi-Asl S, Soto FA, Nie A, et al. Facet-dependent thermal instability in  $\text{LiCoO}_2$ [J]. *Nano Lett*, 2017, 17: 2165-2171.
- [7] Zahilia Cabán Huertas, Omar Ayyad, Deepak P. Dubal Pedro Gómez-Romero. Aqueous synthesis of  $\text{LiFePO}_4$  with fractal granularity[J]. *Cientific Reports*, 2016, 6: 27024-27033.
- [8] Wang J, Yu Y Y, Li B et al. Thermal synergy effect between  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  enhances the safety of blended cathode for lithium ion batteries[J]. *Appl Mater*, 2016, 8: 20147-20156.
- [9] Risthaus T, Wang J, Alex Friesen et al. Synthesis of spinel  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  with secondary plate morphology as cathode material for lithium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 293: 137-142.
- [10] Eunseok L, Kristin A. Revealing the coupled cation interactions behind the electrochemical profile of  $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  [J]. *Persson Energy Environ Sci*, 2012, 5: 6047-6051.
- [11] Kim J H, Myung S T, Yoon C S, et al. Comparative study of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_{4-\delta}$  and  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathodes having two crystallographic structures Fd-3m and  $\text{P4}_332$ [J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16: 906-914.
- [12] Liu H, Wang J, Zhang X, et al. Morphological evolution of high-voltage spinel  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathode materials for lithium-ion batteries: the critical effects of surface orientations and particle size[J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8: 4661-4675.
- [13] Muharrem Kunduraci, Glenn G. Amatucci. Effect of oxygen non-stoichiometry and temperature on cation ordering in  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$  ( $0.50 \geq x \geq 0.36$ ) spinels[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 165(1): 359-367.
- [14] Wen W Ch, Yang X K, Wang X Y, et al. Improved electrochemical performance of the spherical  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  particles modified by nano- $\text{Y}_2\text{O}_3$ [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2015, 19(4): 1235-1246.
- [15] Jang M W, Jung H G, Scrosat I B, et al. Improved co-substituted,  $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{Mn}_{1.5-x}\text{O}_4$  lithium ion battery cathode materials[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 220(4): 354-359.
- [16] Yang Y, Li Sh, Zhang Q, et al. Spherical agglomeration of octahedral  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{4x}\text{Mn}_{1.5-3x}\text{O}$  cathode material prepared via a continuous co-precipitation method for 5V lithium ion batteries [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 56(1): 175-182.
- [17] Aklalouch M, Amarilla J M, Rojas R M, et al. Chromium doping as a new approach to improve the cycling performance at high temperature of 5V  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -based positive electrode[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 185: 501-511.
- [18] Cui X L, Shi X M, Li G X, et al. Electrochemical performance of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  doped with La and its compatibility with new electrolyte system[J]. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2014, 50(4): 363-369.
- [19] Mukerjee S, Yang X Q, Sun X, et al. In situ synchrotron X-ray studies on copper-nickel 5V Mn oxide spinel cathodes for Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49: 3373-3382.
- [20] Xia H, Tang S B, Lua 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]. *Ceder Electrochimica Acta*, 2007, 52: 2822-2828.
- [21] Park S B, Eom W S, Cho W I, et al. Electrochemical properties of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  cathode after Cr doping[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 159: 679-684.

收稿日期: 2018-04-24