

LiNi_{0.49}Mn_{1.49}Y_{0.02}O₄的合成及其电化学性能研究

张先文, 章正熙*, 杨立*, 房少华, 屈龙

(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

摘要: 应用柠檬酸辅助溶胶-凝胶法, 合成了 Y³⁺ 掺杂的尖晶石 LiNi_{0.49}Mn_{1.49}Y_{0.02}O₄ 材料. XRD、循环伏安、恒流充放电和交流阻抗测试结果表明, Y³⁺ 的掺杂能提高 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 的倍率和循环性能. 在电压区间 3.5 ~ 4.9 V, 1C 倍率下, 其初始放电比容量为 114.9 mAh · g⁻¹, 100 次循环后放电比容量仍可达 113.0 mAh · g⁻¹, 容量保持率为 98.3%. 掺杂 Y³⁺ 能减小材料界面阻抗.

关键词: 锂离子电池; LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄; Y 掺杂

中图分类号: TM912.9

文献标识码: A

锂离子二次电池自 1990 年问世以来获得迅速发展, 已在移动通讯、电子及笔记本电脑等领域得到了广泛的应用. 随着锂离子电池应用领域的扩大, 例如电动车用动力型锂离子电池, 推动了锂离子电池向高能量密度、高输出功率、长寿命的方向发展. 正极材料是锂离子二次电池的关键部分, 其性能极大地影响着锂离子电池的整体性能. 目前锂离子电池所用的正极材料如 LiCoO₂、LiNiO₂ 以及 LiFePO₄ 的放电平台都低于 4 V, 电池性能必然会受到限制^[1]. 在现有的正极材料中, 尖晶石型 LiMn₂O₄ 因其具有 4 V 电压平台、价格低廉、无污染、安全性能好及高能量密度等优点, 成为目前锂离子电池正极材料研究的热点之一^[2]. 然而, LiMn₂O₄ 在高温和高倍率下循环性能差, 限制了这一材料的应用和推广. 为解决这一问题, 人们借助过渡金属阳离子掺杂, 制备具有尖晶石结构的 LiM_xMn_{2-x}O₄ (M = Co, Cr, Ni, Fe, Cu, etc.)^[3-7]. 掺杂后 LiMn₂O₄ 在 4.5 V 以上存在一个高电压平台, 且有很好的稳定性. 其中研究最多的是 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 材料, 它存在 Ni²⁺/Ni⁴⁺ 的氧化还原, 在 4.7 V 附近出现高电压平台, 而其它的 LiM_xMn_{2-x}O₄ (M = Cr, Cu, Fe, Co) 在 4 V 和 5 V 附近有 2 个平台^[8-10].

由于高温下易形成 Li_xNi_{1-x}O 或者 NiO 杂质, 很难合成纯 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 材料, 结构中仍然会有

Mn³⁺ 的存在, 很难使 4 V 电压平台消失, 从而导致高倍率下材料结构不稳定, 容量衰减^[11]. 有研究人员采用掺杂的方法, 用其它金属离子取代材料中 Ni 或者同时取代 Ni、Mn, 制备 LiNi_{0.5-x}Mn_{1.5-y}M_{x+y}O₄^[12-17], 效果良好.

Y 为稀土元素, 将其掺杂在 Li(Ni, Co)O₂^[18]、LiMn₂O₄^[19-20] 和 LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O₂^[21] 中, 有助于 Li⁺ 在充放电过程中脱嵌, 提高材料电导率、倍率性能和循环性能. 但有关 Y³⁺ 掺杂在 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 的相关研究还未见报道. 本文采用柠檬酸辅助溶胶-凝胶法, 合成 Y³⁺ 掺杂的 LiNi_{0.49}Mn_{1.49}Y_{0.02}O₄ 材料, 并初步研究该材料的结构和电化学性能.

1 实验

1.1 LiNi_{0.49}Mn_{1.49}Y_{0.02}O₄ 材料制备

柠檬酸辅助溶胶-凝胶法: 按化学计量比准确称取 Li(CH₃COO) · 2H₂O、Ni(CH₃COO)₂ · 4H₂O、Mn(CH₃COO)₂ · 4H₂O、Y(NO₃)₃ · 6H₂O 和一定量的柠檬酸(与金属离子总量成等物质的量配比). 加入适量的水, 混合均匀, 在 50 °C 下, 缓慢滴加氨水, 调节溶液的 pH = 7. 继续搅拌 4 h, 然后升温至 80 °C, 搅拌至形成凝胶. 将所得凝胶转移到烘箱中, 100 °C 下干燥 24 h. 烘干的样品经磨碎后, 放入马弗炉中 450 °C 下预处理 5 h; 然后在管式炉中 850 °C 下(空气中)处理

16 h, 即得 LiNi_{0.49}Mn_{1.49}Y_{0.02}O₄ 样品. 以未掺杂的 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 材料作对比, 合成方法同上.

1.2 电极制备及模拟电池组装

将正极活性物质、乙炔黑、聚偏氟乙烯溶液按质量比 80:10:10 混合均匀, 涂覆于铝箔上, 110 ℃ 真空干燥 10 h, 制成电极片. 在充满氩气的手套箱中, 以 1 mol · L⁻¹ LiPF₆/EC: DMC (体积比为 1:1) 作电解液, 金属锂片为负极, Whatman GA/F 玻璃微纤维为隔膜, 组装成 CR2016 扣式电池.

1.3 材料表征和电化学性能测试

使用日本 Rigaku X 射线衍射仪作样品的物相分析, 测试条件为: Cu K_α 辐射, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描速率 6° · min⁻¹, 扫描范围 10° ~ 80°; 使用电化学工作站 CHI604B (上海辰华) 测试模拟电池的循环伏安、电化学阻抗, 扫描速率为 0.1 mV · s⁻¹, 电压区间 3.5 ~ 4.9 V, 交流阻抗测试频率区间 0.01 ~ 100 kHz. 充放电循环测试使用武汉 LAND 测试系统, 电压区间 3.5 ~ 4.9 V, 室温 (25 ± 2 ℃), 设定 1C = 150 mAh · g⁻¹.

2 结果与讨论

2.1 材料结构形貌表征

图 1 为 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 和 LiNi_{0.49}Mn_{1.49}Y_{0.02}O₄ 的 XRD 衍射图谱. 可以看出 2 个样品的衍射谱与标准谱峰的位置一致, 属立方晶系、尖晶石结构. 在 30° 左右有 2 个小的衍射峰, 可能是由于形成 Y₂O₃ 杂质所致^[21]. 2 种化合物均有尖锐的衍射峰, 表明其结晶度较好, 掺杂少量的 Y 不会改变材料的晶型. 样品 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 和 LiNi_{0.49}Mn_{1.49}Y_{0.02}O₄ 的晶胞参数分别为 0.816 24 nm 和 0.816 05 nm, 表明掺杂 Y 对材料晶胞参数影响不大.

2.2 循环伏安测试

图 2 是样品 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 和 LiNi_{0.49}Mn_{1.49}Y_{0.02}O₄ 的循环伏安曲线, 扫描电位区间 3.5 ~ 4.9 V, 扫描速率 0.1 mV · s⁻¹. 如图, 2 种样品都出现了 3 组氧化还原峰. 处在 4.7 V 附近的 2 对峰分别对应 Ni²⁺/Ni³⁺ 和 Ni³⁺/Ni⁴⁺ 的氧化还原反应, 而在 4.0 V 左右的峰对应于 Mn³⁺/Mn⁴⁺ 的氧化还原反应^[22]. 相对而言, LiNi_{0.49}Mn_{1.49}Y_{0.02}O₄ 的不可逆电位比试样 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 要小, 表明掺杂改善了材料充放电过程的可逆性. 这是由于充放电过程

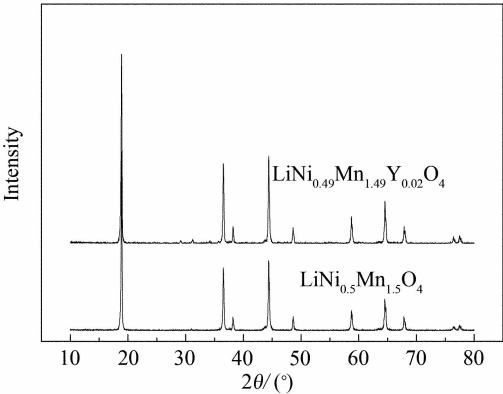


图 1 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 和 LiNi_{0.49}Mn_{1.49}Y_{0.02}O₄ 的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ and LiNi_{0.49}Mn_{1.49}Y_{0.02}O₄

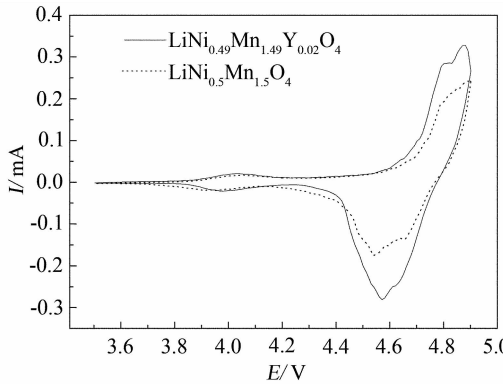


图 2 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 和 LiNi_{0.49}Mn_{1.49}Y_{0.02}O₄ 的循环伏安曲线 (扫速: 0.1 mV · s⁻¹)

Fig. 2 Cyclic voltammograms of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ and LiNi_{0.49}Mn_{1.49}Y_{0.02}O₄ (scan rate: 0.1 mV · s⁻¹)

中, Y³⁺ 掺杂的材料使锂离子的脱嵌更迅速, 因而改善了锂的嵌入脱出行为^[19-22].

2.3 充放电循环测试

图 3 给出上述 2 种材料在不同倍率下的首次放电曲线. 在 0.1C 时, LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 首次放电比容量为 135.6 mAh · g⁻¹, LiNi_{0.49}Mn_{1.49}Y_{0.02}O₄ 为 131.3 mAh · g⁻¹, 即掺杂 Y 以后, 放电比容量下降了 4.3 mAh · g⁻¹. 原因可能是其结构中 Y 取代了部分 Ni, 由于 Ni²⁺ 量的减少而导致充放电过程中由 Ni²⁺/Ni⁴⁺ 氧化还原过程产生的电量减少, 从而引起掺杂后比容量的下降. 另外, 在掺杂 Y 的材料中还会形成少量的 Y₂O₃ 杂质, 造成电池的活性物质含量减少、比容量下降^[21]. 随着充放电倍率的增加, LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 的首次放电比容量显著减小, 从 135.6 mAh · g⁻¹ (0.1C) 降至 102.6 mAh · g⁻¹

(1C),但 $\text{LiNi}_{0.49}\text{Mn}_{1.49}\text{Y}_{0.02}\text{O}_4$ 却变化较小,1C 时,仍有 $114.9\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. 说明 Y^{3+} 的掺杂能有效提高 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的倍率性能. 这可能是由于 Y^{3+} 的掺杂提高了材料的电导率和 Li^{+} 的迁移速率^[19-21].

2 种试样都在 4.7 V 处出现 2 个平台,4 V 处有 1 个平台,这与 CV 曲线测试结果一致. 其中,4 V 区域(3.5~4.3 V)比容量是充放电过程材料中 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的氧化还原反应贡献的. 此处暂将放电比容量划分成 4 V 和 5 V 两个区域,并以 4 V 区域比容量所占比例来说明材料中 Mn 的溶解情况和放电容量的变化情况^[17,23-24],其中 4 V 和 5 V 区域分别指从 4.3~3.5 V 和 4.9~4.3 V 放电区间. 表 1 列出不同倍率下 2 种材料 4 V 区域时比容量及其百分比. 可以看出, $\text{LiNi}_{0.49}\text{Mn}_{1.49}\text{Y}_{0.02}\text{O}_4$ 在 4 V 区域放电比容量比例比 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的小;并且随倍率的增加变化很小,说明掺杂 Y^{3+} 有助于结构的稳定,减少了电极材料中 Mn 的溶解.

图 4 是试样 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和 $\text{LiNi}_{0.49}\text{Mn}_{1.49}\text{Y}_{0.02}\text{O}_4$ 在 0.2C 和 1C 时的循环性能曲线. 可见,在小电流充放电(0.2C)下,2 种样品的循环性能差别不大,经 20 周循环后比容量基本都不衰减;而在大电流充放电状态(1C)下, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的循环性能比较差,容量衰减严重. 但掺杂 Y^{3+} 的 $\text{LiNi}_{0.49}\text{Mn}_{1.49}\text{Y}_{0.02}\text{O}_4$,在 1C 倍率 100 次循环后,放电比容量仍有 $113\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,容量保持率为 98.3%,表现

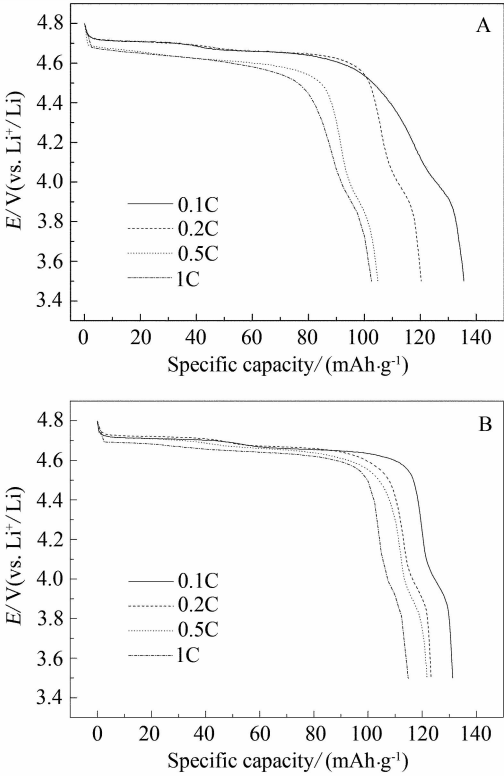


图 3 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (A) 和 $\text{LiNi}_{0.49}\text{Mn}_{1.49}\text{Y}_{0.02}\text{O}_4$ (B) 不同倍率下的首次放电曲线

Fig. 3 Initial discharge curves of the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (A) and $\text{LiNi}_{0.49}\text{Mn}_{1.49}\text{Y}_{0.02}\text{O}_4$ (B) at different rates

出很好的循环性能和稳定性. 这可能是由于 Y_2O_3 的吉布斯自由能($\Delta_f G_{\text{Y}_2\text{O}_3}^\theta = -1581\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)比 NiO 、 MnO_2 、 Mn_2O_3 ($\Delta_f G_{\text{NiO}}^\theta = -211.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、

表 1 不同倍率下 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和 $\text{LiNi}_{0.49}\text{Mn}_{1.49}\text{Y}_{0.02}\text{O}_4$ 的 4 V 区域(3.5~4.3 V)放电比容量

Tab. 1 The discharge capacities of the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and $\text{LiNi}_{0.49}\text{Mn}_{1.49}\text{Y}_{0.02}\text{O}_4$ in 4 V region (3.5~4.3 V) at different rates

Sample	Rate	Discharge capacity/		Percentage
		$\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	4 V region (3.5~4.3 V)/ $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$	(3.5~4.3 V)/%
$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	0.1C	135.6	21.6	15.93
	0.2C	120.3	14.6	12.14
	0.5C	108.0	12.4	11.48
	1C	102.6	17.4	16.96
$\text{LiNi}_{0.49}\text{Mn}_{1.49}\text{Y}_{0.02}\text{O}_4$	0.1C	131.3	11.4	8.68
	0.2C	123.3	11.0	8.92
	0.5C	121.8	11.8	9.69
	1C	114.9	11.4	9.92

$\Delta_f G_{\text{Mn}_2\text{O}_3}^\theta = -880 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $\Delta_f G_{\text{MnO}_2}^\theta = -465 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 更小, Y—O 键结合能力比 Ni—O 和 Mn—O 键更强^[19], 使得样品中 Y 取代部分 Ni 和 Mn 后, 其尖晶石结构更加稳定, 从而有很好的倍率和循环性能. 早前有报道, Y 的掺杂, 能有效提高 LiMn₂O₄ 的倍率性能和循环性能^[19-20].

2.4 电化学阻抗测试

图 5 是 2 种试样在充放电测试前和在 0.5C 下充放电 40 次循环后的交流阻抗测试图谱. 图中, 高频区半圆直径反映电极和电解液界面转移阻抗 (界面电阻 R_{ct}), 低频区斜线表示锂离子扩散至晶格的阻抗 (Warburg 阻抗). 可以看出, 充放电前后, 掺杂 Y 的 LiNi_{0.49}Mn_{1.49}Y_{0.02}O₄ 界面阻抗都比未掺杂材料要小, 并且充放电前后界面阻抗的变化也比后者小很多. 说明材料掺杂 Y 后, 能有效减小尖晶石正极材料的界面阻抗, 并且抑制充放电循环过程中界面阻抗的增加, 从而有很好的倍率和循环性能^[19,21].

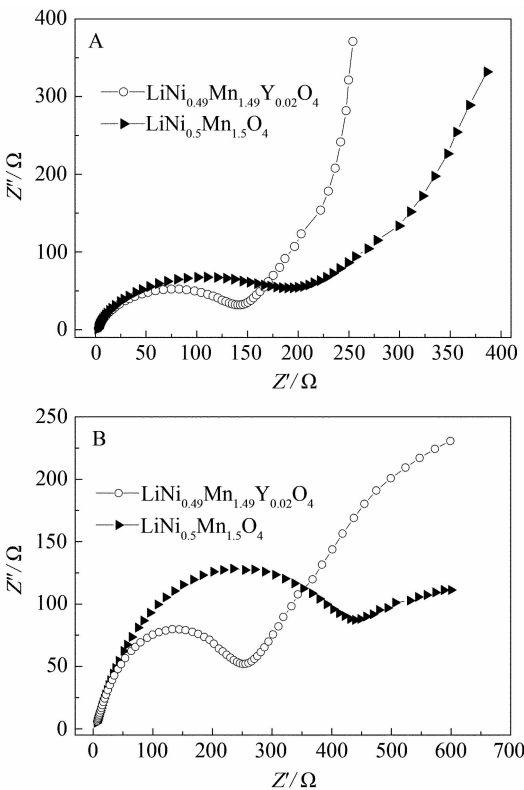


图 5 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 和 LiNi_{0.49}Mn_{1.49}Y_{0.02}O₄ 充放电之前(A)和 0.5C 循环 40 次后(B)的交流阻抗测试图谱

Fig. 5 Impedance spectra of the LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ and LiNi_{0.49}Mn_{1.49}Y_{0.02}O₄ before charge/discharge (A) and after charge/discharge for 40 cycles at 0.5C (B)

3 结 论

由柠檬酸辅助溶胶-凝胶法合成的 Y³⁺ 掺杂尖晶石型 LiNi_{0.49}Mn_{1.49}Y_{0.02}O₄ 作为锂离子电池正极材料, 能有效减少高电压正极材料充放电前后的界面阻抗, 抑制循环过程中界面阻抗的增加, 提升材料的倍率和循环稳定性. 在电压 3.5 ~ 4.9 V 区间内, 0.2C 倍率下, 该材料首次放电比容量 123.3 mAh · g⁻¹, 20 次循环基本不衰减; 1C 时, 首次放电比容量 114.9 mAh · g⁻¹, 经 100 次循环后仍可达 113 mAh · g⁻¹, 容量保持率达 98.3%.

参考文献(References):

[1] Li J, Daniel C, Wood D. Materials processing for lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196 (5): 2452-2460.
[2] Santhanam R, Rambabu B. Research progress in high voltage spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ material [J]. Journal of

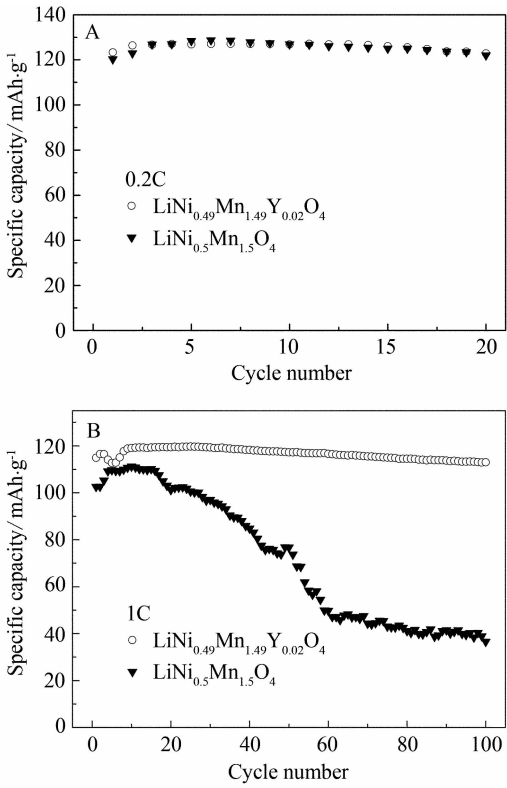


图 4 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 和 LiNi_{0.49}Mn_{1.49}Y_{0.02}O₄ 材料在 0.2C (A) 和 1C (B) 下的循环性能

Fig. 4 Cycling performances of the LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ and LiNi_{0.49}Mn_{1.49}Y_{0.02}O₄ at 0.2C (A) and 1C (B)

- Power Sources, 2010, 195(17):5442-5451.
- [3] Sigala C, Guyomard D, Verbaere A, et al. Positive electrode materials with high operating voltage for lithium batteries; $\text{LiCr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ($0 \leq y \leq 1$) [J]. Solid State Ionics, 1995, 81(3/4):167-170.
 - [4] Amine K, Tukamoto H, Yasuda H, et al. Preparation and electrochemical investigation of $\text{LiMn}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_4$ (Me: Ni, Fe, and $x=0.5, 1$) cathode materials for secondary lithium batteries [J]. Journal of Power Sources, 1997, 68(2):604-608.
 - [5] Kawai H, Nagata M, Kageyama H, et al. 5 V lithium cathodes based on spinel solid solutions $\text{Li}_2\text{Co}_{1+x}\text{Mn}_{3-x}\text{O}_8$: $-1 \leq x \leq 1$ [J]. Electrochimica Acta, 1999, 45(1/2):315-327.
 - [6] Ein-Eli Y, Howard W F, Liu 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.
 - [7] Shigemura H, Sakaebe H, Kobayashi H, et al. Structure and electrochemical properties of $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) spinel as 5 V electrode material for lithium batteries [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2001, 148(7):A730-A736.
 - [8] Zhong Q, Bonakdarpour A, Dahn J R, et al. Synthesis and electrochemistry of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(1):205-213.
 - [9] Ohzuku T, Takeda S, Iwanaga M. Solid-state redox potentials for $\text{Li}[\text{Me}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ (Me: 3d-transition metal) having spinel-framework structures; A series of 5 volt materials for advanced lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 1999, 81-82:90-94.
 - [10] Kanamura K, Hoshikawa W, Umegaki T. Electrochemical characteristics of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathodes with Ti or Al current collectors [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2002, 149(3):A339-A345.
 - [11] Sun Y K, Hong K J, Prakash J, et al. Electrochemical performance of nano-sized ZnO-coated $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel as 5 V materials at elevated temperatures [J]. Electrochemistry Communications, 2002, 4(4):344-348.
 - [12] 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 5 V $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -based positive electrode [J]. Journal of Power Sources, 2008, 185(1):501-511.
 - [13] Ito A, Li D, Lee Y, et al. Influence of Co substitution for Ni and Mn on the structural and electrochemical characteristics of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ [J]. Journal of Power Sources, 2008, 185(2):1429-1433.
 - [14] Oh S H, Chung K Y, Jeon S H, et al. Structural and electrochemical investigations on the $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5-y}\text{M}_{x+y}\text{O}_4$ (M = Cr, Al, Zr) compound for 5 V cathode material [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 469(1/2):244-250.
 - [15] Zhong G B, Wang Y Y, Zhang Z C, et al. Effects of Al substitution for Ni and Mn on the electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ [J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(18):6554-6561.
 - [16] Mohamed A, Manuel J A, Ismael S, et al. $\text{LiCr}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$ spinels exhibiting huge rate capability at 25 and 55 °C: Analysis of the effect of the particle size [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(23):10222-10227.
 - [17] Jun L, Manthiram A. Understanding the improved electrochemical performances of Fe-substituted 5 V spinel cathode $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(33):15073-15079.
 - [18] Rao G S, Chowdari B V R, Lindner H J. Yttrium-doped $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co})\text{O}_2$: An improved cathode for Li-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2001, 97-98(S1):313-315.
 - [19] Xu C Q, Tian Y W, Zhai Y C, et al. Influence of Y^{3+} doping on structure and electrochemical property of the LiMn_2O_4 [J]. Materials Chemistry and Physics, 2006, 98(2/3):532-538.
 - [20] Feng C Q, Tang H, Zhang K L, et al. Synthesis and electrochemical characterization of nonstoichiometry spinel phase ($\text{Li}_x\text{Mn}_{1.93}\text{Y}_{0.02}\text{O}_4$) for lithium ion battery applications [J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 80(3):573-576.
 - [21] Wang M, Cheng Y B, Wu F, et al. Characterization of yttrium substituted $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ cathode material for lithium secondary cells [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(28):8815-8820.
 - [22] Kim J H, Myung S T, Y K Sun, 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: $Fd\bar{3}m$ and $P4_32$ [J]. Chemistry of Materials, 2004, 16(5):906-914.
 - [23] Hwang B J, Wu Y W, Venkateswarlu M, et al. Influence of synthesis conditions on electrochemical properties of high-voltage $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel cathode material [J]. Journal of Power Sources, 2009, 193(2):828-833.

[24] Arunkumar T A, Manthiram A. Influence of chromium doping on the electrochemical performance of the 5 V spinel cathode LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ [J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50(28): 5568-5572.

Synthesis and Electrochemical Properties of Yttrium-Doped

LiNi_{0.49}Mn_{1.49}Y_{0.02}O₄

ZHANG Xian-wen, ZHANG Zheng-xi^{*}, YANG Li^{*}, FANG Shao-hua, QU Long

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: The LiNi_{0.49}Mn_{1.49}Y_{0.02}O₄ cathode material was synthesized using the citric acid-assisted sol-gel method by partial substitutions of Ni and Mn with Y in the LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ material. The influences of Y doping on the structure and electrochemical properties were investigated by means of X-ray diffraction, cyclic voltammetry, galvanostatic charge/discharge tests and AC impedance spectroscopy. The results showed that the introduction of Y into the LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ greatly improved the cycle performance and rate capability. When the charge and discharge current was 1 C in the potential range from 3.5 to 4.9 V, the LiNi_{0.49}Mn_{1.49}Y_{0.02}O₄ electrode delivered the initial discharge capacity of 114.9 and 113.0 mAh · g⁻¹ after 100 cycles with the capacity retention was 98.3%. AC impedance data indicated that the LiNi_{0.49}Mn_{1.49}Y_{0.02}O₄ electrode had the lower impedance value during cycling, and Y doping effectively stabilized the crystal structure.

Key words: lithium-ion battery; LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄; Y doping